



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO GEOLOGIA AMBIENTAL HIDROGEOLOGIA E  
RECURSOS HIDRICOS**

***MARIA IRAILDES ALMEIDA SILVA MATIAS***

***TRANSFERÊNCIA DE COBRE E ZINCO PARA CITROS EM SOLOS DO GRUPO  
BARREIRAS***

**SALVADOR - BAHIA  
2011**

MARIA IRAILDES ALMEIDA SILVA MATIAS

***TRANSFERÊNCIA DE COBRE E ZINCO PARA CITROS EM SOLOS DO GRUPO  
BARREIRAS***

Tese apresentada ao Programa de Pós -  
Graduação em Geologia, do Instituto de  
Geociências, da Universidade Federal da Bahia,  
como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Doutor em Geologia.**

Orientador: Prof. Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas

Co- Orientador: Prof. Dr. Jorge Antonio Gonzaga

SALVADOR – BAHIA

2011

---

M433 Matias, Maria Iraildes Almeida Silva  
Transferência de cobre e zinco para citros em solos do Grupo  
Barreiras / Maria Iraildes Almeida Silva Matias. - Salvador, 2011.  
116f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas.  
Tese (doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Geologia, Universidade  
Federal da Bahia, Instituto de Geociências, 2011.

1. Solo – Tabuleiros Costeiros (BA). 2. Química do solo. 3. Metais  
pesados. 4. Cobre. 5. Zinco. 6. Citros. 7. Formação Barreira. I. Vilas Boas,  
Geraldo da Silva. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de  
Geociências. III. Título.

CDU: 631.41(813.8)

---

Elaborada pela Biblioteca do Instituto de Geociências da UFBA.

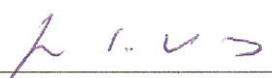
**Maria Iraíldes Almeida Silva Matias**  
Eng. Agrônoma (Universidade federal da Bahia - 1999)

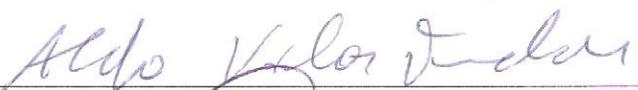
**“Transferência de Cobre e zinco para Citros em Solos do grupo Barreiras”**

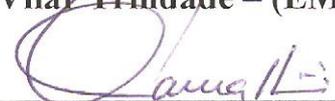
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor na Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia, na área de concentração: Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos.

APROVADA EM: 29/08/2011

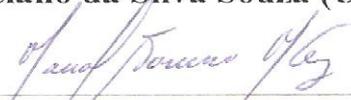
**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Geraldo da Silva Vilas- Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Aldo Vilar Trindade – (EMBRAPA)

  
\_\_\_\_\_  
Dr. José Jorge Souza de Carvalho (F.V Cairu/BA)

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Luciano da Silva Souza (UFRB)

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz (IGEO/UFBA)

*Aos meus pais Henrique (in memoriam)  
e Inês mãe amorosa*

*A meu esposo Marcus e a meus filhos  
Marcus, Larissa e Luiza, por estarem  
sempre ao meu lado, com muito amor*

*Dedico*

## **Agradecimentos**

A “Deus”, sem o qual nada é possível, por estar comigo em todos os momentos sempre.

Ao professor Dr. Geraldo da Silva Vilas Boas pela orientação e confiança em mim depositadas

A coordenação do Curso de Pós-graduação em Geologia da UFBA pela oportunidade

Ao Professor Dr. Jorge Gonzaga Santos pela co-orientação do trabalho e uso do laboratório de metais traços (UFRB)

Ao professor Dr. Sergio Roberto Carvalho pelo incentivo na participação do curso

Aos membros da banca examinadora professores Aldo Vilar (Embrapa), Jorge Carvalho (Ceppev), Luciano Sousa (UFRB) e Manoel Jerônimo (UFBA) pelas valiosas sugestões

Ao Pesquisador Dr. Orlando Passos por tão gentilmente ter cedido mudas de citros .

Aos professores Andre Azevedo (UFRB) e Raildo Mota (UESC), pela colaboração e apoio quando solicitados.

A prof<sup>a</sup> Gisele Rocha e a Neto (estudante de pós-graduação) do Instituto de Química da UFBA pela colaboração

Aos amigos Messias, Maria (Liu), Nívea, estudantes de graduação da UFRB, pela valiosa ajuda nos trabalhos.

A Nafes, laboratório de solos da Embrapa, Ailton da física do solo da UFRB e Daniel e Jefferson (alunos da pós-graduação da UFRB), pelo apoio dispensado

A Nilton e Gil (*in memorian*) funcionários da Pós em Geologia pelo apoio

Aos meus sogros Nilza e Carlos pelo apoio e incentivo tão oportuno

A meus irmãos (Isidória e Osvaldo), e familiares por estarem presentes

A Capes pela concessão da bolsa de estudos sem a qual tudo seria mais difícil

A EBDA, (Conceição do Almeida) pela gentileza de ceder as áreas para pesquisa

Ao CNPq pelo apoio com o projeto

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão desse trabalho.

MATIAS, Maria Iraildes Almeida Silva. **Transferência de cobre e zinco para citros em solos do Grupo Barreiras**. Tese (Doutorado em Geologia). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

## RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar a transferência de Cobre e Zinco para citros (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) em solos do Grupo Barreiras. Os objetivos específicos foram: 1. Estudar em condição de campo, os efeitos residuais do uso de calagem na disponibilidade de Cu e Zn para citros em dois solos do Grupo Barreiras (Latosolo Amarelo e Argissolo Amarelo); 2. Avaliar, em casa de vegetação, o fator de transferência de Cu e Zn para a cultura do citros, e 3. Estudar a influência de ácidos orgânicos da rizosfera na disponibilidade de Cu e Zn em mudas de laranja 'Pera'. Foram feitas análises químicas de fertilidade do solo e de metais pesados (Cu e Zn) no solo e na planta e identificados ácidos orgânicos exsudados na rizosfera de citros em diferentes níveis de Cu e Zn no solo. De acordo com os resultados, observou-se efeito residual da aplicação do calcário na superfície do solo nas duas áreas de citros, devido ao elevado valor de pH, cálcio, CTC solo, e do baixo teor de alumínio trocável e Al + H do solo em relação à testemunha nos primeiros 0,20m de profundidade, três anos após a aplicação da calagem. O uso da calagem influenciou na redução dos teores de cobre para ambos os solos, em especial quando a saturação por bases (V%) foi elevada para 75%, afetando ainda na redução dos teores desse elemento nas folhas das laranjeiras. No experimento em vasos, com mudas cítricas, detectou-se na rizosfera de laranja 'Pera', os ácidos butírico, pirúvico e succínico e no solo de mata, os ácidos propiônico e oxálico. A quantidade e qualidade dos ácidos orgânicos nas amostras foram influenciadas pelos diferentes tratamentos, sendo que as maiores concentrações de ácidos succínico e butírico liberados na rizosfera foram observadas nos tratamentos com adição de calagem ao solo. Houve redução da taxa de transferência de Zn para parte aérea quando em condição de altas concentrações de Zn no solo, sendo que as plantas concentraram mais de 90% do Zn absorvido nas raízes. A calagem favoreceu o maior crescimento de raízes nas mudas de citros no tratamento onde foi adicionado cobre e zinco ao solo influenciando na maior absorção desses nutrientes.

**Palavras-chave:** succínico, butírico, Citros, Grupo Barreiras, metais

MATIAS, Maria Iraídes Almeida Silva. Uptake of copper and zinc by Citrus in soils from Barreiras Group. Thesis. Geosciences Institute, Federal University of Bahia, Salvador, 2011.

## ABSTRACT

This study evaluated copper and zinc uptake by citrus (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck (orange pear)) in soils from Barreiras Group. The specific objectives were: 1. To study the residual effects of liming on the availability of Cu and Zn to citrus plants growing on a yellow Oxisol and a yellow Ultisol. 2. To assess Cu and Zn bioaccumulation factor; 3. To study the influence of rhizosphere organic acids on Cu and Zn absorption by young citrus plants were grown on two soils of the Barreiras Group, with and without liming, under field condition. A greenhouse experiment was also carried out to evaluate the influence of different levels of Cu and Zn in soils on exudation of organic acids in citrus rhizosphere and to determine Cu and Zn transfer factor. Results showed residual effect of the liming on the soil surface in two areas of citrus due to the high pH, Ca concentration and CEC, raised the ZPC, and low content of Al and Al + H of the soil compared to the control in the first 0.20 m depth, three years after application of lime. Soil Cu concentration reduced with the liming in both soils, especially when the base saturation (V %) was raised to 75%, affecting even the reduction of the levels of this element in the leaves of orange trees. In the experiment in pots with citrus trees was detected in the rhizosphere of orange 'Pera', the butyric, succinic and pyruvic acids and forest soil, oxalic and propionic acids. The quantity and quality of organic acids in the samples were influenced by different treatments, with the largest concentrations of succinic and butyric acids where observed in treatments with addition of lime to the soil. There was a reduction in the transfer factor of Zn to the shoots in high concentrations of Zn in the soil. The plants concentrated more than 90% of Zn in the roots. Liming promoted the highest growth of roots of citrus in the treatment where it was added copper and zinc to the soil contribute to the higher absorption of these nutrients.

**Key words:** Pyruvic, succinic, Citrus, Barreiras Group, metals

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Corte representativo dos Tabuleiros Costeiros do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia. Modificado de Rezende (2000) .....	21
<b>Figura 2-</b> Estrutura química de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (FREITAS, 2008).....	35
<b>Figura 3-</b> Constantes de estabilidade de complexos organometálicos (MARTELL e SMITH,1995) .....	37
<b>Figura 4-</b> Efeito de doses de calcário em atributos químicos dos solos avaliado ..	56
<b>Figura 5-</b> Teor de cobre <sub>disponível</sub> mg kg <sup>-1</sup> em 4 profundidades em três tratamentos de calagem em Argissolo e Latossolo.....	61
<b>Figura 6-</b> Teores de cobre mg kg <sup>-1</sup> nas folhas de citros submetidos a diferentes níveis de calagem no solo .....	62
<b>Figura 7-</b> Teor de Zinco mg kg <sup>-1</sup> em 4 profundidades em três tratamentos de calagem em Argissolo e Latossolo .....	65
<b>Figura 8-</b> Teores de Zinco mg kg <sup>-1</sup> nas folhas de citros submetidos a diferentes níveis de calagem no solo .....	66
<b>Figura 9-</b> Peso médio frutos de laranja ‘Pera’ cultivada sobre Latossolo e Argissolo Amarelo .....	67
<b>Figura 10-</b> Componentes principais (PCA-1 e PCA-2) das análises químicas, teor de argila, profundidade e níveis de calcário aplicados ao solos estudados	69
<b>Figura 11-</b> Visão da área de mata e da trincheira aberta para análise de perfil e coleta de amostras para instalação do experimento em casa de vegetação .....	82
<b>Figura 12-</b> Disposição dos tratamentos com e sem mudas – laranja ‘Pera’.....	82
<b>Figura 13-</b> Coleta de solo rizosférico de raízes de mudas de laranja ‘Pera’.....	83
<b>Figura 14-</b> Detalhe de imagens de raízes antes e após a digitalização para avaliação do comprimento e área pelo programa GSROOTS .....	84

## LISTAS DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Composição granulométrica dos solos sob cultivo de citros .....	52
<b>Tabela 2-</b> Características químicas dos solos cultivados com citros sem aplicação de calcário .....	53
<b>Tabela 3-</b> Componentes da acidez do solo e diferentes níveis de calagem em Latossolo e Argissolo do Grupo Barreiras .....	58
<b>Tabela 4-</b> Autovalor, percentual de variância explicada e percentual acumulado da variância explicada por componente principal.....	70
<b>Tabela 5-</b> Correlação entre variáveis que compõe as componentes principais..	71
<b>Tabela 6-</b> Características químicas e físicas da amostra de solo usada no experimento em casa de vegetação.....	85
<b>Tabela 7-</b> Características químicas do solo nos diferentes tratamentos na colheita das planta .....	86
<b>Tabela 8-</b> Ácidos orgânicos identificados na rizosfera de mudas de laranja 'Pera' ( <i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck) sob diferentes tratamentos .....	88
<b>Tabela 9-</b> Matéria seca da parte aérea (folha e tronco) e raiz e concentração de Zinco na parte aérea e raiz de Laranja 'Pera' em solo com e sem Calagem.....	92
<b>Tabela 10-</b> Matéria seca de planta e teor de cobre na parte aérea e na raiz de laranja 'Pera' em solo com e sem calagem .....	93
<b>Tabela 11-</b> Fator de transferência e fator de bioacumulação de cobre e zinco....	94
<b>Tabela 12-</b> Coeficiente de correlação de Pearson para cobre no solo, fator de transferência de cobre (FT) e fator de bioacumulação de cobre (FB)	95
<b>Tabela 13-</b> Coeficiente de correlação de Pearson para ácido succinico, pirúvico e butirico e relações de Cu e Zn na planta em tratamentos com calagem.....	96
<b>Tabela 14-</b> Distribuição da densidade de comprimento de raízes entre as classes se diâmetro nos tratamento.....	97

## SUMÁRIO

<b>1. CAPÍTULO I</b> .....	13
1. 1 INTRODUÇÃO.....	14
1. 2 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	19
1.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
1. 3. 1 <b>Os Tabuleiros Costeiros</b> .....	20
1. 3. 2 <b>O solo e suas funções</b> .....	22
1. 3. 2. 1 <b>Os solos dos Tabuleiros Costeiros</b> .....	22
1. 3. 3 <b>Cobre e zinco no solo e nas plantas</b> .....	24
1. 3. 3. 1 <b>Cobre</b> .....	26
1. 3. 3. 2 <b>Zinco</b> .....	28
1. 3. 4 <b>Disponibilidade e absorção de cobre e zinco pelas plantas</b> .....	30
1. 3. 4. 1 <b>Absorção de cobre pelas plantas</b> .....	31
1.3. 4. 2 <b>Absorção de zinco pelas plantas</b> .....	32
1. 3. 5 <b>Rizosfera</b> .....	32
1. 3. 6 <b>Reações e efeitos dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) na química dos metais no solo</b> .....	36
1. 3. 7 <b>A importância da calagem em solos ácidos</b> .....	38
1. 3. 8 <b>Citros</b> . .....	39
<b>2. CAPÍTULO II</b> .....	42
INFLUÊNCIA DA CALAGEM NA FERTILIDADE DO SOLO E NA DISPONIBILIDADE DE COBRE E ZINCO PARA CITROS EM DOIS SOLOS DO GRUPO BARREIRAS	
2.1 INTRODUÇÃO.....	45
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	47
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
2.4 CONCLUSÕES.....	72
<b>3. CAPÍTULO III</b> .....	73
ÁCIDOS ORGÂNICOS DA RIZOSFERA E TRANSFERÊNCIA DE COBRE E ZINCO EM CITROS	
3.1 INTRODUÇÃO.....	76
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	78
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
3.4 CONCLUSÕES .....	98

<b>4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>99</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>101</b>

## **1. CAPITULO I**

---

## 1.1 INTRODUÇÃO

A unidade de paisagem dos Tabuleiros Costeiros, no litoral do Nordeste do Brasil, é um dos domínios ambientais mais largamente utilizados para exploração agrícola, devido ao seu grande potencial para a produção de alimentos, principalmente fruteiras (SOUZA et al., 2008). Sua importância estratégica é evidente, pois, apesar de ocupar apenas 14% da área de sete estados do Nordeste, concentra mais de 45% da população dos mesmos (SOBRAL et al., 2002).

Esses Tabuleiros são extensos platôs formados sobre os sedimentos detríticos do Grupo Barreiras (NUNES, 2005).

Os Latossolos e Argissolos Amarelos são predominantes nesta região e caracterizam-se pela baixa disponibilidade de nutrientes (CORREA et al., 2008), alta saturação de alumínio, baixo teor de matéria orgânica (FONSECA et al., 2007) e elevado grau de intemperismo. Possuem naturalmente uma camada adensada (camada coesa), distribuída na transição entre os horizontes A e B normalmente presentes na profundidade de 0,30 a 0,70m (RIBEIRO, 2001).

O uso agrícola desses solos causa mudança na morfologia dos horizontes superficiais (A e AB) com o desenvolvimento de um horizonte Ap, que pode apresentar sensível perda de estrutura (SILVA et al., 1998).

As culturas cultivadas nesses solos geralmente apresentam um vigor vegetativo baixo e produtividade inferior às verificadas em outras unidades da paisagem, sugerindo uma relação solo-planta fortemente influenciada pela baixa disponibilidade de nutrientes, acidez elevada e pela estrutura peculiar dos horizontes coesos.

Considerando-se a expressão geográfica dos solos coesos dos Tabuleiros Costeiros e sua importância socioeconômica (é a base de sustentação agrícola dos estados e capitais da costa oriental do Brasil), deve-se dispensar a devida atenção ao seu uso, manejo e conservação (REZENDE, 2000).

Na última década, o estabelecimento de pomares de laranja em Latossolos do Cerrado promoveu a retomada de estudos da calagem, dada a exigência dos citros por Ca e Mg (FIDALSKI e TORMENA, 2005).

A calagem em solos ácidos é, muito provavelmente, a prática agrícola com maior potencial para alterar a composição do complexo de troca e da fase líquida, devido

ao rápido equilíbrio entre as fases. Assim, a calagem afeta a dinâmica de íons dissolvidos (ZAMBROSI et al., 2007).

A utilização de calcário na citricultura brasileira deve-se à restrição química dos solos ácidos com a presença de  $Al^{3+}$  e baixa disponibilidade de Ca e Mg para as plantas cítricas. As laranjeiras caracterizam-se pela maior absorção de Ca do que N (MATTOS JR et al., 2003), sendo consideradas plantas calcífelas, com produção de frutos dependentes dos teores foliares de Ca (FIDALSKI e STENZEL, 2006), motivo pelo qual, antes do plantio das mudas de laranjeiras, é recomendado o uso de calcário incorporado no momento do preparo do solo, de forma a garantir o crescimento radicular e a nutrição adequada das plantas (QUAGGIO et al., 2005).

Para Marques et al. (2002), o incremento no uso de variedades de plantas de alta produtividade e calagem pesada, necessária para superar a toxicidade do Al e suprimento de Ca e Mg, pode induzir deficiências de elementos-traço em culturas.

De acordo com Madrid e Diaz-Barrientos (1992), em ambientes ácidos, a calagem promove a imobilização dos metais por adsorção e precipitação de íons, além de efeitos indiretos como sua ação sobre a matéria orgânica do solo, propiciando a complexação destes.

Dessa forma, nas últimas décadas, os micronutrientes passaram a despertar maior interesse dos técnicos e dos agricultores brasileiros. Paralelamente, surgiram estudos, em maior volume, sobre deficiência e toxidez causadas por esses nutrientes em diferentes culturas. De modo geral, essas deficiências estão associadas à calagem excessiva e ao conseqüente elevado valor do pH do solo e, em alguns casos, à pobreza do material de origem dos solos (ABREU et al., 2007).

No Brasil, é farta a literatura que comenta sobre a carência natural de Cu e Zn nos solos (ABREU et al., 2001). Além disso, o mau uso de práticas agrícolas pode levar à indisponibilidade de micronutrientes que, naturalmente, são bem disponíveis em solos brasileiros, como é o caso do Fe e Mn (PÉREZ et al., 2006).

Cobre e zinco, além de serem metais pesados, atendem aos critérios de essencialidade para plantas e microorganismos, sendo classificados como micronutrientes. Em grandes concentrações podem proporcionar efeitos tóxicos ao tecido vegetal e causar deficiências de outros nutrientes essenciais através de interações antagônicas.

Em regiões muito antropizadas, o uso contínuo de agroquímicos à base de cobre pode elevar o teor do elemento no solo. Severo et al. (1999) encontraram contaminação de Cu em sedimentos e águas resultante da aplicação de fungicidas em plantações de cacau (*Theobroma cacao*) no sul da Bahia.

A atividade de um metal particular é determinada pelo seu equilíbrio entre as frações argila, matéria orgânica, óxidos hidróxidos de Fe, Al e Mn e quelantes solúveis (KING, 1996).

De acordo com McBride (1994) embora os teores totais de elementos-traço nativos em solo sejam reflexo do grau de intemperismo e intensidade da lixiviação, e da composição química do material de origem, a sua determinação não é normalmente de grande utilidade quando se precisa entender a ciclagem e a biodisponibilidade desses elementos.

Plantas e microrganismos podem provocar, direta e, ou indiretamente, alterações físicas, químicas e biológicas na rizosfera devido à exsudação das raízes e à intensa atividade microbiana (ALI et al., 2000). A concentração de compostos orgânicos, como ácidos orgânicos, nessa região tende a ser diferenciada em relação ao solo como um todo. Esses compostos orgânicos estão diretamente relacionados com os processos de acidificação, complexação, precipitação e oxirredução que ocorrem na rizosfera, influenciando a solubilidade e a absorção de íons pelas plantas.

De acordo com Alloway (1995), os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) liberados pelas raízes, como oxálico, láctico, succínico, entre outros, são efetivos na solubilização de metais ligados a frações minerais pouco solúveis do solo, por formarem complexos estáveis com os íons metálicos.

Segundo Zaharieva e Römheld (2000), as raízes podem exsudar moléculas capazes de quelatar o metal na rizosfera solubilizando o metal imobilizado no solo. Segundo esses autores, as raízes podem também solubilizar o metal por acidificação da rizosfera, liberando cátions metálicos para a solução do solo

De acordo com Amaral et al. (2004), a manutenção dos resíduos da parte aérea das espécies utilizadas como cobertura na superfície do solo, além de proporcionar aumentos da concentração de diferentes ácidos orgânicos na camada superficial, pode beneficiar a ação da calagem nesse sistema, pela liberação desses ácidos durante a sua decomposição.

Para Pearson (1996), estes compostos possuem radicais funcionais que os tornam capazes de formar complexos orgânicos com alumínio, cálcio e magnésio.

Dessa forma, além de neutralizarem o alumínio tóxico, esses compostos podem aumentar a mobilidade, no perfil do solo, dos produtos originados da dissolução do calcário aplicado na superfície.

O fator de bioacumulação, ou seja, a concentração do metal na planta relativa à concentração do metal no solo (ROBINSON et al., 1998), tem se mostrado conveniente para quantificar as diferenças relativas de biodisponibilidade de metais para as plantas.

O melhor conhecimento do comportamento de metais pesados em solos intemperizados, principalmente com relação à sua adsorção, e a identificação dos fatores que mais influenciam na sua mobilidade e biodisponibilidade irão oferecer subsídios para a previsão de fitotoxicidade e de possível contaminação ambiental.

O entendimento da química da rizosfera é essencial para determinar a mobilidade e disponibilidade de metais na interface solo-raiz. Existe pouca informação do efeito de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na disponibilidade de metais traços como medida de absorção pelas plantas.

Considerando que as deficiências de Cu e Zn situam-se dentre as mais importantes para as culturas em solos muito intemperizados, como os Latossolos e Argissolos Amarelos do Grupo Barreiras, e que o manejo que tem sido dado a esses solos, como a calagem, pode ter efeito contrário na disponibilização desses nutrientes, fica clara a importância de estudos utilizando-se de mecanismos que promovam uma maior disponibilidade desses nutrientes como, por exemplo, o estudo de ácidos orgânicos da rizosfera.

Dessa forma, levantou-se a seguinte hipótese: A calagem e os ácidos orgânicos de baixo peso molecular liberados na rizosfera de laranja 'Pera' (*Citrus sinensis* (L.) Osberck) influenciam na fitodisponibilidade de Cu e Zn.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo geral estudar a transferência de cobre e zinco no sistema solo-planta e a influência da calagem e dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) da rizosfera de laranja 'Pera' (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) na disponibilidade desses nutrientes.

E como objetivos específicos:

- a) Analisar os efeitos residuais da calagem na fertilidade do solo e na disponibilidade de Cu e Zn no cultivo de citros.
- b) Determinar o fator de transferência de Cu e Zn do solo para o citros (laranja 'Pera').
- c) Identificar ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) presentes na rizosfera de mudas de citros
- d) Relacionar os teores fitodisponíveis de Cu e Zn com a quantidade e qualidade de ácidos orgânicos (AOBPM) da rizosfera de citros.

## 1.2 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

As amostras para o estudo foram coletadas em áreas da Fazenda Experimental da Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA) em Conceição do Almeida-BA, Recôncavo Sul, situado na latitude 12°46'46''S e longitude 39°10'12''W, com altitude de 216 m. Uma área de reserva de Mata Atlântica (área protegida) utilizada para coleta de amostras controle; e duas outras áreas de cultivo de laranja 'Pera' (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), com três anos de idade.

### **CLIMA**

O clima da região, segundo a classificação de Thornthwaite, corresponde ao tipo C1, seco e subúmido com pluviosidade média anual de 1117 mm e umidade relativa de 80%. A temperatura média anual é de 24,2 ° C (dentro da faixa considerada ótima para a maioria das espécies) e o balanço hídrico apresenta uma evapotranspiração potencial de 1328 mm anuais, sendo que ocorre excedência hídrica apenas durante três meses: junho, julho e agosto (ALMEIDA, 1999).

### **GEOLOGIA**

A geologia da área é dominada por sedimentos terrígenos pertencentes ao Grupo Barreiras, de idade terciária. Esses sedimentos são constituídos predominantemente de areias com quantidades subordinadas de sedimentos cascalhosos, intercalados a argilas de cores variegadas (VILAS BOAS et al., 2001). Os arenitos são de granulação média a grossa, constituídos de grãos subangulares e subarredondados, de cores variadas, predominando amarelo, creme e, por vezes, avermelhado, com presença de óxidos de ferro (RIBEIRO, 1991).

### **SOLO**

Os solos da área são classificados como LATOSSOLOS AMARELOS e ARGISSOLOS AMARELOS (EMBRAPA, 2006) desenvolvidos sobre os sedimentos Barreiras. Apresentam baixa capacidade de troca catiônica (CTC), baixa saturação por bases (valor  $V < 50\%$ ), acidez elevada e baixo teor de matéria orgânica.

## 1.3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1.3.1 Os Tabuleiros Costeiros

Os Tabuleiros Costeiros são formações terciárias com características geopedoclimáticas bem definidas, que se estendem pela região costeira brasileira do Amapá ao Rio de Janeiro, caracterizadas por uma planície de 30 a 200 m de altitude, limitada por morros do cristalino na parte ocidental e pela baixada litorânea na parte oriental (JACOMINE, 1996) (Fig.1). Nesse ecossistema, as áreas remanescentes de floresta natural representavam apenas 18,6 % de sua área total (SOUZA et al., 2002).

Os Tabuleiros Costeiros apresentam uma feição característica que é de uma topografia tabular dissecada por vales profundos de encostas com forte declividade. Os processos de nivelamento que ocorreram no fim da era cenozóica resultaram, em parte, da redução de rochas cristalinas pela ação do intemperismo e erosão, e em parte, pela acumulação de produtos clásticos de erosão, ambos no mesmo nível topográfico (REZENDE, 2000).

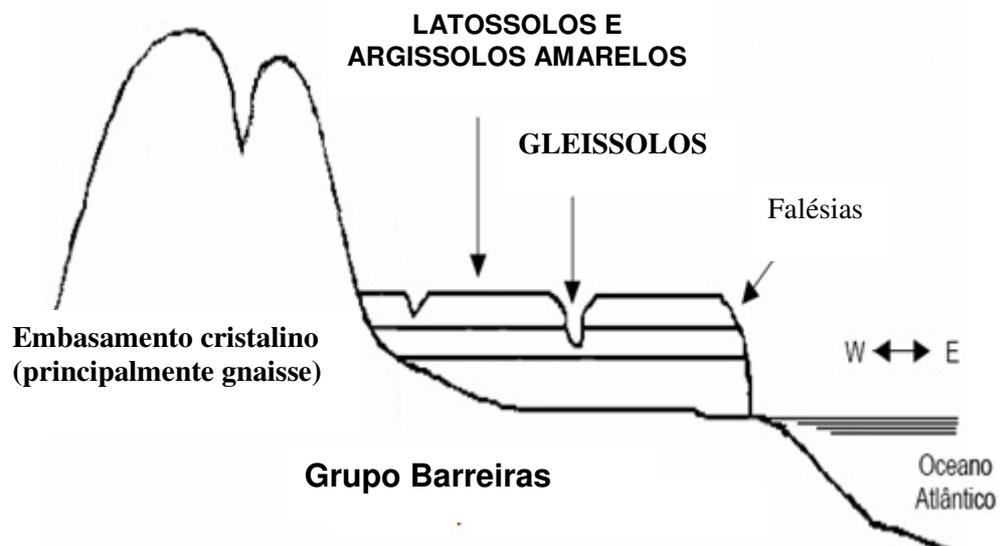
O Grupo Barreiras, datado do Mioceno inferior/médio ao Plioceno (SUGÜIO e NOGUEIRA, 1999; ARAI, 2006), é constituído de depósitos sedimentares de origem predominantemente continental (LIMA, 2002), especialmente no litoral do Nordeste do Brasil (LIMA, 2010), no entanto, sedimentos de origem marinha, pertencentes a este grupo, também foram encontrados no litoral do Pará (ROSSETTI, 2006).

Segundo Jacomine (1996), as áreas provenientes de Sedimentos Barreiras ou similares podem atingir a extensão de 200.000 km<sup>2</sup>, em todo País, sendo consideradas em todo o Mundo, a maior ocorrência de formações de sedimentos do Terciário dentro de um único País ou mesmo dentro de um continente (NASCIMENTO, 2001).

Os Tabuleiros Costeiros do Nordeste são de grande importância no cenário econômico regional, pois além de gerarem emprego e renda para a grande massa da população, contribuem com grande parte do valor gerado pelas atividades agropecuárias na região (CUENCA, 2001)

A fruticultura é uma das atividades mais significativas do agronegócio desse ecossistema. Um dos fatores que têm contribuído para a expansão da fruticultura é a predominância de extensas áreas de solo com relevo plano a suave ondulado, que

permitem intensificar os cultivos contribuindo, assim, para elevação da produtividade das fruteiras e manutenção da relação custo/benefício das explorações, em patamares competitivos (CINTRA et al., 2004).



**Figura 1-** Corte representativo dos Tabuleiros Costeiros do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia. Modificado de Rezende (2000)

### 1.3.2 O solo e suas funções

O solo é um sistema dinâmico e complexo que se situa na interface da hidrosfera, litosfera e atmosfera, sendo o meio onde se instalam os ecossistemas terrestres (AZEVEDO et al., 2007). Por definição seria um corpo natural da superfície terrestre, constituído de materiais minerais e orgânicos resultantes das interações dos fatores de formação (clima, organismos vivos, material de origem e relevo) através do tempo, e em parte modificado pela ação humana.

O solo é a plataforma estrutural dos ecossistemas terrestres, sendo um meio heterogêneo que engloba diferentes substâncias e colóides químicos, estruturas físicas e formas biológicas, constituindo-se num sistema complexo, dinâmico e com vida abundante. Assim, não é formado apenas por partículas físicas bem arranjadas, mas também por inúmeros microambientes, agregados e formas vivas que garantem sua capacidade de reter e purificar a água, promover a biodegradação (destoxicação) de poluentes, promover a ciclagem de elementos químicos como o C, nutrientes e metais pesados, além de restaurar e manter inúmeros papéis ecológicos dos ecossistemas (SIQUEIRA, et al., 2007).

Em condições naturais o solo encontra-se estável, apresentando cobertura vegetal nativa e equilíbrio entre as taxas de adição e perda de carbono (MARIANOWSKI, 2006). Qualquer interferência no ecossistema que causa perda de qualidade de suas propriedades resulta na degradação do solo, que se caracteriza pela redução da capacidade do solo em sustentar a vida dos organismos produtores e consumidores, assim como dos serviços ecológicos, ocasionando declínios sobre a estrutura e funcionalidade dos ecossistemas (SIQUEIRA et al., 2007).

O uso do solo para fins agrícolas rompe este equilíbrio, elevando as perdas de nutrientes e de carbono orgânico principalmente por erosão (MARIANOWSKI, 2006).

### 1.3.2.1 Os solos dos Tabuleiros Costeiros

Estudos desenvolvidos sobre solos dos Tabuleiros do Recôncavo Baiano mostram que há uma predominância de Latossolos Amarelos e Argissolos Amarelos. No entanto, há ocorrência de outros solos que podem ser considerados como evoluídos ou transformados dos Latossolos (CUNHA et al., 2003).

Nesse ambiente, a distinção entre os Argissolos e Latossolos do Grupo Barreiras nem sempre é nítida, ocorrendo, muitas vezes, solos classificados como intermediários. Uma das principais características que os distingue é o gradiente textural mais pronunciado, identificando o horizonte B textural, pois ambos apresentam horizonte B espesso, com pouca diferenciação de sub-horizontes, tendência de grau de floculação elevado em porção expressiva do horizonte B, particularmente a superior, baixa relação silte/argila, composição mineralógica semelhante e predominantemente caulínica e ausência virtual de cerosidade, mesmo com gradiente textural elevado (MOREAU et al., 2006).

Além dos Argissolos e Latossolos Amarelos, ocorrem, em pequenas áreas dos Tabuleiros Costeiros, Argissolos Acinzentados e Espodossolos, particularmente em áreas mais deprimidas (MOREAU et al., 2006).

No geral, nos ambientes de Tabuleiros Costeiros, os solos apresentam sérias limitações, tanto químicas quanto físicas, à produção agrícola (MELO FILHO et al., 2007).

Diferenças marcantes entre os graus de consistência do solo seco e úmido, principalmente em termos de incremento do grau de consistência a seco (resistência), podem ser observadas em alguns horizontes de solos da faixa dos Tabuleiros Costeiros, nas regiões Sudeste e Nordeste do Brasil (GIAROLA et al., 2001). Esse tipo de comportamento de solo foi incorporado ao Sistema Brasileiro de Classificação de Solos por meio da criação e utilização do designativo coeso (EMBRAPA, 1999).

O caráter coeso foi definido como um atributo diagnóstico do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006) para designar um estado de coesão, sem cimentação aparente, que se manifesta quando o solo está seco e desaparece ou torna-se bem menos expressivo quando o solo está úmido.

De acordo com Lima Neto et al. (2010), horizontes subsuperficiais adensados, comumente denominados de coesos, têm ocorrência significativa em solos do Nordeste do Brasil, principalmente nos Tabuleiros Costeiros Terciários do Grupo Barreiras. Esses solos ocupam extensão de mais de 64.000 km<sup>2</sup> ao longo da faixa costeira do Brasil; cerca de 82 % desses solos estão situados na região Nordeste do País (JACOMINE, 1996).

A mineralogia da fração argila desses solos de Tabuleiros desenvolvidos sobre os Sedimentos Barreiras tem mostrado que a caulinita é o mineral dominante, e a fração areia é constituída essencialmente por quartzo (REZENDE, 2000).

Em geral, os horizontes coesos apresentam consistência muito dura quando secos, dificultando a penetração de raízes e o armazenamento e distribuição de água ao longo do perfil (JACOMINE, 1996). A presença dos horizontes coesos, associada às limitações químicas, elevada acidez e à presença de Al trocável em altas percentagens, indicam que esses solos podem apresentar, sob condição natural, baixo índice de qualidade para crescimento das plantas e produção vegetal.

De acordo com Peixoto et al. (2006), a citricultura nordestina encontra-se assentada, principalmente, no ecossistema de Tabuleiros Costeiros. Nesse ecossistema, particularmente no Estado da Bahia, os pomares de citros apresentam baixa longevidade, entre 10 a 12 anos de efetiva produção, produzem baixo número de frutos por planta e não respondem às práticas usuais de adubação e controle fitossanitário (REZENDE et al., 2002).

### 1.3.3 Cobre e zinco no solo e nas plantas

O termo metal pesado é utilizado para todo elemento que tem peso específico maior que 5 g cm<sup>-3</sup> ou possui número atômico maior que 20 (MALAVOLTA et al., 2006), ou ainda refere-se aos elementos e suas formas iônicas que pertencem ao grupo de transição e não-transição da tabela periódica com densidade maior que 6 kg dm<sup>-3</sup>. Englobam-se, desta forma, metais, semimetals e até não-metais, como o Se (selênio) (ALLOWAY, 1990). Alguns dos elementos denominados metais pesados, em pequenas concentrações, são nutrientes essenciais ao desenvolvimento de plantas, e são conhecidos como micronutrientes.

A ocorrência natural de metais pesados em solos depende principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da

composição e proporção dos componentes de sua fase sólida (FADIGAS et al., 2002).

Segundo Alloway e Ayres (1997), os metais pesados ocorrem naturalmente, constituindo menos de 1% das rochas da crosta terrestre. Quanto à origem, podem ser litogênicos, quando provenientes de fontes geológicas, como resíduos de rocha, ou liberados pelo intemperismo, ou antropogênicos, quando adicionados ao solo pela atividade humana como mineração e aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes (CAMARGO et al., 2001).

Normalmente os metais pesados são encontrados em concentrações muito pequenas (como elementos traços), associados aos minerais primários e secundários que compõe os solos e seu material de origem (KABATA-PENDIAS, 2004).

Os metais pesados estão presentes nos solos, águas superficiais e sedimentos tanto em razão dos processos naturais que conduzem às propriedades destes ecossistemas, quanto devido às atividades antropogênicas (GUILHERME et al., 2002).

As formas solúveis dos metais dependem da contribuição relativa dos componentes sólidos do solo, ou seja, a interação dos metais pesados depende da quantidade dos compostos presentes, como do tipo de metal, do argilomineral e das características da matéria orgânica (LÃ, 1998).

A disponibilidade de metais pesados no solo tem implicação direta no mecanismo de absorção pelas plantas, conseqüentemente, entrada na cadeia alimentar, além de influenciar na contaminação e poluição de corpos d'água subterrâneos. Nos últimos anos, o estudo dos metais pesados tem abordado a avaliação dos efeitos da acumulação desses elementos nos organismos nos diferentes ecossistemas, a transferência na cadeia alimentar e os meios alternativos de convivência com os problemas gerados pelos excessos ocorridos (OLIVEIRA e COSTA, 2004).

Em Latossolos de diversas regiões do Brasil, no entanto, tem-se relatado sintomas de deficiência de Cu e de Zn em diversas culturas; essas deficiências podem ser atribuídas à pequena reserva natural desses micronutrientes e às suas baixas disponibilidades, os quais se encontram, predominantemente, nas formas oxídicas e residuais, não-disponíveis às plantas (NASCIMENTO, 2001).

Cobre e zinco são micronutrientes essenciais para o crescimento das plantas. As deficiências de micronutrientes em plantas têm importância crescente; cultivares altamente produtivos tem sido extensivamente cultivados com adubações pesadas de NPK, o que resulta em deficiências de micronutrientes em muitos países (ABREU et al., 2007).

Dentre os micronutrientes, a importância do zinco para as culturas em solos brasileiros é indiscutível por causa da ocorrência frequente de sua deficiência. Apesar da deficiência de cobre ser menos frequente que a de zinco, aspectos relacionados à sua toxidez têm, mais recentemente, merecido atenção da pesquisa. Tal fato deve-se à presença de cobre em concentrações elevadas em muitos dos resíduos ou compostos de lixo utilizados na agricultura (ABREU et al., 2001).

#### 1.3.3.1 Cobre

O cobre (Cu) é um elemento essencial para as plantas e animais (MARSCHNER, 1995). O teor médio de cobre na crosta terrestre é de aproximadamente,  $55 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto o teor total deste elemento no solo varia entre 2 e  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , podendo ocorrer nas formas cúprica ( $\text{Cu}^{+2}$ ), cuprosa ( $\text{Cu}^{+}$ ) e metálica, sendo a primeira a mais importante (PAIS e JONES, 2000).

É um cátion que possui grande habilidade em interagir com os componentes minerais e orgânicos do solo. No solo este metal pode ser encontrado na forma iônica ou complexado em solução, adsorvido a sítios de troca iônica, adsorvido especificamente, ocluído em óxidos, complexado à matéria orgânica ou nas redes cristalinas de minerais primários e secundários (ADRIANO, 1986)

O cobre se liga mais fortemente ao solo que outros cátions divalentes, sendo esta ligação menos influenciada por mudanças no pH que em outros metais (GERRITSE e Van DRIEL, 1984). A movimentação do cobre no solo é determinada por um conjunto de interações com os componentes do solo.

Geralmente o cobre é adsorvido pela matéria orgânica, carbonatos, argilo-minerais ou pelos óxidos hidróxidos de ferro e manganês (JANSSEN et al., 1997). Em solos com baixo teor de matéria orgânica, as concentrações minerais de óxidos de ferro, manganês e alumínio determinam o grau de adsorção do cobre.

O cobre precipita com os ânions sulfeto, carbonato e hidróxido, demonstrando que é relativamente imóvel no solo. Todos os minerais do solo são capazes de adsorver íons  $\text{Cu}^{+2}$  da solução e suas maiores quantidades são encontradas em óxidos de Fe e Mn, hidróxidos amorfos de Fe e Al, e argilas.

Segundo Meurer et al. (2006), a eletronegatividade é um fator importante para se determinar qual cátion será preferencialmente quimiossorvido, sendo que quanto mais eletronegativo o metal, mais forte será a coordenação com os átomos de oxigênio do grupo funcional de superfície, sugerindo-se a seguinte ordem para cátions divalentes:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Sr}$ .

Vários tipos de substâncias orgânicas formam complexos solúveis e insolúveis com o cobre. Apesar de ser um dos metais pesados menos móveis, é abundante nas soluções de todos os tipos de solo. Suas formas mais comuns na solução são os quelatos orgânicos solúveis (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992). Considera-se que a maior parte do cobre em solução esteja formando complexos solúveis com ácidos orgânicos, tais como o cítrico e o oxálico (DECHEN e NACHTIGALL, 2007).

Segundo Redente e Richards (1997), a disponibilidade de cobre diminui com o aumento do pH do solo; e a biodisponibilidade de formas solúveis de cobre depende do peso molecular, pois quanto menor o peso, maior sua disponibilidade (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992). Em solos, na faixa de pH entre 5 e 6, a adsorção é o principal processo de remoção do cobre da água; acima de pH 6, a precipitação é o processo dominante (PERWAK et al., 1980).

O pH interfere na especiação do cobre na solução do solo, pois em baixo pH ocorre a adsorção do cobre na forma  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , enquanto que em valores de pH maiores a adsorção ocorre em formas hidrolisadas do metal como  $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (ALVAREZ-PUEBLA et al., 2004).

Os teores de cobre nas plantas variam de 2 a 75  $\text{mg kg}^{-1}$  de matéria seca da planta, considerando teores entre 5 e 20  $\text{mg kg}^{-1}$  como adequados para o crescimento normal das plantas. As plantas deficientes apresentam teores foliares menores do que 4  $\text{mg kg}^{-1}$ , enquanto acima de 20  $\text{mg kg}^{-1}$ , podem-se observar sintomas de toxidez (FURLANI, 2004).

O cobre participa como catalisador de reações bioquímicas, no metabolismo de carboidratos, do nitrogênio, na síntese de clorofila e na constituição de proteínas das plantas (TAIZ e ZEIGER, 2004). Nas folhas, o cobre, quando ligado a plastocianina, atua no transporte de elétrons entre dois fotossistemas na fase luminosa da

fotossíntese, enquanto na fase escura ativa a carboxilase de ribulose difosfato, responsável pela entrada de CO<sub>2</sub> em composto orgânico (MALAVOLTA, 2006).

No sistema produtivo de citros e de outras frutas, adubações em excesso com adubos fosfatados podem provocar deficiências de cobre. Em caso de toxidez (teores no solo superiores a 300 mg kg<sup>-1</sup>) podem provocar redução da absorção de fósforo, também o excesso de cobre pode provocar deficiência de ferro, já que pode atuar em reações que afetam o estado de oxidação do Fe (DECHEN e NACHTIGALL, 2007)

### 1.3.3.2 Zinco

O zinco (Zn) é um elemento comumente encontrado na crosta terrestre. O teor de Zn na crosta terrestre é de aproximadamente 70 mg kg<sup>-1</sup>, atingindo na litosfera teor médio de 8 mg kg<sup>-1</sup>. O teor de zinco nas rochas ígneas varia de 40 mg kg<sup>-1</sup> (granito) a 130 mg kg<sup>-1</sup> (basalto) e nas rochas sedimentares de 16 mg kg<sup>-1</sup> (arenito) a 96 mg kg<sup>-1</sup> (folhelho) (SOUZA e FERREIRA, 1991). Nos solos, os teores de Zn geralmente encontram-se na faixa de 10 a 300 mg kg<sup>-1</sup> de Zn total, o que não se correlaciona com sua disponibilidade (LINDSAY, 1979).

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

Em solo ácido este íon forma ligações eletrostáticas com minerais de argila e matéria orgânica, o que lhe confere solubilidade, entretanto, em solos com valores de pH mais elevados ocorre sua adsorção por óxidos e aluminossilicatos, além de complexação pela matéria orgânica, o que faz com que sua solubilidade diminua (McBRIDE, 1994).

De acordo com Furlani (2004), os teores de zinco nas plantas variam de 3 a 150 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca da planta. Teores inferiores a 25 mg kg<sup>-1</sup> caracterizam deficiência do elemento nas folhas.

O Zn é um dos micronutrientes cuja deficiência mais tem limitado a produção das culturas no Brasil (GALRÃO, 1994). Sua deficiência, juntamente com a de boro, são as mais generalizadas na agricultura brasileira atual (KORNDÖRFER, 1999).

A deficiência de Zn não é somente um problema em solos brasileiros, ela ocorre também nos Estados Unidos, na Austrália, em parte da Europa e em muitos outros países tecnologicamente avançados (ALLOWAY, 2003).

Em geral, essa deficiência ocorre porque o teor de Zn disponível no solo é insuficiente para suprir a necessidade da planta ou porque ocorre aumento do pH pela aplicação de quantidades relativamente altas de calcário, reduzindo a disponibilidade desse elemento para as plantas (RITCHEY et al., 1986).

O termo "little leaf" é conhecido mundialmente como sendo o principal sintoma de deficiência de Zn em fruteiras (QUAGGIO e PIZA JUNIOR, 2001). Em laranjeiras, a presença de internódios curtos, clorose internerval, folhas pequenas e lanceoladas caracterizam a deficiência de Zn. Grande parte dos sintomas de deficiência de zinco está associada aos distúrbios no metabolismo das auxinas, fitormônio responsável pelo crescimento das plantas (SARTORI, et al., 2008).

O zinco participa da formação de auxinas, que são hormônios que regulam o desenvolvimento vegetativo. Em caso de deficiência, haverá redução do tamanho das brotações novas e dos entrenós e também haverá redução do número de botões florais e frutos. Além de participar da síntese do aminoácido triptofano, precursor do AIA (Ácido Indol Acético), um hormônio do crescimento.

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

De acordo com Pietrobelli (2007), pelo teste de precipitação, realizado em temperatura ambiente e sem agitação, observou-se que acima de pH 5 inicia-se a precipitação para os íons Cd<sup>+2</sup> e Cu<sup>+2</sup>, enquanto para o Zn<sup>+2</sup> este processo inicia-se próximo de pH 6.

#### 1.3.4 Disponibilidade e absorção de cobre e zinco pelas plantas

A fração de zinco ou de cobre que realmente importa à vida vegetal é aquela chamada disponível – acessível às raízes das plantas. A disponibilidade de um nutriente no solo depende da forma química em que se encontra, das condições climáticas, da disponibilidade de outros nutrientes e da capacidade da planta na sua absorção, que é influenciada, dentre outros fatores, pelo crescimento do sistema radicular e pela idade da planta (RAIJ e QUAGGIO, 1983).

A absorção de qualquer metal pelas plantas é dependente da biodisponibilidade relativa do metal na matriz contaminada. Mudanças na química do solo, como a diminuição de pH ou a limitação do imputo de ânions no sistema, podem aumentar a disponibilidade de muitos metais para a absorção pelas raízes (SIQUEIRA, 1996).

O teor do nutriente disponível normalmente não representa sua quantidade absorvida pela planta. A quantidade absorvida é uma fração que pode ser maior ou menor do que a disponível. A planta, ao integrar os efeitos do solo, clima, manejo, dentre outros, constitui a melhor medida (referencial) da disponibilidade dos nutrientes, sendo o seu conteúdo do nutriente considerado referência. A quantidade do nutriente absorvida pela planta durante seu ciclo de vida, ou em determinado período de tempo, dá, portanto, uma dimensão concreta ao conceito de disponibilidade (ALVAREZ V. 1996).

De acordo com Abreu et al. (2007), a disponibilidade de um micronutriente no solo refere-se ao teor deste micronutriente resultante da inter-relação dos fatores intensidade, quantidade e poder tampão do solo durante um ciclo da planta. Ela pode ser avaliada medindo-se as concentrações do elemento na solução do solo e utilizando-as no cálculo da atividade iônica (fator intensidade), considerada medida da disponibilidade imediata do elemento para as plantas (SPOSITO, 1984).

A disponibilidade do metal pode ser avaliada, usando-se um extrator apropriado, no qual o teor extraído do solo por meio de reagentes químicos se correlaciona estreitamente com o conteúdo do elemento determinado nas plantas (ABREU et al., 2007).

As plantas desenvolveram mecanismos especializados para aumentar a concentração de íons metálicos na solução do solo, ao modificar o ambiente químico

da rizosfera, acidificando o meio pela extrusão de  $H^+$  pelas raízes, estimulando a dessorção de íons dos sólidos do solo para a solução.

Segundo Accioly e Siqueira (2000), a capacidade de transferência de metais do solo para a planta é alta com baixas concentrações de metais e baixa com altas concentrações de metais. No solo, a maioria dos metais é muito insolúvel para se mover livremente no sistema vascular das plantas, logo elas geralmente formam precipitados de carbonatos, sulfatos ou fosfatos, imobilizando-os em compartimentos intra e extra-celulares.

A preferência pelas plantas em absorver cátions livres na solução dá-se pelo fato de as células das raízes possuírem um potencial negativo ao longo da membrana celular que favorece a absorção de espécies catiônicas. Por outro lado, cátions complexados tem suas cargas positivas reduzidas, neutralizadas ou podem até apresentar carga negativa. Os complexos apresentam um tamanho maior e as ligações formadas tendem a impedir os cátions de participar de outras reações, como as ligações em sítios reativos da superfície das membranas (ABREU et al., 2001).

Devido à sua carga, os íons metálicos não podem se mover livremente nas membranas celulares. Seu transporte para dentro das células deve ser mediado por proteínas transportadoras das membranas, nas quais os íons metálicos se ligam. Mas grande parte das frações iônicas fica adsorvida nos sítios extracelulares carregados negativamente das paredes celulares das raízes. Esta fração não pode ser translocada para a parte aérea. Os metais também podem ser complexados e seqüestrados em estruturas celulares como os vacúolos, tornando-se indisponíveis para translocação para a parte aérea (LASAT, 2000).

#### 1.3.4.1 Absorção de cobre pelas plantas

O cobre é absorvido como  $Cu^{2+}$  e /ou Cu-quelato. A sua absorção parece ocorrer por processo ativo e existem evidências de que este elemento inibe fortemente a absorção do zinco (DECHEN et al., 1999).

Este elemento possui pouca mobilidade nas plantas, e a maior parte do metal permanece na raiz e na parte aérea até a senescência. Na raiz o Cu fica associado

às paredes celulares e é praticamente imóvel. As maiores concentrações na parte aérea são em fases de crescimento intensivo e em níveis de fornecimento de luxo, acumulando-se nas proteínas e nos órgãos reprodutivos.

O excesso de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{1+}$  causa danos ao tecido e ao alongamento das raízes, alterações na permeabilidade da membrana, inibição do transporte de elétrons fotossintéticos, imobilização do Cu nas paredes e vacúolos, e clorose (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

#### 1.3.4.2 Absorção de zinco pelas plantas

O Zn é absorvido na forma  $\text{Zn}^{+2}$  tanto por via radicular como foliar. As raízes contêm muito mais Zn do que a parte aérea, mas com o excesso de Zn o mesmo é translocado das raízes e acumulados na parte aérea das plantas, nos cloroplastos, membrana celular e fluído dos vacúolos. Os sintomas de toxidez são clorose em folhas jovens e redução do crescimento (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992). A absorção pode ser influenciada pela presença de outros nutrientes e a sua mobilidade no solo.

#### 1.3.5 Rizosfera

Quando se fala em meio ambiente, é impossível dissociar os ambientes terrestres do solo e dos organismos que nele habitam. Os processos pedogenéticos envolvem complexas interações físicas, químicas e biológicas que dependem do material de origem, da topografia, do clima e da ação de organismos vivos (ANDRADE e NOGUEIRA, 2005).

Além de ser à base de sustentação física para as plantas, o solo é a fonte dos nutrientes essenciais para o desenvolvimento vegetal. Com o estabelecimento dos vegetais superiores nesse ambiente, surge uma importante zona ao redor de suas raízes, a rizosfera.

A rizosfera, zona restrita de solo imediatamente em torno do sistema radicular, é o ambiente em que as raízes estão ativamente em contato com o solo e microrganismos. É um ambiente dinâmico que difere do restante do solo, pois sua extensão depende do alcance da difusão e da estabilidade química dos componentes liberados pelas raízes (FINGER, 2002).

Esse ambiente é espacial e temporalmente heterogêneo devido à dinâmica, à complexidade e à biodiversidade do solo. De acordo com Meurer (2007), rizosfera é a zona de influência das raízes sobre o solo adjacente, que se estende desde a superfície da raiz até a distância de 1 a 3 mm da mesma.

As raízes não são manifestamente passivas para os organismos do solo, uma vez que os compostos secretados por elas desempenham um importante papel de atraentes e de repelentes químicos na rizosfera (BAIS et al., 2006). Os produtos químicos secretados no solo pelas raízes são amplamente referidos como exsudatos radiculares.

A produção de exsudatos é variável conforme a espécie de planta (STROBEL et al., 1999), condições de estresse (JONES, 1998) e é estimulada por microorganismos que utilizam e produzem outros compostos orgânicos (MARSCHNER, 1995; JONES, 1998).

Os compostos orgânicos depositados na rizosfera das plantas e as modificações do pH nesta zona afetam, acentuadamente, a disponibilidade de nutrientes e de elementos tóxicos (MEURER, 2007). Para Hedley et al. (1982), o pH da rizosfera pode ser diferente daquele do solo, chegando a ser acima deste em até duas unidades.

Alterações no pH da rizosfera podem resultar em efeitos benéficos ou maléficos no crescimento de plantas. Em solos alcalinos e neutros, o aumento no pH leva a menor disponibilidade de nutrientes, como Fe, Mn, Cu e Zn. Em solos ácidos, o aumento no pH da rizosfera pode resultar em decréscimo da atividade do Al, sendo esse fato considerado como um dos mecanismos de adaptação do vegetal a estas condições (SILVA et al., 2002).

Os principais componentes da rizodeposição são: a) exsudatos de moléculas de baixo peso molecular (MBPM) (ácidos orgânicos, aminoácidos, açúcares e álcoois), b) gomas ou mucilagens associados à coifa e c) escamação dos tecidos e células radiculares, devido à morte dos pêlos absorventes e suberificação das raízes (TOKESHI, 2002).

Várias funções têm sido atribuídas aos exsudatos radiculares, incluindo a manutenção do contato solo-raiz, lubrificação da raiz, proteção das raízes da dissecação, estabilização de microagregados e a adsorção seletiva de íons (HAWES et al., 2000). As mucilagens, exoenzimas e fitosideróforos exercem grande

influência na fisiologia das raízes e são responsáveis pela agregação de partículas do solo e formação dos macroporos.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (aromáticos e alifáticos) são fonte de carbono e de energia para os microrganismos, sendo de grande importância para o ciclo de nutrientes no solo (HEES et al., 2002), estes são derivados, além de raízes de plantas, de resíduos vegetais em decomposição, e da atividade microbiológica e atmosférica do solo (SUOMINEN et al., 2003).

Dentre as plantas, algumas apresentam maiores produções ou acumulações desses compostos no tecido vegetal, sendo o gênero *Lupinus* o mais estudado, por possuir alta capacidade de exsudar ácido cítrico por meio de seu sistema radicular, o que pode resultar em maior disponibilização de nutrientes no solo por competição nos sítios de retenção (EIRA, 1992).

A importância dos ácidos orgânicos em exsudatos radiculares e rizosfera em geral está relacionada ao efeito que estes podem ter na disponibilidade de nutrientes para as plantas. De acordo com Li et al. (1997), ânions orgânicos aumentam a concentração de fósforo na solução do solo. A importância dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular também tem sido demonstrada na redução de  $MnO_4$  (GODO e REISENAUER, 1980). Além disso, efeitos de ácidos como o cítrico e o oxálico na liberação de K têm sido relatados (SILVA, 1999).

De acordo com KOCHIAN (1995), a exsudação de ácidos orgânicos radiculares pode ser o mecanismo das plantas mais eficiente para controlar a toxidez de alumínio nas raízes. Esses ácidos são produzidos constantemente pelas raízes das plantas, são de baixo peso molecular e de baixa estabilidade no solo, mas podem ser muito eficientes para complexar o alumínio, dependendo do tipo e quantidade de grupos funcionais ( $OH^-$  ou  $COOH^-$ ) na cadeia carboxílica, que determina o tipo de ácido orgânico (DYNES e HUANG, 1997).

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) normalmente contêm de 1 a 6 átomos de carbono, e de 1 a 3 grupos carboxila e, em geral constituem apenas uma pequena parte do carbono orgânico dissolvido (DOC) no solo (STROBEL, 2001).

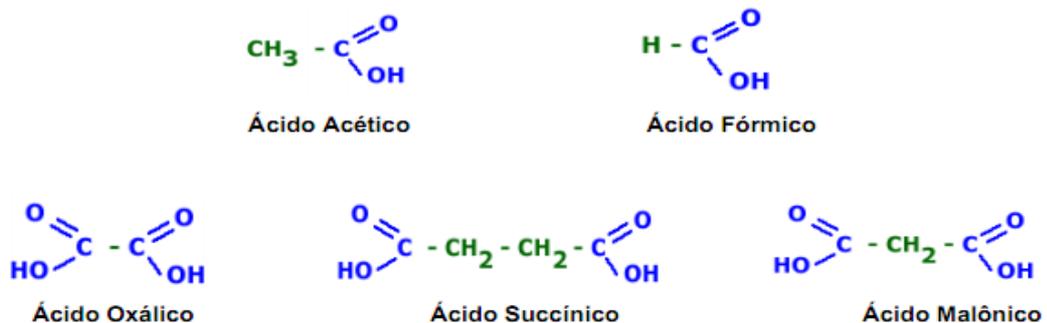
Aproximadamente de 2 a 10 % do C orgânico solúvel do solo é composto de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM), e, dentre os mais comuns, destacam-se acetato, formiato, lactato, oxalato, malato e citrato (GUPPY et al., 2005).

Diferentemente dos ácidos orgânicos de alta massa molecular, que podem persistir por longos períodos de tempo, os ácidos orgânicos de baixa massa molecular (cítrico, málico, oxálico, tartárico, etc.) têm existência transitória, sendo sua concentração no solo, em determinado momento, consequência do balanço entre os processos de síntese e degradação, controlados pelos microrganismos do solo (KPOMBLEKOU-A e TABATABAI, 2003).

De acordo com Jones (1998) ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM), como citrato e malato quando adicionados ao solo em concentrações de rizosfera ( $10-100 \mu\text{m kg}^{-1}$  de solo) são rapidamente degradados e apresentam meia vida de 2 a 3 horas. A taxa de degradação dos ácidos orgânicos é semelhante em solos alcalinos ou ácidos.

Além da concentração, o número de grupos funcionais carboxílicos também regula a eficiência dos AOBPM na competição pelos sítios de retenção de nutrientes no solo. A eficiência de competição ocorre na seguinte ordem: tricarboxílicos > dicarboxílicos > monocarboxílicos (GUPPY et al., 2005).

A disposição das cargas dos ácidos orgânicos também influencia a formação de complexos no solo. O ácido cítrico, com grupamento  $\text{OH}^-$  no meio da molécula e ao lado de um dos grupamentos  $\text{COOH}$ , é favorecido no momento da interação com a fração mineral do solo (STEVENSON, 1967), podendo formar quelatos e neutralizar, de forma estável, os sítios de adsorção do solo. O ácido oxálico, embora apresente maior número de grupos funcionais, abrange apenas grupamentos  $\text{COOH}$ , os quais são mais difíceis de participar das reações que os grupos funcionais do ácido cítrico, e, quando essas reações ocorrem, são menos estáveis (PAVINATO e ROSOLEM, 2008) (Fig. 2).



**Figura 2-** Estrutura química de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (FREITAS, 2008).

### 1.3.6 Reações e efeitos dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) na química dos metais no solo

Ligantes orgânicos, incluindo ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM), estão entre os fatores mais importantes que afetam a sorção de metais pelo solo e minerais (McLAUGHLIN et al., 1998). Existem informações limitadas sobre esse efeito, particularmente no sistema solo.

De acordo com Barber (1995), compostos orgânicos de baixo peso molecular, provenientes de resíduos de plantas e da atividade microbiana no solo, como o citrato e o malato, dentre outros, podem complexar micronutrientes catiônicos (Zn, Cu, Fe e Mn) do solo e favorecer o seu fluxo difusivo (FD) para a superfície das raízes.

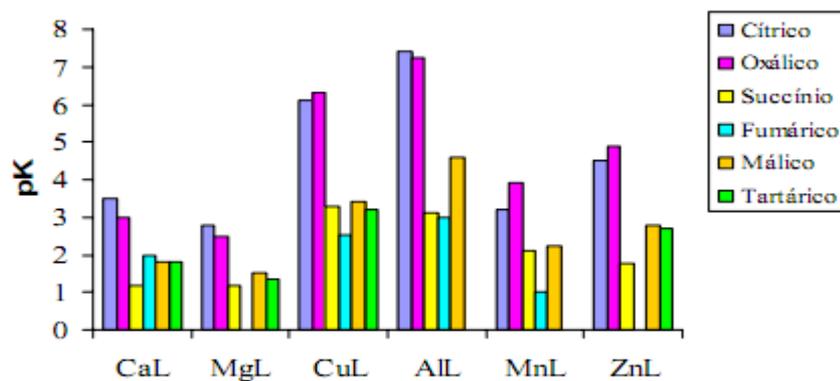
Na série de estabilidade de complexos de cátions metálicos divalentes chamada série de Irving – Williams (STUMM e MORGAN, 1996), a ordem para a efetividade de complexação de metais por ácidos orgânicos de baixo peso molecular é  $Mn^{+2} < Fe^{+2} < Co^{+2} < Ni^{+2} < Cu^{+2} > Zn^{+2}$  (NORVELL, 1991). A complexação de metais por ácidos orgânicos de baixo peso molecular é extremamente dependente do pH da solução do solo que é o fator que mais controla a dissociação de ácidos e, dessa forma determina a espécie aniônica (BISSANI, 2000).

A adsorção de metais pesados em minerais do solo pode ser aumentada ou diminuída na presença de ligantes orgânicos. Alta concentração de ligantes, como os ácidos orgânicos, em relação à concentração de metais catiônicos, como os metais pesados, tende a diminuir a adsorção desses metais devido à competição entre a complexação e a superfície do mineral. Para McBride (1994), quando essa relação se aproxima de 1, pode ocorrer aumento na adsorção, possivelmente pela formação de complexos envolvendo o ligante, o metal e a superfície adsorvente do solo, denominados complexos ternários.

O cobre é capaz de formar complexos tanto de esfera interna quanto de esfera externa. O poder de atração entre o ligante e o metal depende do raio e da carga do metal. O cobre, por apresentar uma densidade de carga elevada, raio pequeno e carga alta, forma complexos estáveis com os ligantes orgânicos presentes na solução do solo, promovendo modificações positivas. O estudo da capacidade de

complexação do carbono orgânico solúvel na solução do solo está relacionado com a importância da mesma nas reações que ocorrem no solo e na disponibilidade de nutrientes para a planta (MARIANOWSKI, 2006).

De acordo com a literatura, existem algumas preferências de complexação entre compostos orgânicos e íons do solo. O Al é preferencialmente complexado com o ácido cítrico; por isso, muitas vezes, algumas espécies de plantas têm maior potencial em diminuir o Al tóxico do solo (MIYAZAWA et al., 2000b). Os complexos formados entre Al e Cu com ácidos cítrico e oxálico possuem constantes de estabilidade elevadas, evidenciando a maior capacidade destes cátions em formar complexos em relação aos demais cátions como Ca, Mg, Mn e Zn (MARTELL e SMITH, 1995) (Fig.3).



**Figura 3-** Constantes de estabilidade de complexos organometálicos (MARTELL e SMITH, 1995).

Dessa forma, assumindo-se que a solubilização pelos exsudatos de raízes seja um dos principais mecanismos para absorção de metais pelas plantas, uma vez identificada a composição química para uma determinada espécie, podem-se formular sinteticamente esses exsudatos que, dessa forma, poderão ser empregados como extratores de metais.

### 1.3.7 A importância da calagem em solos ácidos

A acidez do solo é um dos fatores mais limitantes a produtividade das culturas em varias regiões do mundo. Na região tropical da América do Sul, os solos ácidos ocupam 85% da área total (MORAES, 2005). O território brasileiro é composto por cerca de 70% de solos ácidos e, em 40% destes a produtividade das culturas é reduzida a metade (QUAGGIO, 2000).

Dessa forma, a grande maioria dos solos brasileiros apresenta características de acidez, toxidez de Al e/ou Mn e também baixos níveis de Ca e Mg. A origem e a dinâmica da acidez de solos têm sido temas de intensos debates. Para Bohnen (2000) é proporcionada principalmente, pela gênese desses solos, visto que a ação de fatores e processos de formação sobre o material de origem tende a formar solos ácidos com o avanço do intemperismo.

Para incorporação destes solos ao processo produtivo brasileiro, é imprescindível a correção desses problemas através da prática da calagem que é a maneira mais simples para atingir este objetivo. Além do mais, o calcário é um insumo relativamente barato, abundante no País, essencial para o aumento da produtividade, de tecnologia de produção simples e, sobretudo, poucas práticas agrícolas dão retornos tão elevados a curto prazo (LOPES et al., 1991).

A calagem é utilizada para neutralizar a acidez, aumentar a disponibilidade de nutrientes, diminuir o teor de elementos tóxicos e melhorar o ambiente radicular das plantas (CAIRES et al., 2005).

A calagem ainda aumenta a taxa de mineralização da matéria orgânica, proporcionando uma maior disponibilidade do fósforo para as plantas, reduzindo as perdas de potássio por lixiviação (CAIRES et al., 2008; ARAUJO et al., 2009).

O calcário pode exercer efeitos diretos e indiretos na solubilidade de metais (ACCIOLY et al., 2004); os efeitos diretos, por meio de suas interações de superfície, e indiretos, por meio do pH sobre os constituintes do solo. Os metais adicionados ao solo podem associar-se com o carbonato de cálcio aplicado depois de 40 dias de equilíbrio (MARTINEZ e MOTTO, 2000), pois o  $\text{CaCO}_3$  fornece sítios para interação de metais via adsorção específica ou reações de precipitação (GE et al., 2000).

De acordo com Melo et al., (2008), a aplicação de calcário em solo contaminado é utilizada para elevar seu pH e reduzir a concentração do metal em forma disponível mediante a sua precipitação com o íon carbonato. Essa reação pode reduzir a biodisponibilidade de metais pesados no solo e a absorção pela planta.

Por outro lado, o consumo de micronutrientes na agricultura brasileira tem aumentado constantemente nas duas últimas décadas, permitindo um balanço positivo entre a entrada por meio dos fertilizantes e corretivos e a saída pela colheita; apesar de melhorar a fertilidade do solo, não se sabe ainda as implicações que os efeitos desses micronutrientes (Cu, Fe, Mn etc) podem causar na saúde humana e animal (YAMADA, 2004). De acordo com Malavolta (1994), o conteúdo médio de micronutrientes nos calcários utilizados no Brasil é de 26 mg kg<sup>-1</sup> para Cu, 46 mg kg<sup>-1</sup> para o Zn e 334 mg kg<sup>-1</sup> para Mn.

De acordo com Kaminski et al., (2005), a mensuração dos efeitos da calagem superficial sobre os atributos da acidez do solo pode ser feita utilizando-se a comparação por métodos estatísticos, ou avaliando a eficiência da calagem assumindo que somente será efetiva quando os valores dos atributos químicos do solo forem não só enquadrados em uma faixa preestabelecida, de acordo com a probabilidade de resposta de plantas sensíveis à acidez do solo, mas também alcançarem valores considerados adequados ao crescimento das plantas.

### 1.3.8 Citros

De todas as árvores frutíferas, uma das mais conhecidas, cultivadas e estudadas em todo o mundo é a laranjeira. O grupo das laranjas doces é conhecido cientificamente por *Citrus sinensis* (L.) Osbeck e agrupa as principais variedades: 'Pera', 'Natal', 'Valência', 'Hamlin,' 'Bahia' e 'Baianinha', 'Westin', 'Rubi', 'Folha Murcha', 'Seleta', 'Lima', 'Piralima' e 'Lima Tardia' (CEAGESP, 2010).

As plantas cítricas são originárias das regiões tropicais e subtropicais da Ásia e do arquipélago Malaio, estendendo-se desde a Índia, Norte da China, Nova Guiné até a Austrália (SIMÃO, 1998).

As primeiras laranjas cruzaram o Oceano Atlântico em 1493 e foram trazidas por Cristóvão Colombo. As sementes chegaram ao Panamá com os espanhóis em 1516 e ao México dois anos depois.

A história da citricultura brasileira está intimamente ligada à própria história do País. Poucos anos após a descoberta do Brasil, entre 1530 e 1540, os portugueses introduziram as primeiras sementes de laranja doce nos Estados da Bahia e São Paulo; mas, somente a partir dos anos 30 do século passado, a citricultura começou a ser implantada comercialmente nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Bahia, tendo apresentado maiores índices de crescimento nos estados do Sudeste e Sul (AZEVEDO, 2003). Atualmente encontra-se difundida em todo território nacional, das regiões mais quentes do Norte e Nordeste às mais frias do Sudeste e Sul do País (MAGALHÃES, 2006).

A citricultura brasileira tem se destacado pela promoção do crescimento sócio-econômico, contribuindo com a balança comercial nacional e principalmente, como geradora direta e indireta de empregos na área rural. Apresenta uma área plantada ao redor de 1 milhão de hectares e uma produção de frutas que supera 19 milhões de toneladas, a maior no Mundo há alguns anos. Além disso, o País é o maior exportador de suco concentrado congelado de laranja cujo valor das exportações, juntamente com as de outros derivados, tem gerado cerca de 1,5 bilhão de dólares anuais. A Região Nordeste responde por 9% da produção nacional, constituindo-se na segunda maior região produtora do País, com mais de 110.000 hectares cultivados e mais de 1,5 milhões de toneladas. Dentre os estados produtores, o destaque fica com a Bahia e Sergipe, respectivamente segundo e terceiro produtores nacionais, que representam juntos 90% de toda área plantada na região (AZEVEDO, 2003).

As plantas cítricas, apesar de terem determinadas exigências em relação a textura dos solos, preferindo os areno-argilosos, adaptam-se bem aos solos muito arenosos como também aos argilosos, ajudando-as nesta adaptação o uso de diferentes porta-enxertos (AZEVEDO, 2003). No caso dos solos dos Tabuleiros Costeiros do Nordeste do Brasil, a presença de camadas coesas já é esperada, sendo necessário determinar sua a profundidade inicial e espessura.

As laranjeiras podem ter seu processo de absorção influenciado por fatores do solo, da própria planta e da forma de atuação dos nutrientes no solo e na planta, podendo resultar em deficiência. Essa deficiência poderá ser efetiva quando o nutriente não está presente no solo, e indireta ou fisiológica decorrente do antagonismo entre os elementos e da reação do solo (pH) (MAGALHÃES, 2006).

A citricultura é uma das principais atividades econômicas desenvolvidas no ecossistema dos Tabuleiros Costeiros do Estado da Bahia (SANTOS, 2007), dessa forma, torna-se de fundamental importância, o desenvolvimento de estudos que possam auxiliar no aumento de sua produtividade, uma vez que nesse ecossistema existem inúmeras limitações tanto físicas quanto químicas.

O presente trabalho se propõe nos dois capítulos seguintes, a avaliar o uso da calagem na disponibilidade de cobre e zinco para citros em solos do Grupo Barreiras no Ecossistema Tabuleiros Costeiros, e identificar ácidos orgânicos de baixo peso molecular exsudados na rizosfera de mudas de laranja 'Pera', cultivadas em casa de vegetação.

## **2. CAPITULO II**

---

## RESUMO

## INFLUÊNCIA DA CALAGEM NA FERTILIDADE DO SOLO E NA DISPONIBILIDADE DE COBRE E ZINCO PARA CITROS EM DOIS SOLOS DO GRUPO BARREIRAS

O presente estudo objetivou analisar os efeitos residuais da calagem na fertilidade do solo e na disponibilidade de Cu e Zn em plantas cítricas (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) cultivadas sob dois solos do grupo Barreiras no ambiente dos Tabuleiros Costeiros. O estudo foi realizado em dois pomares de laranja 'Pera', sobre Latossolo Amarelo e Argissolo Amarelo. Foram avaliados três níveis de calagem em 4 profundidades equivalentes a 0,0-0,10; 0,10-0,20; 0,20-0,40 e 0,80<sup>+</sup> m. O delineamento experimental para a coleta das amostras foi inteiramente casualizado em esquema fatorial 2 x 3 x 4, sendo dois solos, três níveis de calagem e 4 profundidades e três repetições. Foram avaliadas a composição química do solo, os teores disponíveis de cobre e zinco no solo e nas folhas e o peso de frutos. De acordo com os resultados obtidos foi observado efeito residual da aplicação do calcário na superfície do solo nas duas áreas de citros, devido ao elevado valor de pH, cálcio, CTC e do baixo teor de alumínio trocável e Al + H do solo em relação à testemunha nos primeiros 0,20m de profundidade, três anos após a aplicação da calagem. No tratamento onde elevou-se a saturação por bases para 75%, os valores de pH e teor de cálcio não diferiram dos valores de pH quando a saturação por bases foi elevada para 50%. Os teores de zinco<sub>disponível</sub> no solo tanto no Argissolo quanto no Latossolo foram menores que 0,5 mg dm<sup>-3</sup>, teores considerados muito baixos. O uso da calagem influenciou na redução dos teores de cobre para ambos os solos, principalmente quando a saturação por bases (V%) foi elevada para 75%, afetando ainda na redução dos teores desse elemento nas folhas das laranjeiras. No Argissolo, esses teores nas folhas, caíram de 18 mg kg<sup>-1</sup> (sem calagem) para 10,8 e 5,7 mg kg<sup>-1</sup>, (50%V e 75%V respectivamente), teores considerados adequados para citros.

**Palavras-chave:** Latossolos, Argissolos, coeso, laranja 'Pera', metais

## ABSTRACT

## INFLUENCE OF LIME IN SOIL FERTILITY AND AVAILABILITY TO COPPER AND ZINC IN CITRUS SOIL GROUP TWO BARREIRAS

This study aimed to evaluate residual effects of liming on soil fertility, and on Cu and Zn availability to citrus (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) grown on two soils from Barreiras Group, Oxisol and Ultisol, in Coastal Tablelands areas. Soil data were collected from depths of 0.0-0.10; 0.10-0.20; 0.20-0.40; 0.80<sup>+</sup> in two orchards of sweet orange 'Pera' where three levels of liming were tested. The experimental design was completely randomized in a factorial scheme 2 x 3 x 4, testing two soils, three liming levels, and four depths, with three replications. Soil chemical attributes, Cu and Zn concentrations in soil and in plants as well as fruit mass were evaluated. Results showed residual effect of the liming on the soil surface in two areas of citrus due to the high pH, Ca concentration and CEC, raised the ZPC, and low content of Al and Al + H of the soil compared to the control in the first 0.20 m depth, three years after application of lime. Soil pH was not significantly different when base saturation reached 50 and 75%, meaning that liming the soil to reach 75% base saturation is not cost effective. Soil Cu concentration reduced with the liming in both soils, especially when the base saturation (V %) was raised to 75%, affecting even the reduction of the levels of this element in the leaves of orange trees. Plant Cu concentrations decreased from 18 mg kg<sup>-1</sup> in the Ultisol to 10.8 and 5.7 mg kg<sup>-1</sup> in the treatment of 50% lime and 75 %, respectively, levels considered suitable for citrus.

**Key words:** Oxisols, Ultisols, cohesive, orange pear, metals

## 2.1 INTRODUÇÃO

Os solos originários dos Sedimentos Barreiras, nos Tabuleiros Costeiros do Brasil, ocupam uma área de aproximadamente dez milhões de hectares apenas no Nordeste (Rezende, 2000). Nesse ecossistema, a cultura dos citros tem importante papel econômico e social, sendo a Bahia o segundo e Sergipe o terceiro produtor nacional, com pomares ocupando uma área de 113.000 ha, representando 11% da área de citros no Brasil (IBGE, 2003).

O Brasil é líder mundial na produção de citros sendo a laranja 'Pera', a cultivar mais plantada por atender tanto à indústria quanto ao mercado in natura (FAO, 2009; SANTANA et al., 2007).

O diagnóstico nutricional é fundamental na condução de um pomar cítrico, pois o manejo nutricional é um importante fator de produção. Na principal área citrícola da Bahia predominam os Latossolos e Argissolos Amarelos (CARVALHO et al., 2002). Esses solos apresentam em sua maioria reação ácida, que é, sem dúvida, a principal condição desfavorável dos solos e um dos fatores limitantes da produção em solos tropicais. Dessa forma a obtenção de altas produtividades de culturas exigentes em nutrientes passa, necessariamente, pelo emprego da calagem.

A utilização de calcário na citricultura brasileira se deve à restrição química dos solos ácidos com a presença de Al e baixa disponibilidade de Ca e Mg para as plantas cítricas. As laranjeiras caracterizam-se pela maior absorção de Ca do que N (MATTOS JR. et al., 2003), sendo consideradas plantas calcífelas, com produção de frutos dependentes dos teores foliares de Ca (FIDALSKI e STENZEL, 2006), motivo pelo qual, antes do plantio das mudas de laranjeiras, é recomendado o uso de calcário incorporado no momento do preparo do solo, de forma a garantir o crescimento radicular e a nutrição adequada das laranjeiras (QUAGGIO et al., 2005).

Existem trabalhos, no entanto, que relacionam o aumento do pH decorrente da calagem com a deficiência de micronutrientes metálicos (Cu, Fe, Mn e Zn) (CALGARO et al., 2007), por diminuir a solubilidade desses micronutrientes na solução do solo, tornando-os menos disponíveis para as plantas (RHOTON, 2000; MELO, 2008). Além disso, para Helmke et al. (1997) as atividades de  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ , como íons livres na solução do solo, são fortemente dependentes das concentrações de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  da solução.

O método da determinação da necessidade de calagem para elevar a saturação por bases (V) a 70 %, utilizado na citricultura brasileira, é definido a partir de correlações entre V na camada de 0,0–0,20 m de profundidade e a produção de frutos de laranjeira (QUAGGIO et al., 2005). Entretanto, existem muitas controvérsias sobre a utilização do valor V de 70 %, considerando-se inúmeros estudos de calagem em pomares de laranjeiras que não apresentaram aumento de produtividade em solos com V superior a 60 % (BOARETTO et al., 1996).

De acordo com IBGE (2009), na Bahia e em Sergipe, respectivamente o segundo e terceiro produtores nacionais de laranja 'Pera', a produtividade média não ultrapassa 16 toneladas/ha, em pomares em franca produção.

Considerando que as deficiências de Cu e Zn situam-se dentre as mais importantes para as culturas em solos muito intemperizados, como os solos coesos do Grupo Barreiras, e que o manejo que tem sido dado a esses solos, como a calagem, pode ter efeito contrário na disponibilização desses nutrientes, especialmente para a cultura do citros, o presente trabalho teve o objetivo de analisar o efeito residual da calagem na fertilidade do solo e na disponibilidade de Cu e Zn em plantas cítricas (*Citrus sinensis* (L.) Osberk) cultivadas em dois solos no ambiente dos Tabuleiros Costeiros.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

Para esse estudo foram coletadas amostras de solo em duas áreas da Fazenda Experimental da Empresa Baiana de desenvolvimento Agrícola (EBDA), em Conceição do Almeida–BA, Recôncavo Sul, situado na latitude 12°46'46''S e longitude 39°10'12''W, com altitude de 216 m. O clima é classificado como As da classificação de Koppen, do tipo tropical seco a subúmido e pluviosidade média anual de 1117 mm, temperatura média de 24,5°C e umidade relativa de 80% (ALMEIDA, 1999).

As amostragens foram realizadas em março de 2008 (três anos após o plantio do citros), em dois experimentos implantados em 2005, com mudas de laranja 'Pera' (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) enxertadas em limoeiro 'Cravo' (*Citrus limonia*) no espaçamento de 7 x 4 m, nas mesmas condições exceto pelo tipo de solo (Argissolo Amarelo e Latossolo Amarelo). As amostragens foram realizadas nas em quatro profundidades (0,0-0,10; 0,10-0,20; 0,20-0,40; 0,80+ m).

O experimento constou da utilização de três níveis de calagem (0 = sem calagem; calagem para elevar a saturação por bases (V) para 50%; e calagem para elevar a saturação por bases (V) para 75%). Nas entrelinhas do citros foram cultivadas leguminosas que no período de floração foram cortadas e deixadas como adubo verde (em cobertura na superfície do solo), sendo a crotalária (*Crotalaria juncea* L.) no Argissolo, e feijão-de-porco (*Canavalia ensiformes* L.) no Latossolo, essas leguminosas foram escolhidas por serem conhecidas como subsoladoras naturais com elevado poder de penetração de raízes, uma vez que tanto o Argissolo quanto o Latossolo apresentam uma camada coesa.

No experimento de citros sobre Argissolo, as doses de calcário corresponderam a 0 (controle), 2,79t (50%) e 4,72t (75%) e no experimento de citros sobre Latossolo, as doses de calcário foram 0 (controle), 3,79 t (50%) e 4,89 t (75%).

Cada parcela experimental com 192 m<sup>2</sup> era constituída de 12 plantas (três linhas de plantio com quatro plantas por linha), sendo destinada a área das entrelinhas das três plantas centrais para a coleta das amostras de solo.

Foi descrito e amostrado um perfil para cada solo, coletando-se material de solo em cada horizonte para análises físicas e químicas. Foram retiradas cinco amostras simples para obtenção de uma amostra composta, sendo três amostras compostas por profundidade. As amostras de solo foram coletadas com trado pedológico. A

amostragem foi realizada nas entrelinhas da cultura (citros), para observar o efeito residual do manejo na disponibilidade de cobre e zinco.

Nas plantas cítricas, a amostragem das folhas foi realizada de acordo com GPACC (1994). Foram coletadas amostras de folhas de citros (3ª ou 4ª folha a partir do fruto com 2 a 4 cm de diâmetro, em cada quadrante das plantas úteis e na altura mediana da copa) em torno de 25% de plantas de cada parcela, desprezando-se a bordadura, para obtenção de uma amostra composta (15 folhas).

Foram amostrados ainda os frutos, e determinados o número de frutos por planta, peso e diâmetro de fruto utilizando-se um paquímetro, e determinação da produtividade.

### **Delineamento Experimental**

Para a coleta de amostras para análises químicas e físicas de solo utilizou-se o delineamento experimental inteiramente ao acaso, em esquema fatorial 3 x 4 x 2 ou seja, três níveis de calagem, 4 profundidades e 2 tipos de solo com 3 repetições.

### **Procedimentos Analíticos**

As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm para obtenção da TFSA (terra fina e seca ao ar).

### **Análise física**

**Textura:** a análise granulométrica foi feita a partir da dispersão de 20 g de TFSA com 10 ml de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, por 12 h, e agitação em alta rotação, por 15 min. As frações areia grossa e fina foram separadas por tamisação em peneiras com malhas de 0,2 mm e 0,053 mm de abertura, respectivamente. A fração argila foi determinada pelo método da pipeta e a fração silte, por diferença (EMBRAPA, 1997)

## **Análises químicas**

As amostras de solo foram analisadas para Ca, Mg e Al no extrator KCl mol L<sup>-1</sup> ; K e Na no extrator Melich 1; Al+H em acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 ; Carbono orgânico pelo método de Walkley-Black. Foi calculada ainda a CTC<sub>efetiva</sub>, CTC<sub>pH7,0</sub>, saturação por alumínio (m) e o valor V (saturação por base). (EMBRAPA, 2009). Foram determinados o pH em H<sub>2</sub>O e em solução KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando a proporção 1:2,5 v/v de solo:extrator. A partir desses valores, foi estimado o PCZ, conforme a equação proposta por Keng e Uehara (1974):

$$PCZ = 2 \text{ pH}_{KCl} - \text{pH}_{H_2O}$$

## **Extração de cobre e zinco disponíveis de amostras de solo**

Os teores de cobre e zinco disponíveis no solo foram extraídos com DTPA (ácido dietileno triamino penta acético) a pH 7,3 (ABREU et al., 2001). Foram tomadas para cada amostra, 20 cm<sup>3</sup> de solo para frascos cônicos de polietileno, adicionando-se 40 mL da solução extratora (DTPA 0,005 mol L<sup>-1</sup> + trietanolamina 0,1 mol L<sup>-1</sup> + cloreto de cálcio mol L<sup>-1</sup> + 5 mL de HCl e corrigido a pH 7,3). O pH da solução foi corrigido para 7,3 usando uma solução de HCl 4 mol L<sup>-1</sup>. Os frascos foram tampados e colocados para agitar em mesa agitadora com movimentos circular-horizontal a 220 rpm. Após 2 h de agitação a suspensão foi filtrada em papéis de filtro faixa azul (filtração lenta) Whatman 42.

## **Extração de cobre e zinco na planta**

Cada amostra composta (cerca de 15 folhas) foi lavada com água destilada e seca em estufa com circulação de ar a 70°C, até atingir massa constante, moída em moinho de facas tipo Willey e passada em peneira de 20 mm de abertura de malha. Os teores de metais pesados foram analisados a partir de digestão com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, seguindo metodologia do EPA (Environmental Protection Agency).

## **Determinação dos teores de metais no solo e na planta**

As determinações analíticas dos metais pesados nos extratos de solo e planta foram feitas por espectrometria de absorção atômica, em aparelho do tipo Perkin Elmer AANALYST 100.

## **Análises estatísticas**

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste F, e as médias foram comparadas pelo teste de Duncan com nível de significância de 5%, por meio do software de estatística SAS (SAS, 1990). Foi realizada ainda análise de regressão e análise de componentes principais para avaliar a relação entre os atributos do solo e os teores de Cu e Zn.

## **Atributos físicos e químicos dos solos estudados**

A análise granulométrica dos solos estudados está representada na Tabela 1. Os solos foram classificados como ARGISSOLO AMARELO Distrocoeso (PAdx) e LATOSSOLO AMARELO Distrocoeso (LAdx) (EMBRAPA, 2006). Anteriormente a este estudo, os solos estavam classificados ambos como Latossolo Amarelo coeso (EMBRAPA, 1999), no entanto, a partir da análise granulométrica e da observação morfológica do perfil, observou-se a presença de um gradiente textural no PAdx, isso possivelmente devido ao declive do terreno, que apesar de ser suave ondulado, ocasiona a saída lateral de argila nos horizontes superficiais. A relação textural B/A, no caso do PAdx é maior que 1,8, atendendo os critérios para classificar o horizonte como B textural (EMBRAPA, 2006). Tal fato tem sido observado em estudos com solos do Grupo Barreiras nos Tabuleiros Costeiros.

De acordo com Costa et al. (2009), diferenças texturais na mesma classe de solo, podem ser causadas por pequenas variações no microrrelevo, comuns em áreas de Tabuleiros Costeiros, tais variações, são muitas vezes encontradas em áreas abaciadas com camadas superficiais um pouco mais arenosas entre si. De acordo com Demattê et al. (1996), a região dos tabuleiros, apesar de apresentar uma topografia plana a suave ondulada e aparentemente uniforme, possui uma característica bastante peculiar relacionada a um microrrelevo formado por depressões de formato irregular, tendendo a circular. Os Latossolos Amarelos ocupam uma posição no relevo que permite uma boa drenagem e intenso intemperismo, enquanto que no outro extremo ocorre o Argissolo, ocupando posições no relevo de drenagem imperfeita.

De acordo com Phillips (2007), a formação de gradiente textural pode estar relacionada a vários fatores, entre eles, a translocação quando há migração de material no perfil, além disso, processos secundários tais como ferrólise, erosão seletiva, neoformação e remoção também podem contribuir.

No presente estudo, o que ocorreu possivelmente foi que a erosão seletiva manifestou-se por meio do carreamento preferencial de partículas finas em razão do fluxo superficial de água e em detrimento das partículas grosseiras, tornando o horizonte superficial mais arenoso.

A presença de gradiente textural no perfil de solo, além de ser característica diagnóstica para a classificação de solos (FAO, 2006), é importante também como

característica interpretativa ligada ao uso e ao manejo de solo e à análise de risco na transferência de contaminantes.

A relação silte/argila serve como base para avaliar o estágio de intemperismo presente em solos de regiões tropicais (EMBRAPA, 2006). Nos solos estudados, a relação silte/argila da maior parte do horizonte B é inferior a 0,6 (Tabela 1), confirmando o elevado grau de intemperismo desses solos.

**Tabela 1-** Composição granulométrica dos solos sob cultivo de citros.

Hor.	Espessura m	Granulometria (g kg <sup>-1</sup> )			Relação Silte/argila	Classe textural
		Areia	Argila	Silte		
<b>ARGISSOLO AMARELO Distrocoeso (PA<sub>dx</sub>)</b>						
Ap	0,0-0,10	807	93	100	1,07	Areia- franca
AB	0,10- 0,21	798	98	104	1,06	Areia-franca
BA	0,21– 0,43	718	165	117	0,71	Franco-arenoso
Bt <sub>1</sub>	0,43-0,80	640	270	90	0,33	Franco-argilo-arenoso
Bt <sub>2</sub>	0,80+	525	371	104	0,28	Franco- argilo-arenoso
<b>LATOSSOLO AMARELO Distrocoeso (LA<sub>dx</sub>)</b>						
Ap	0,0-0,10	776	153	71	0,44	Franco- arenoso
AB	0,10-0,26	690	206	104	0,50	Franco- arenoso
BA	0,26–0,41	629	257	114	0,65	Franco- argilo-arenoso
BW <sub>1</sub>	0,41-0,80	516	360	124	0,34	Franco-argilo-arenoso
BW <sub>2</sub>	0,80+	415	470	115	0,39	Argila arenosa

Os resultados obtidos para o estudo de fertilidade dos solos no tratamento sem adição de calcário encontram-se na tabela 2. Os horizontes superficiais Ap e AB apresentaram valores mais elevados de pH, P, Ca, Mg, V e carbono orgânico (CO) quando comparados com os demais horizontes, para os dois solos estudados.

De modo geral, a capacidade de troca de cátions (CTC) apresentou-se baixa, sempre inferior a  $5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Os dois solos apresentaram nessa condição de estudo, acidez elevada e extrema pobreza de nutrientes.

**Tabela 2-** Características químicas dos solos cultivados com citros sem aplicação de calcário

Hor	Prof.	pH <sub>H2</sub> <sub>0</sub>	P	K	Na	Ca	Mg	S	Al <sup>+</sup>	Al+H	CTC	V	CO	
---											cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	-----	%	g kg <sup>1</sup>
<b>ARGISSOLO AMARELO (PA)</b>														
Ap	0,0-0,10	5,87	5,99	0,07	0,003	1,20	0,63	1,9	0,1	1,4	3,3	57	5,9	
AB	0,10- 0,21	5,70	3,50	0,07	0,003	1,23	0,26	1,6	0,2	1,4	2,9	55	5,1	
BA	0,21-0,43	5,53	2,42	0,05	0,003	1,03	0,13	1,2	0,7	1,5	2,7	55	3,5	
Bt <sub>2</sub>	0,80+	5,44	1,16	0,02	0,002	0,70	0,13	0,8	1,2	2,2	3,0	26	2,3	
<b>LATOSSOLO AMARELO Distrocoeso (LAdx)</b>														
Ap	0,0-0,10	5,68	4,62	0,07	0,004	0,96	0,40	1,4	0,4	2,2	3,6	38	4,84	
AB	0,10- 0,26	5,16	4,62	0,06	0,003	0,60	0,40	1,0	0,4	2,2	3,2	31	4,19	
BA	0,26-0,41	5,01	2,93	0,04	0,003	0,60	0,16	0,8	0,6	2,4	3,2	25	3,56	
BW <sub>2</sub>	0,80+	4,84	0,77	0,02	0,002	0,40	0,16	0,6	1,0	2,5	3,0	20	2,73	

P = fósforo disponível Melich ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) e CO = carbono orgânico

## 2. 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### **Efeitos da calagem nas propriedades químicas do solo**

A aplicação do calcário na superfície do solo, nas duas áreas de citros, elevou o pH, os teores de cálcio e a CTC do solo em relação à testemunha nos primeiros 0,20m de profundidade (Fig. 4). O pH do solo apresentou valores acima de 7,0 no horizonte Ap (camada de 0,0-0,10m) em ambos os solos quando se acrescentou calcário para elevar a saturação por bases a 50%, valores considerados muito elevados de pH para a cultura do citros. Na camada de 0,10-0,21m, para o Argissolo o pH ficou em torno de 6,7, no entanto, no Latossolo esse pH seguiu a mesma tendência do horizonte superficial (7,3).

Considerando que a amostragem do solo neste estudo foi realizada três anos após a calagem, pode-se constatar o efeito residual do calcário aplicado. Segundo Mielniczuk (1983), o calcário pode ter efeito residual prolongado no solo, mantendo as condições adequadas para o crescimento de plantas por um período mínimo de quatro a cinco anos de cultivos sucessivos.

Os valores de pH, CTC e teor de cálcio não foram diferentes estatisticamente pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade, nos tratamentos V 50% e 75%, nas duas profundidades iniciais no Latossolo. Dessa forma, para esse solo, nos primeiros 0,20m de profundidade, a calagem realizada com quantidades de calcários acima do empregado no tratamento onde elevou-se a saturação por bases para 50% parece não ser necessária, uma vez que não altera os efeitos nos atributos do solo.

O mesmo não acontece para o Argissolo, onde o teor de cálcio é maior quando a saturação por bases é elevada para 75%. Considerando que o citros é bastante exigente em cálcio, esse fato deve ser considerado.

A recomendação de calagem para o citros leva em conta a elevação do valor V (soma de bases) para 70%. Essa recomendação deve levar em consideração o tipo de solo onde a cultura foi implantada, considerando principalmente sua granulometria e atributos químicos. Estes resultados evidenciam a importância da revisão das atuais doses de calcário que vêm sendo utilizadas nos cultivos de citros.

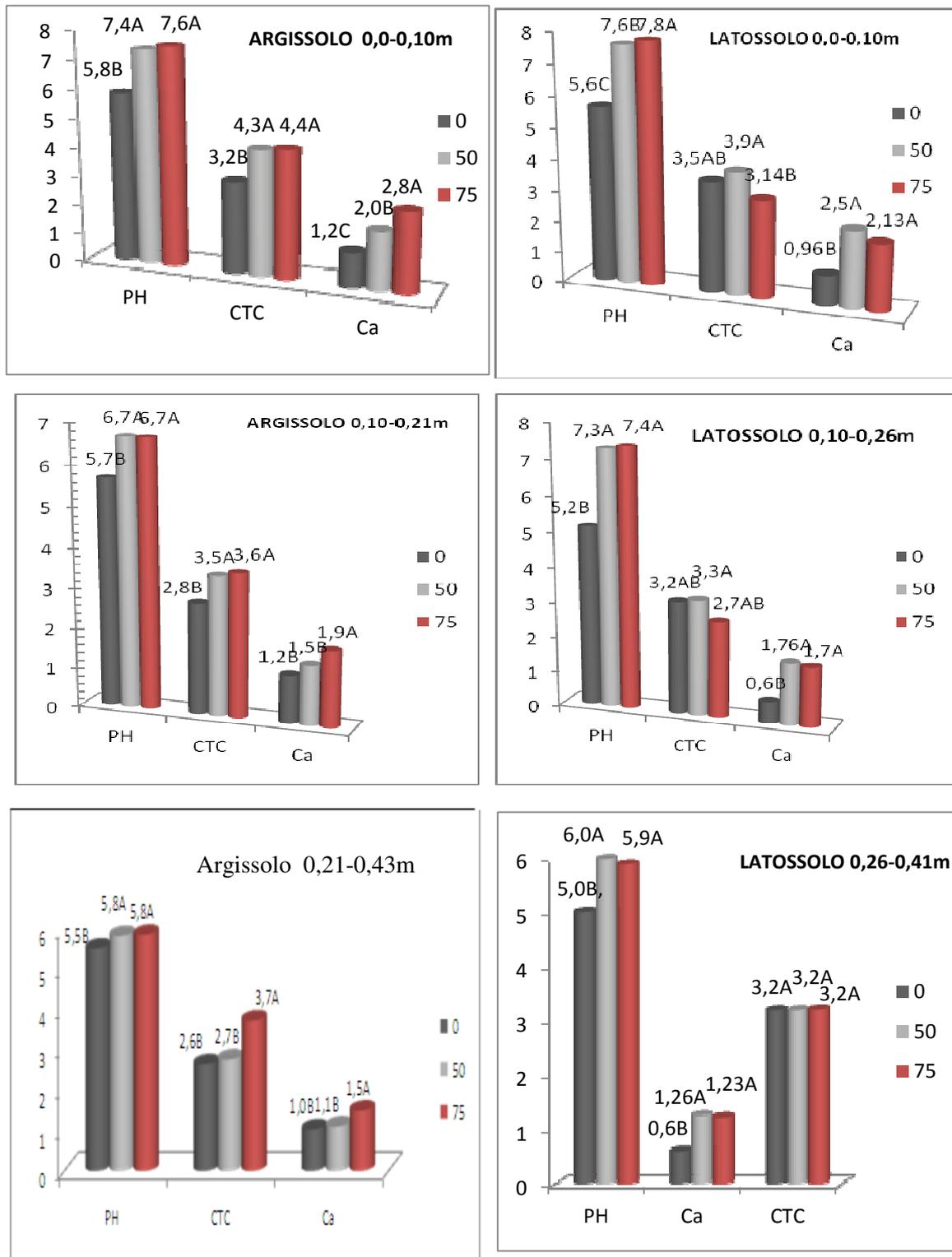
O efeito da calagem nas camadas subsuperficiais, pode ser observado pela elevação do pH e dos teores de Ca no Latossolo na camada de 0,26-0,41m, tanto para o tratamento de V 50% quanto no de 75% ( Fig. 4). A maior parte do efeito da

calagem em profundidade pode ser atribuída à movimentação de íons. A mobilidade de Ca e de Mg oriundos da incorporação de calcário na camada arável tem sido observada em alguns solos até profundidades superiores a 0,40 m (MORELLI et al., 1992).

Além disso, esse aumento de pH em profundidade pode ser também devido ainda à formação de pares entre as bases (Ca e Mg) e os ácidos orgânicos de alta solubilidade que propiciam o carreamento destes nutrientes às camadas subsuperficiais do perfil (SANTOS, 1999).

Como no Latossolo do presente estudo, houve o cultivo de feijão-de-porco na entrelinha dos citros, a decomposição de suas raízes e os possíveis ácidos orgânicos liberados nesse processo podem ter contribuído para a maior descida de cálcio no perfil do solo, o que estaria de acordo com Petrere e Anghinoni (2001) e Miyazawa et al. (2000), segundo esses autores, uma possível explicação para elevação do pH em maiores profundidades, em razão da aplicação superficial de calcário, estaria associada à maior produção de compostos orgânicos hidrossolúveis originados da decomposição de resíduos vegetais no solo.

Segundo Franchini et al. (1999), alguns compostos orgânicos, como citrato e succinato, provenientes de resíduos de espécies vegetais e, ou, componentes da matéria orgânica do solo que podem se ligar ao Ca, contribuem para aumentar o transporte desse cátion para as camadas de subsolo. Essa complexação do Ca com compostos orgânicos aumenta, assim, a eficiência da calagem em superfície, por favorecer a mobilidade de  $\text{Ca}^{2+}$  até às camadas de subsuperfície, conforme observado por Cassiolo et al. (2000) e Gatiboni et al. (2003). O  $\text{Ca}^{2+}$ , associado a compostos orgânicos, tem a sua carga alterada, favorecendo a sua lixiviação, por modificar sua afinidade com os colóides do solo (MIYAZAWA et al., 1996). Em profundidade o maior teor de argila favoreceria uma maior permanência do cátion, através das ligações com as cargas negativas desses colóides inorgânicos.



**Figura 4-** Efeito de doses de calcário em atributos químicos dos solos avaliados.

Na tabela 3, encontram-se relacionados os componentes da acidez do solo. Observa-se que o calcário adicionado neutralizou todo o alumínio trocável e reduziu acentuadamente o  $\text{Al}^{+3} + \text{H}^+$  nos primeiros 0,20m de profundidade, podendo-se observar efeito do calcário até a profundidade de 0,40m. Não houve diferença significativa dos teores de  $\text{Al}^{+3}$  dos tratamentos 50 e 75% de saturação por bases, nos 0,40m de profundidade para os dois solos.

Quando os corretivos da acidez são incorporados ao solo, o pH aumenta e o Al precipita na forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , saindo portanto da fase líquida do solo (ERNANI e BARBER, 1993).

Para o estudo do comportamento eletroquímico dos solos, Schofield (1949) foi o primeiro a propor a determinação do ponto de carga zero (PCZ), como o pH em que a carga líquida de um solo é igual a zero. Seria o ponto no qual o balanço entre todas as cargas, inclusive as permanentes, seria zero. Dessa forma, com o pH no PCZ, a capacidade de troca catiônica se iguala à capacidade de troca aniônica na ausência de adsorção específica (SPOSITO, 1984). No presente estudo avaliou-se o valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  estimado.

O uso da calagem elevou o valor estimado do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  até os primeiros 0,20m de profundidade do solo, para ambos os solos avaliados.

**Tabela 3-** Componentes da acidez do solo em diferentes níveis de calagem em Latossolo e Argissolo do Grupo Barreiras.

	$\text{pH}_{\text{água}}$	$\text{pH}_{\text{KCl}}$	$\text{pH}_{\text{PCZ}}$	$\text{Al}^{+3}$	$\text{Al}+\text{H}$	$\text{pH}$	$\text{pH}_{\text{KCl}}$	$\text{pH}_{\text{PCZ}}$	$\text{Al}^{+3}$	$\text{Al}+\text{H}$
	ESTIMAD					ESTIMAD				
	$\text{Cmol}_c\text{dm}^{-3}$					$\text{Cmol}_c\text{dm}^{-3}$				
	<b>Latossolo</b> (0,0-0,10m)					<b>Argissolo</b> (0,0-0,10m)				
0	5,6C	4,4B	3,1	0,36A	2,2A	5,8B	4,7B	3,6	0,1A	1,3A
50	7,8A	6,9A	6,0	0,00B	0,2B	7,4A	6,8A	6,2	0,0B	0,7B
75	7,6B	6,8A	5,9	0,00B	0,1B	7,5A	6,6A	5,7	0,0B	0,4B
	<b>Latossolo</b> (0,10-0,26m)					<b>Argissolo</b> (0,10-0,21m)				
0	5,1B	4,2C	3,2	0,40A	2,2A	5,7B	4,4C	3,1	0,2A	1,4A
50	7,3A	6,4B	5,4	0,00B	0,7B	6,7A	6,2A	5,7	0,0B	1,2B
75	7,4A	6,9A	6,4	0,00B	0,2C	6,7A	5,8B	4,9	0,0B	0,7C
	<b>Latossolo</b> (0,26-0,41m)					<b>Argissolo</b> (0,21-0,43m)				
0	5,0B	4,1C	3,3	0,6A	2,4A	5,5B	4,2B	2,9	0,7A	1,5A
50	6,0A	4,8B	3,6	0,2B	1,6B	5,8A	4,6A	3,4	0,1B	1,4A
75	6,0A	5,0A	4,0	0,1B	1,4B	5,8A	4,6A	3,4	0,1B	1,4A
	<b>Latossolo</b> (+0,80)					<b>Argissolo</b> (+0,80)				
0	4,8C	4,1C	3,4	1,1A	2,5A	5,4A	4,2B	3,0	1,2A	2,2A
50	5,5A	4,3A	3,1	0,5B	1,8B	5,2A	4,3A	3,4	0,8C	2,2A
75	5,2B	4,2B	3,2	0,9A	1,7B	5,0A	4,1B	3,2	1,1B	2,0B

Para cada profundidade, médias na vertical, seguidas da mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente pelo teste de Duncan, a 5% de probabilidade.

## Efeito de diferentes níveis de calagem nos teores disponíveis de cobre no solo e na planta

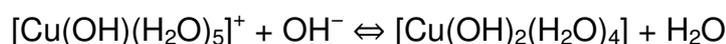
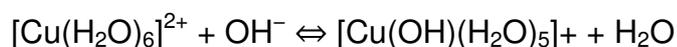
### Cobre no solo

A adição de calcário ao solo elevou o pH que mostrou exercer papel fundamental na disponibilidade de cobre, refletida no maior teor desse elemento no solo no tratamento sem adição de calagem. Esses resultados estão de acordo com Abreu et al. (2001) que afirmam que a disponibilidade de cobre é afetada pelo pH do solo, tendendo a diminuir com a sua elevação. De acordo com Cavallaro e McBride (1984), a adsorção de cobre eleva-se consideravelmente com o aumento do pH do solo de 4 para 7.

Os teores de cobre<sub>disponível</sub> no solo estão representados na figura 5. O aumento do pH do solo, com a calagem, reduziu os teores disponíveis de cobre para ambos os solos. No Latossolo, esse aumento resultou em um teor abaixo do nível crítico (< 0,2 mg dm<sup>-3</sup>), no tratamento 75%V, já nas camadas iniciais do solo. De acordo com Galvão (2002), teores de cobre disponível (mg dm<sup>-3</sup>), extraídos com DTPA são considerados baixo (0,0-0,2), médio (0,3- 0,8) e alto (>0,8).

O teor de cobre<sub>disponível</sub> no Argissolo, no tratamento sem calagem (0,74 mg Kg<sup>-1</sup>) nos primeiros 0,10 m de profundidade, é considerado teor médio, de acordo com Galvão (2002) para o extrator utilizado (DTPA). Esse teor reduziu com aplicação de calcário para 0,59 e 0,30 mg kg<sup>-1</sup>, nos tratamentos 50%V e 75%V respectivamente. Houve também uma redução significativa do teor de cobre<sub>disponível</sub> do Argissolo, na profundidade de 0,10-0-21m, no tratamento com calagem com 75%V, comparado ao tratamento sem calagem de 0,79 para 0,42 mg kg<sup>-1</sup>.

Modificações nos parâmetros físico-químicos do solo, como alteração do pH, podem favorecer a sorção de metais, pois alguns metais podem precipitar como hidróxidos. No caso do cobre, pode ocorrer essa precipitação em pH 5,4 – 6,9 (COTTON, 1988), de acordo com as seguintes reações químicas:

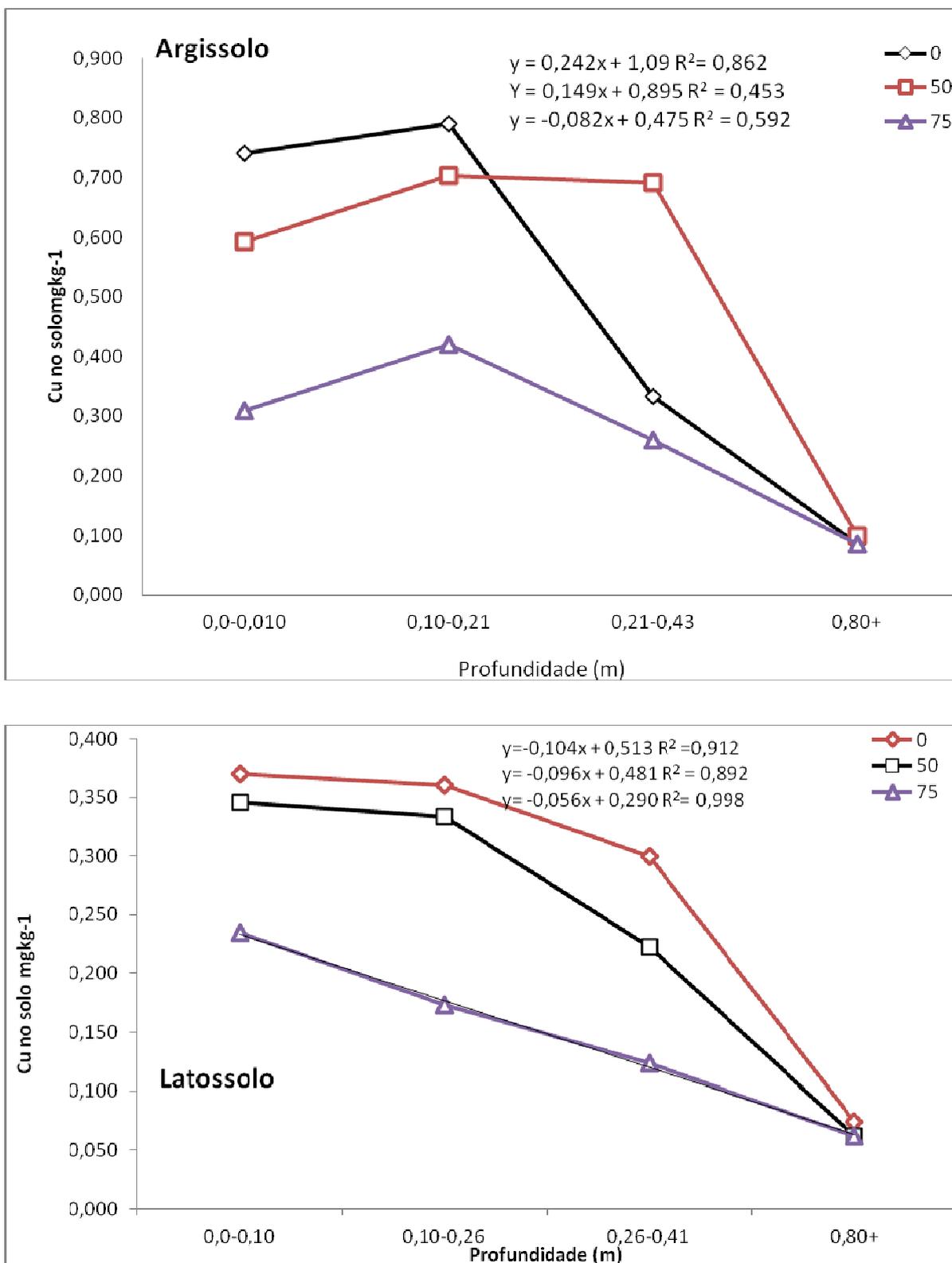


Para o Latossolo, os teores de cobre<sub>disponível</sub> foram menores que no Argissolo, o que pode ser explicado, possivelmente pelo maior conteúdo de argila nas camadas superficiais do Latossolo (Tabela 1), o que também explica a redução dos teores de cobre<sub>disponível</sub> em profundidade para todos os níveis de calagem.

No Argissolo, mais arenoso, nas camadas superficiais, provavelmente o cobre estaria em maior proporção na fração mais fitodisponível (trocável e orgânica) ou seja, o cobre da solução do solo disponível para as plantas seria reabastecido principalmente pelas formas fracamente associadas à matéria orgânica. Enquanto no Latossolo, mais argiloso, esse elemento estaria ligado nas frações mais estáveis, as argilas e aos ácidos húmicos e fúlvicos. A força de ligação do cobre com os ácidos húmicos aumenta com o pH do solo. (YONEBAYASHI et al. 1994),

Para Kabata-Pendias (2001), o cobre é considerado o micronutriente mais imóvel no solo, muito influenciado por ligantes orgânicos e inorgânicos, sendo que sua disponibilidade diminui consideravelmente acima de pH 7,0. Os íons  $\text{Cu}^{+2}$  formam complexos preferencialmente com os grupamentos bidentados que contém átomos de O e N, formando anéis quelatos que favorecem a estabilidade dos complexos (BAKER, 2009).

Em solos que sofreram calagem a mineralização da matéria orgânica é estimulada, podendo liberar cobre para a solução do solo. Dessa forma, é importante saber de que forma o cobre está ligado ao solo para se predizer com maior clareza a relação entre pH e disponibilidade do elemento.



**Figura 5-** Teor de cobre<sub>disponível</sub> mg kg<sup>-1</sup> em 4 profundidades em três tratamentos de calagem em Argissolo e Latossolo

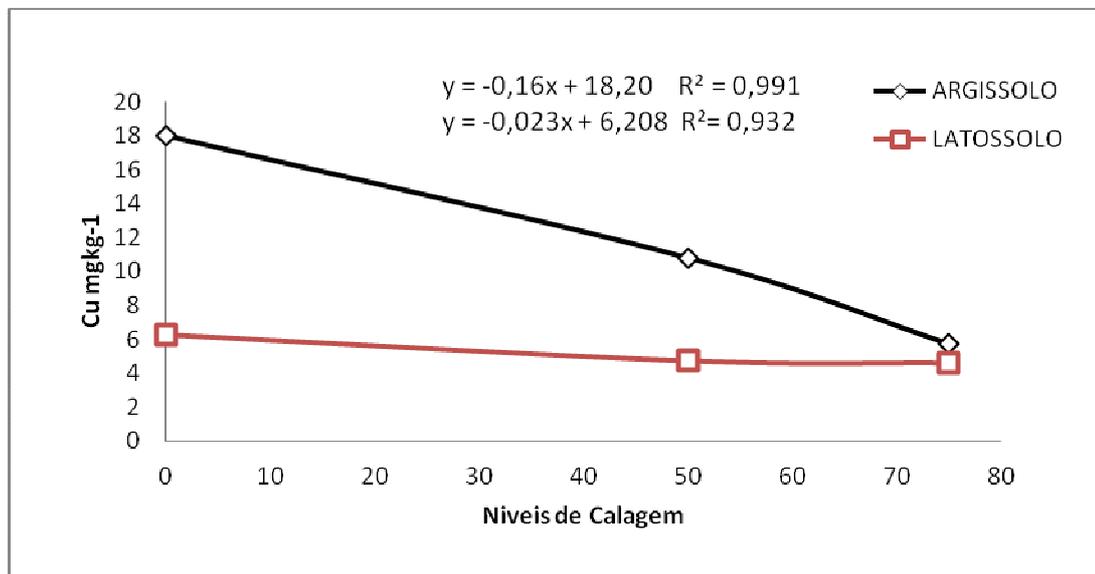
## Cobre na planta

No presente estudo observou-se elevado teor de cobre nas folhas de citros no Argissolo, no tratamento sem calagem ( $18 \text{ mg kg}^{-1}$ ) sendo esse teor considerado excessivo na classificação de Quaggio et al. (2009) (baixo:  $< 4,0$ , adequado:  $4,1-10,0$  e excessivo  $> 15$ ). No Latossolo, os teores de cobre nas folhas estavam, portanto, na faixa adequada e entre  $4,6 - 6,3 \text{ mg kg}^{-1}$  (Fig. 6).

O uso da calagem reduziu os teores de cobre nas folhas de citros no Argissolo para  $10,8$  e  $5,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , tratamentos 50% e 75% respectivamente, teores considerados adequados para citros.

De acordo com Melo et al. (2008), a aplicação de calcário em solo contaminado é utilizada para elevar o pH do solo e reduzir a concentração de metais em forma disponível mediante a precipitação desses com o íon carbonato. Essa reação pode reduzir a biodisponibilidade de metais pesados no solo e a absorção pela planta.

No Latossolo, a menor disponibilidade de cobre no solo refletiu no menor teor desse nutriente na planta.



**Figura 6-** Teores de  $\text{Cu mg kg}^{-1}$ , nas folhas de citros submetidos a diferentes níveis de calagem no solo

## **Efeito de diferentes níveis de calagem nos teores disponíveis de zinco no solo e na planta**

### **Zinco no solo**

Para todos os tratamentos, o teor de zinco<sub>disponível</sub> no solo tanto no Argissolo quanto no Latossolo encontraram-se abaixo do nível crítico ( $< 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) para o citros (Fig. 7). De acordo com Galvão (2002), teores disponíveis de zinco no solo extraídos com DTPA, são classificados na seguinte ordem: Baixo: 0,0-0,5; médio: 0,6-1,2; alto  $> 1,2$ .

As deficiências de cobre e zinco observadas em Latossolos de várias regiões do Brasil podem ser atribuídas à pequena reserva natural desses micronutrientes e às suas baixas disponibilidades, os quais se encontram, predominantemente, nas formas oxídicas e residuais, não disponíveis (NASCIMENTO, 2001).

Em ambos os solos, houve aumento nos teores de zinco<sub>disponível</sub> no tratamento onde se elevou a saturação por bases (V) para 50% com adição de calcário, exceto na camada superficial (0,0 - 0,10m) do Argissolo. O mesmo não ocorreu no tratamento onde elevou-se a saturação por bases para 75%, havendo uma redução da disponibilidade de zinco em todas as profundidades e para ambos os solos nesse tratamento.

Esse fato reforça a idéia de que calagens excessivas podem não favorecer a disponibilidade de nutrientes metálicos, como o zinco. O decréscimo da concentração disponível de zinco na solução do solo é devido provavelmente ao aumento da adsorção de zinco pelos constituintes da fase sólida.

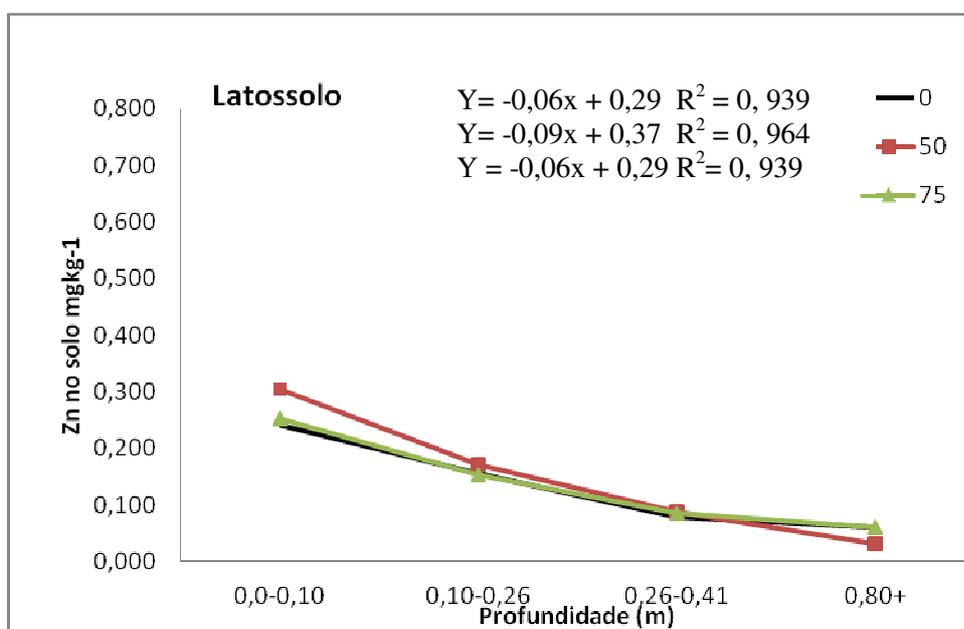
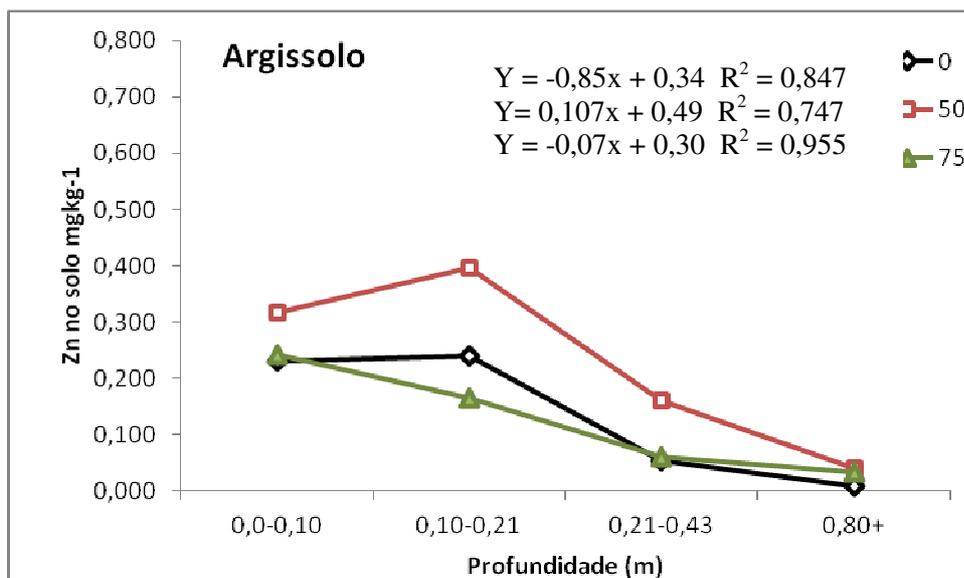
Estudos em diferentes tipos de solos têm mostrado que os teores de argila, de óxidos, de matéria orgânica do solo (MOS) e carbonatos (CATLETT et al., 2002), assim como o pH do solo (MARTÍNEZ e MOTTO, 2000), a força iônica, a composição da solução do solo e a competição entre íons pelas superfícies adsorventes (ECHEVERRÍA et al., 1998) são os principais fatores físicos e químicos que governam o processo de adsorção do zinco.

A precipitação de compostos específicos de zinco com o aumento do pH pode explicar o decréscimo na disponibilidade desse elemento em altos valores de pH.

Tanto no Latossolo quanto no Argissolo, os teores de zinco<sub>disponível</sub> no solo foram maiores nas camadas iniciais. A maior presença de matéria orgânica nessas

camadas sugere que esta seria a principal fonte desse nutriente para a solução, o que estaria de acordo com o trabalho de Nascimento et al, (2002), que propôs que a fração ligada a matéria orgânica seria a principal responsável pelo fornecimento de Zn à solução do solo. Os autores encontraram correlações significativas entre as frações de Zn e o total dessorvido desse elemento na seguinte ordem de labilidade dessas frações: trocável (0,93) = matéria orgânica (0,93) > óxido de manganês (0,88) > óxido de ferro.

Além disso, é de se esperar que maiores concentrações de cátions sejam encontradas nas primeiras camadas do solo, provenientes da decomposição de matéria orgânica e da adição de fertilizantes e defensivos agrícolas, em especial o zinco que é pouco móvel no solo e seu transporte acontece por difusão. O maior conteúdo de argila em profundidade também favoreceria a menor disponibilidade desse elemento.



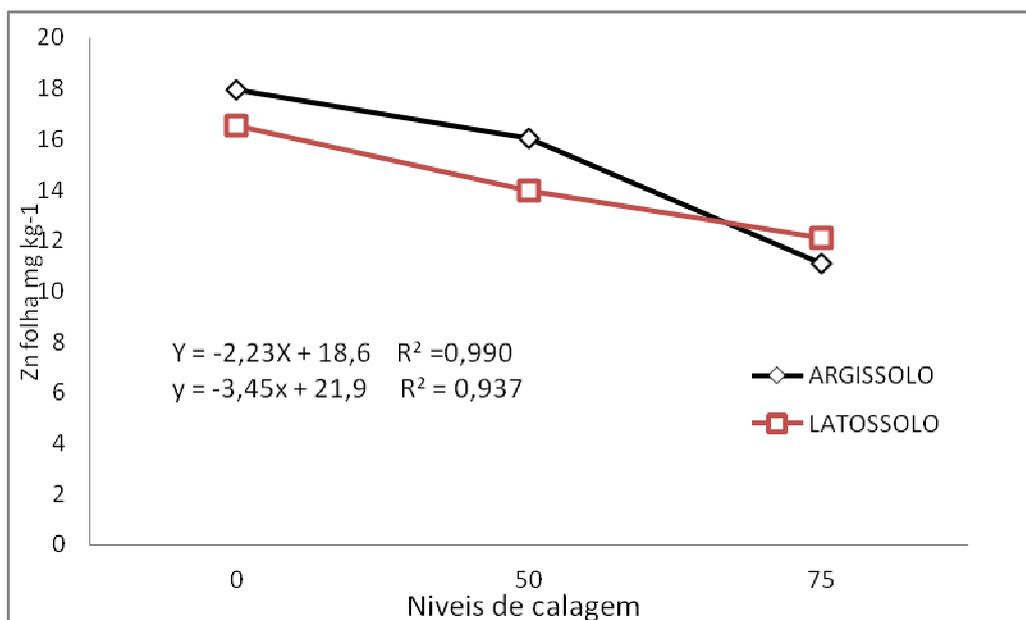
**Figura 7-** Teor de Zinco  $\text{mg kg}^{-1}$  em 4 profundidades em três tratamentos de calagem em Argissolo e Latossolo

## Zinco na planta

Os teores de Zn nas folhas das laranjeiras foram menores que  $18,0 \text{ mg kg}^{-1}$  para os dois solos, no tratamento sem calagem, sendo considerados baixos, para a cultura (Fig. 8). Nos tratamentos onde houve adição de calcário ao solo, esses teores foram ainda menores. Uma aproximação de classificação para os teores de zinco nas folhas (massa seca) de citros em  $\text{mg kg}^{-1}$ , é a seguinte: baixo  $< 34$ , adequado: 35-50 e excessivo:  $> 100$  (QUAGGIO et al., 2009).

Como os teores de  $\text{Zn}_{\text{disponível}}$  no Argissolo não reduziram com a calagem no tratamento 50%V, nos primeiros 0,20m de profundidade, os teores desse elemento nas folhas de citros também não diferiram significativamente do tratamento sem calagem. No Latossolo, no entanto, a elevação do pH com a adição de calcário favoreceu a redução da absorção de zinco pelas plantas independente da quantidade de calcário aplicada.

Para ambos os solos, menores teores de Zn na parte aérea, foram observados no tratamento com V (75%). O transporte de Zn da solução do solo até a superfície das raízes ocorre principalmente por difusão, sendo que restrições ao fluxo difusivo de Zn pelo uso da calagem foram observados por Pegoraro et al. (2006). O maior conteúdo de argila do Latossolo em superfície pode ter influenciado na menor disponibilidade desse nutriente, restringindo sua absorção pelas plantas.



**Figura 8-** Teores de Zinco  $\text{mg kg}^{-1}$ , nas folhas de citros submetidos a diferentes níveis de calagem no solo

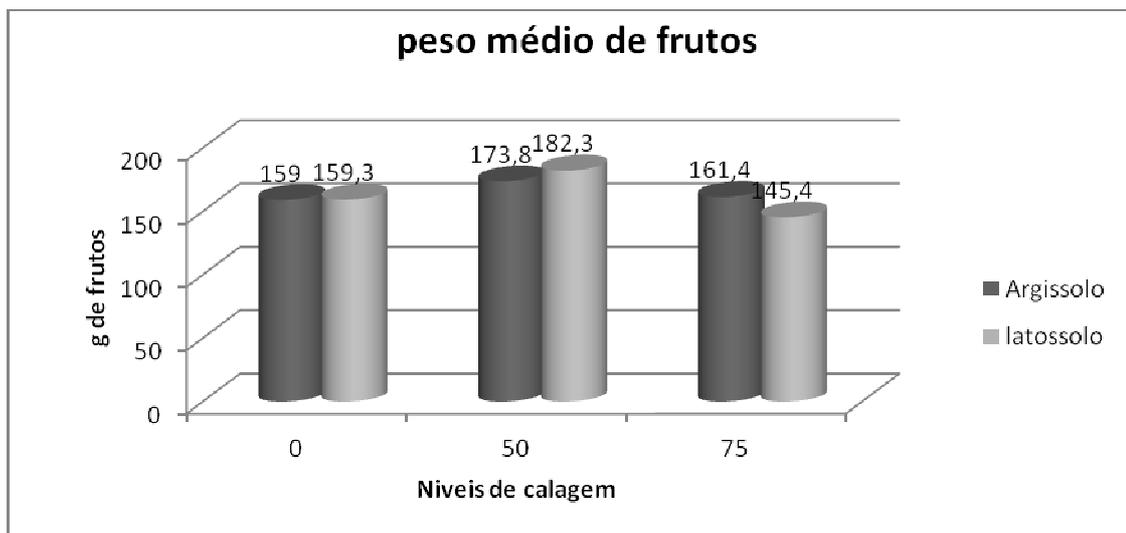
### Análise de frutos

O peso médio de frutos está representado na figura 9. Na época da coleta dos frutos, as plantas cítricas estavam no final do terceiro ano de idade, portanto a primeira produção para esse cultivo.

Houve um aumento do peso de frutos/planta no tratamento onde elevou-se a saturação por bases para 50%, para ambos os solos. No entanto, para o Latossolo Amarelo houve uma redução no peso de frutos por planta para valores menores do que o tratamento sem calagem (159 g para 145,4g) , quando a saturação por bases foi elevada para V 75%, confirmando mais uma vez que o excesso de calagem pode prejudicar a produtividade da cultura.

Carvalho et al.,(2002) encontraram valores semelhantes para o peso médio de frutos de laranja ‘Pera’ sobre Latossolo Amarelo do grupo Barreiras no Município de Rio Real, sendo que o peso médio de fruto no sistema proposto em seu trabalho (145,6g) foi maior do que no sistema do produtor (130,4g), os mesmos autores encontraram valores mais elevados para as mesma condições no Município de Conceição do Almeida, onde o sistema proposto obteve uma média de 241,5g e o sistema do produtor 234,5g, respectivamente.

Deve-se levar em consideração, no entanto, a idade diferenciada dos cultivos com relação ao desse trabalho, naquele, os cultivos tinham entre sete e nove anos. A produtividade nesse trabalho não foi avaliada uma vez que as plantas estavam no terceiro ano e no início de produção.



**Figura 9-** Peso médio de frutos de laranja ‘Pera’ cultivada sobre Latossolo e Argissolo Amarelo.

## Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica estatística poderosa que pode ser utilizada para fornecer uma visão estatisticamente privilegiada do conjunto de dados (MOITA NETO, 2004). Apenas os componentes que atenderam as premissas estabelecidas para o estudo, ou seja, apresentaram autovalor  $> 1,0$  foram consideradas (Fig 10). O primeiro e o segundo componentes principais foram responsáveis, respectivamente por 65,1% e 14,9% do total da variação, o que somados representam 80% da variação global referentes aos atributos avaliados (Tabela 4).

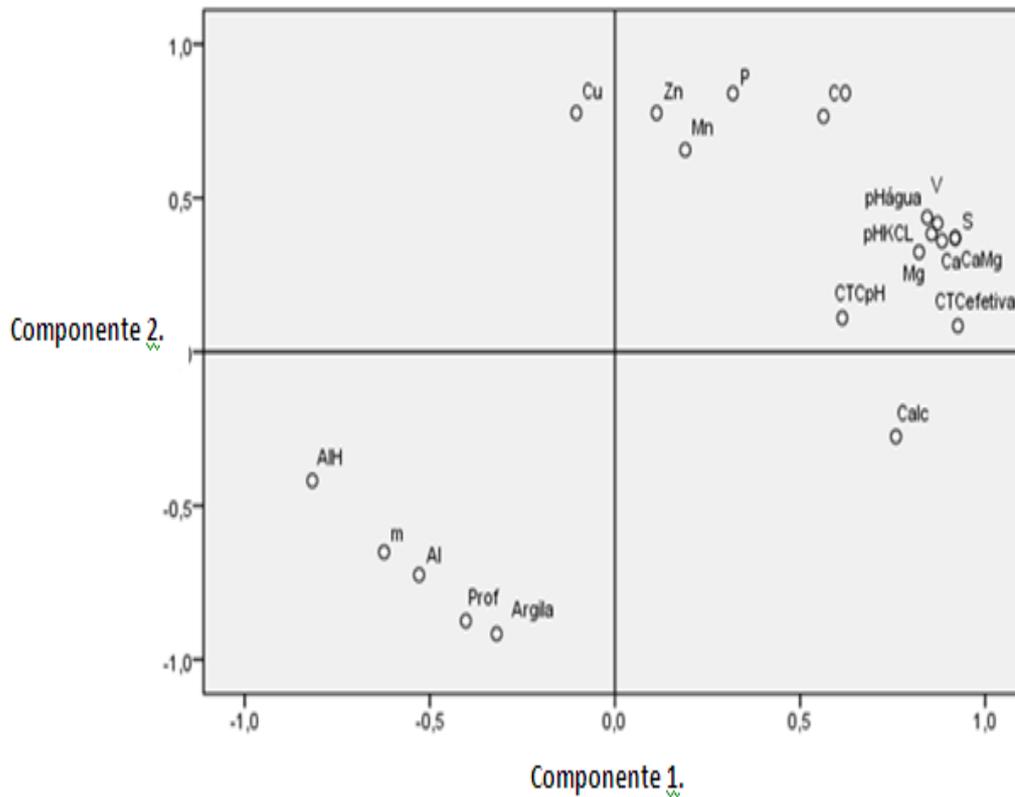
As variáveis com maior fator peso ( $> 0,700$ ) para o componente principal 1 (CP-1) foram nível de calcário (0,844), pH em água (0,808), pH em KCl (0,804), Ca trocável (0,803), Al + H (-0,887), e o valor de saturação por base (V) (0,880). As variáveis de maior fator peso no componente principal 2 (CP- 2) foram profundidade do solo (0,853), teor de argila (-0,900), P-disponível (0,823), CO (- 0,736), Zn disponível no solo (0,770) e Cu disponível no solo (-0,781).

A CP-1 refletiu a influência dos níveis de calagem no pH do solo, nos teores de cálcio trocável, na saturação por bases e na acidez potencial do solo. Enquanto a CP- 2 relacionou-se com a profundidade do solo e os teores de argila e micronutrientes estudados. (Fig.10)

A análise de correlação mostrou coeficientes altos entre teor de argila e carbono orgânico quando relacionados a profundidade do solo, no entanto inversos, ou seja  $r = 0,92$  para argila e  $r = -0,91$  para carbono orgânico (CO), isso acontece porque nos solos estudados (Latosolo Amarelo e Argissolo Amarelo) a um aumento do teor de argila em profundidade, enquanto os teores de carbono orgânico são maiores nos horizontes superficiais reduzindo com a profundidade (Tabela 5).

Para avaliar a fração disponível de cobre e zinco no solo, é necessário correlacioná-los aos componentes do solo com maior superfície específica, tais como o conteúdo de argila e de matéria orgânica. Houve correlação negativa entre os teores de cobre e zinco disponíveis no solo e a profundidade e o teor de argila, confirmando que os teores disponíveis desses elementos reduzem com a profundidade do solo e com o aumento do teor de argila nos solos estudados, possivelmente por estarem mais adsorvidos a esses colóides inorgânicos.

O carbono orgânico correlacionou-se positivamente com o zinco disponível ( $r = 0,77$ ), no entanto houve baixa correlação com o cobre disponível no solo ( $r = 0,48$ ).



**Figura 10-** Componentes principais (PCA-1 e PCA-2) das análises químicas, teor de argila profundidade e níveis de calcário aplicados aos solos estudados.

**Tabela 4-** Autovalor, percentual de variância explicada e percentual acumulado da variância explicada por componente principal (CP)

	<b>CP – 1</b>	<b>CP – 2</b>
<b>Autovalor</b>	13,02	2,98
<b>% Variância explicada</b>	65,12	14,91
<b>% Cumulativa</b>	65,12	80,04
	<b>CP -1</b>	<b>CP – 2</b>
Nível de calcário	0,844	-0,311
Profundidade	-0,308	-0,853
Argila	-0,323	-0,900
pH água	0,808	0,395
pH KCl	0,804	0,341
Ca+Mg	0,777	0,323
Ca	0,803	0,316
Mg	0,613	0,282
Al	-0,619	-0,699
Al+H	-0,887	-0,379
P(ppm)	0,322	0,823
CO	0,500	0,736
CTCefetiva	0,686	0,037
CTC(pH7,0)	0,219	0,077
S	0,777	0,323
V	0,880	0,374
m	-0,710	-0,620
Zn solo	0,130	0,770
Cu solo	-0,003	0,781
Mn solo	0,027	0,645

**Tabela 5-** Correlação entre as variáveis que compõem as componentes principais

	Nível de calc	Prof	Argil	pH água	pH KCl	Ca+Mg	Ca	Mg	Al	Al+H	P ppm	CO	CTC eft	CTC	S	V	m	Zn solo	Cu solo
<b>Nível de calcário</b>	1,0																		
<b>Profundidad</b>	0,00	1,0																	
<b>Argila</b>	0,00	0,92	1,0																
<b>pH água</b>	0,48	-0,72	-0,66	1,0															
<b>pH KCl</b>	0,51	-0,69	-0,61	0,96	1,0														
<b>Ca+Mg</b>	0,54	-0,69	-0,63	0,91	0,90	1,0													
<b>Ca</b>	0,55	-0,66	-0,61	0,91	0,87	0,95	1,0												
<b>Mg</b>	0,44	-0,63	-0,56	0,77	0,80	0,90	0,73	1,0											
<b>Al</b>	-0,36	0,77	0,83	-0,76	-0,72	-0,72	-0,72	-0,60	1,0										
<b>Al+H</b>	-0,56	0,65	0,64	-0,92	-0,90	-0,87	-0,88	-0,72	0,75	1,0									
<b>P(ppm)</b>	0,00	-0,89	-0,84	0,68	0,67	0,57	0,54	0,53	-0,75	-0,64	1,0								
<b>CO</b>	0,23	-0,91	-0,88	0,77	0,72	0,80	0,78	0,70	-0,83	-0,75	0,76	1,0							
<b>CTCefetiva</b>	0,52	-0,49	-0,37	0,79	0,79	0,92	0,86	0,86	-0,40	-0,74	0,34	0,62	1,0						
<b>CTC(pH7,0)</b>	0,23	-0,41	-0,30	0,44	0,45	0,68	0,58	0,72	-0,31	-0,25	0,19	0,48	0,72	1,0					
<b>S</b>	0,54	-0,69	-0,63	0,91	0,90	1,00	0,95	0,90	-0,72	-0,87	0,57	0,80	0,92	0,68	1,0				
<b>V</b>	0,58	-0,68	-0,65	0,94	0,93	0,93	0,92	0,80	-0,78	-0,98	0,60	0,70	0,80	0,39	0,90	1,0			
<b>m</b>	-0,46	0,74	0,79	-0,80	-0,74	-0,78	-0,78	-0,067	0,97	0,81	-0,71	-0,82	-0,50	-0,35	-0,78	-0,8	1,0		
<b>Zn solo</b>	-0,008	-0,68	-0,72	0,34	0,28	0,41	0,40	0,35	-0,58	-0,41	0,54	0,77	0,22	0,21	0,41	0,43	-0,5	1,0	
<b>Cu solo</b>	-0,2	-0,50	-0,70	0,27	0,11	0,20	0,19	0,21	-0,50	-0,25	0,49	0,48	-0,00	0,05	0,22	0,23	-0,4	0,61	1,0

## 2.4 CONCLUSÕES

Foi observado efeito residual da aplicação do calcário na superfície do solo nas duas áreas de citros, devido ao elevado valor de pH, cálcio, CTC solo, e do baixo teor de alumínio trocável e Al + H do solo em relação à testemunha nos primeiros 0,20m de profundidade, três anos após a aplicação da calagem.

O uso da calagem influenciou na redução dos teores de cobre para ambos os solos, em especial quando a saturação por bases (V%) foi elevada para 75%, afetando ainda na redução dos teores desse elemento nas folhas das laranjeiras.

O uso da calagem influenciou na disponibilidade de zinco do solo

### **CAPITULO III**

---

## RESUMO

### ÁCIDOS ORGÂNICOS DA RIZOSFERA E FITODISPONIBILIDADE DE COBRE E ZINCO EM CITROS

O presente estudo objetivou identificar ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) da rizosfera de citros e avaliar a sua relação com a concentração de cobre e zinco no solo e na planta cítrica. O experimento foi desenvolvido com mudas de *Citrus sinensis* (L.) Osbeck (laranja 'Pera') formadas em viveiros e transplantadas para vasos em casa de vegetação. Foram utilizadas amostras da camada de 0,0-0,10 m de profundidade de um Latossolo Amarelo de textura média retirado de uma mata natural. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com esquema fatorial 3 x 2, sendo três tratamentos (citros, citros + zinco, citros + zinco + cobre) e presença ou não de calagem, mais dois tratamentos adicionais, solo sem planta, e 3 repetições, totalizando 24 vasos. Após 100 dias do plantio, procedeu-se a coleta do material para análise. Foram coletadas amostras de solo e da rizosfera e acondicionados a  $-10^{\circ}\text{C}$ , para posterior extração de ácidos orgânicos. Foram avaliadas a composição química do solo, os teores disponíveis de cobre e zinco no solo, na parte aérea e raízes das plantas, determinados ainda, a densidade de comprimento de raízes através do software GSROOTS, e calculado o fator de transferência e bioacumulação de zinco no solo. Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular foram identificados através de cromatografia de íons, pela comparação entre os tempos de retenção dos padrões. Foram identificados na rizosfera de citros os ácidos butírico, pirúvico e succínico e no solo de mata, os ácidos propiônico e oxálico. A quantidade e qualidade dos ácidos orgânicos nas amostras foram influenciadas pelos diferentes tratamentos, sendo que as maiores concentrações de ácidos succínico e butírico liberados na rizosfera foram observadas nos tratamentos com adição de calagem ao solo. Houve redução da taxa de transferência de Zn para parte aérea quando em condição de altas concentrações de Zn no solo, sendo que as plantas concentraram mais de 90% do Zn absorvido nas raízes. A calagem favoreceu o maior crescimento de raízes nas mudas de citros no tratamento onde adicionou-se cobre e zinco ao solo influenciando na maior absorção desses nutrientes.

**Palavras-chave:** cromatografia de íons, propiônico, oxálico, butírico, raízes, metais.

## ABSTRACT

## LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS IN CITRUS RHIZOSPHERE AND PHYTOAVAILABILITY OF COPPER AND ZINC

This study aimed to identify low molecular weight organic acids (LMWOA) in the rhizosphere of citrus as well as to access their relationship with Cu and Zn concentration in soil and plant. The experiment was carried out one year certified *Citrus* plants (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) were procured in a local nursery and transplanted to plastic pots under greenhouse condition, using a completely randomized design in a 3 x 2 factorial scheme, (citrus, citrus +Zn, citrus+ Zn + Cu) , with and without lime application, and two additional treatments, soil without plants, and 3 replications. Surface soil samples were collected from a medium-textured Yellow Oxisol under natural forest. Plant and soil materials were collected 100 days after plant transplant. Soil samples were collected from the rhizosphere and bulk soil and kept under -10°C for the determination of organic acids. Plants were separated into leaves, roots and stems. Plant parts were washed, dried, weighted and ground for chemical analysis. Before drying, plant roots were scanned to determine length density. Extractable Cu and Zn concentrations were determined in soil samples while total Cu and Zn concentrations were determined in plant parts. Transfer and bioaccumulation factors were then calculated. Low molecular weight organic acids in the rhizosphere were identified by ion chromatography, by comparing the retention times of standards. It was detected in the rhizosphere of orange 'Pera', the butyric, succinic and pyruvic acids and forest soil, oxalic and propionic acids. The quantity and quality of organic acids in the samples were influenced by different treatments, with the largest concentrations of succinic and butyric acids where observed in treatments with addition of lime to the soil. There was a reduction in the transf factor of Zn to the shoots in high concentrations of Zn in the soil. The plants concentrated more than 90% of Zn in the roots. Liming promoted the highest growth of roots of citrus in the treatment where it was added copper and zinc to the soil contribute to the higher absorption of these nutrients.

**Key words:** ion chromatography, piruvic, succinic, oxalic, roots, metals.

### 3.1 INTRODUÇÃO

A planta cítrica encontra-se difundida em todo território nacional, das regiões mais quentes do Norte e Nordeste às mais frias do Sul e Sudeste do País (MAGALHÃES, 2006). Nos Tabuleiros Costeiros, a citricultura é uma das principais atividades agrícolas e econômicas (CARVALHO et al, 2006). Neste ambiente, predominam os solos do Grupo Barreiras que apresentam sérias limitações químicas à produção agrícola (MELO FILHO et al., 2007), sendo comuns as deficiências de micronutrientes metálicos como Cu e Zn nos pomares cítricos.

A importância dos micronutrientes pode ser entendida através das funções que exercem no metabolismo das plantas, atuando como catalisadores. Alguns fatores podem interferir na absorção deles pelas plantas, causando deficiências (PEREIRA, 2005).

De acordo com Sartori et al. (2008), nos citros as deficiências de Zn são causadas pela falta do elemento no solo, alta adsorção pelos colóides do solo ou sesquióxidos de ferro e alumínio e altos valores de pH do solo. Para Camargo et al. (2001), a disponibilidade dos elementos às plantas e aos microorganismos depende essencialmente de sua presença na solução do solo, ou seja de sua solubilidade.

As raízes das plantas influenciam as condições físicas, químicas e biológicas do solo na rizosfera. Segundo Accioly e Siqueira (2000), as plantas liberam pelas raízes, açúcares, células mortas e mucilagem, que contém agentes quelantes naturais, como os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) que interferem na disponibilidade dos nutrientes.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM) liberados na rizosfera das plantas tem papel determinante na ciclagem de nutrientes e no crescimento de plantas em ecossistemas agrícolas e florestais (BAZIRAMAKENGA et al., 1995), podendo atuar de forma direta, favorecendo a solubilidade de elementos como fósforo e potássio por processos de quelação e troca de ligantes, ou indiretamente, pelo estímulo da atividade microbiana (FOX e COMERFORD, 1990), formando complexos com os metais e mantendo-os disponíveis para serem absorvidos (LASAT, 2000).

Para Pires e Mattiazzo (2007), o nível de complexação é dependente do número e proximidade dos grupos carboxílicos do ácido orgânico envolvido, do pH do solo e da concentração e do tipo de metal em questão.

A identificação dos fatores que mais influenciam a mobilidade e biodisponibilidade dos micronutrientes metálicos oferece subsídios para a previsão de fitotoxicidade e de possível contaminação ambiental.

O entendimento da química da rizosfera é essencial para determinar a mobilidade e disponibilidade de metais na interface solo-raiz. Existe pouca informação do efeito de ácidos orgânicos na disponibilidade de metais traços como medida de absorção pelas plantas.

Dessa forma, o presente estudo foi conduzido com o objetivo de identificar ácidos orgânicos de baixo peso molecular da rizosfera, bem como avaliar a sua relação com a biodisponibilidade de cobre e zinco para a planta cítrica.

Hipótese:

A absorção de cobre e zinco por mudas de citros (laranja 'Pera') é afetada pela concentração do elemento no solo, pela alteração de pH do solo e pelos ácidos orgânicos exsudados pelas raízes.

### 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Instalou-se um experimento em casa de vegetação, em área da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), no Município de Cruz das Almas – BA a 12°40'19" de latitude Sul e 39°06'22" de longitude Oeste. No período de janeiro a julho de 2010.

As amostras de solo para o experimento foram coletadas da camada de 0,0-0,10 m de profundidade de um solo classificado como Latossolo Amarelo distrocoeso (LAdx) (EMBRAPA, 2006), textura média de uma área de reserva de mata natural (Fig. 11). O solo foi seco ao ar, destorroado e passado em peneira de 4 mm de abertura de malha. Para caracterização do solo, foram feitas análises químicas (pH em H<sub>2</sub>O (1:2,5 solo:extrator), Ca, Mg e Al no extrator KCl mol L<sup>-1</sup> K e Na no extrator Melich 1; Al+H em acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 ; Carbono orgânico pelo método de Walkley-Black. Foi calculada ainda a CTC e o valor V (saturação por base).

A análise granulométrica foi realizada utilizando-se o método da pipeta (EMBRAPA, 1996). Análises químicas foram realizadas de acordo com metodologia descrita pela EMBRAPA (2009).

Antes do plantio, a acidez de metade das amostras, foi corrigida pela adição de calcário dolomítico com PRNT de 100% (32% CaO e 18% MgO) na proporção de 5,42 g/ vaso para elevar a saturação por base para 60%, com incubação por um período de 45 dias. Os tratamentos com zinco constituíram de dois teores no solo: (original do solo = 2,5 mg dm<sup>-3</sup> e a dose 100 mg dm<sup>-3</sup>), utilizando para tanto, o sulfato de zinco como fonte. Nos tratamentos onde houve adição de cobre, consistiram também de dois teores: (original do solo = 0,25 mg dm<sup>-3</sup> e a dose 70 mg dm<sup>-3</sup>), utilizando o sulfato de cobre.

Foram utilizadas mudas de laranja 'Pera' (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), enxertadas sobre limão cravo (*Citrus limonia* L.), com 1 ano de idade, obtidas do Centro Nacional de Mandioca e Fruticultura da Embrapa. As mudas foram transplantadas para vasos com capacidade para 7 kg de solo (Fig. 12). A umidade nos vasos foi mantida a cerca de 60 % da sua capacidade de campo por meio de pesagens, com correção do peso pela adição de água e rega realizada a cada 2 dias.

### **Delineamento experimental**

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado em esquema fatorial 3 x 2, sendo três tratamentos com micronutrientes e presença ou não de calagem, mais dois tratamentos adicionais, solo sem planta, e 3 repetições, totalizando 24 vasos.

### **Coleta do experimento**

Após 100 dias do plantio procedeu-se à coleta do solo e de planta para análise do tecido vegetal.

### **Coleta de solo da rizosfera**

As amostras de solo da rizosfera foram obtidas separando-se o solo da raiz, e isso foi feito agitando-se levemente a raiz, de modo que restasse apenas uma pequena quantidade de solo aderida (Fig. 13). As amostras de solo foram imediatamente mantidas em freezer à temperatura de -10 °C.

### **Análise de planta**

As plantas coletadas foram divididas em raízes, caule e parte aérea, lavadas com água e água deionizada. As raízes foram lavadas e conservadas em álcool absoluto para depois serem distribuídas em filme de transparência, seguido da digitalização das imagens em scanner de mesa com resolução de 150 dpi (Fig.14). As imagens digitalizadas das raízes foram processadas pelo programa computacional GSROOTS (GUDDANTI e CHAMBERS, 1993), o qual permitiu determinar o comprimento de raízes em 7 classes de diâmetro (<0,25; 0,25-0,50; 0,50 – 0,75; 0,75- 1,0; 1,0 -1,5; 1,5- 2,0 e >2,0 mm).

Com base nesses resultados calculou-se a densidade de comprimento de raízes (DCR) em  $m\ m^{-3}$ , pela seguinte fórmula  $DCR = L_R/V_a$ , sendo  $L_R$  o comprimento total de raízes da amostra em m, e  $V_a$  o volume da amostra, em  $m^3$ .

Caule, raiz e parte aérea foram acondicionados separadamente em saco de papel e levados a estufa com circulação de ar a 70°C por 72 h até atingir massa constante, pesados e triturados em moinho tipo Wiley. Foram obtidas as massas da matéria seca da parte aérea e da raiz e estimado, o conteúdo de Cu e Zn nas diferentes partes dos vegetais. Os teores de Cu e Zn de planta foram extraídos a partir de

digestão com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

### **Extração de ácidos orgânicos no solo**

A extração foi feita de acordo com a metodologia descrita por Baziramakenga et al. (1995) modificada. Amostras de solo da rizosfera (10 g) foram colocadas em tubo de centrifuga de 50 mL, sendo adicionados 20 mL de água ultrapura (18,2 MΩ cm a 25 °C e Condutividade 0,054 μS/cm a 25°C obtida pelo sistema de purificação Milli-Q (Millipore Corporation, U.S.A.)) para extrair a fração livre de ácidos orgânicos. Procedeu-se a agitação das amostras no escuro por 12 horas, a 4<sup>0</sup>C, e centrifugação a 4000 rpm por 20 min. As amostras foram filtradas em papel de filtro de filtragem lenta, tipo Whatman N<sup>0</sup> 42 e congeladas.

Antes da extração todas as vidrarias passaram por lavagem com água ultrapura e detergente extran em banho ultrassônico.

### **Determinação de ácidos orgânicos em cromatógrafo de íons**

Para a análise dos ácidos orgânicos das amostras foi utilizado um cromatógrafo de íons com duplo canal e detector de condutividade DIONEX modelo ICS-1100 e ICS-2100, para cátions e ânions respectivamente, com injetor automático modelo AS-DV 40 e sistema de regeneração eluentes, ambos da DIONEX. As colunas utilizadas nesse sistema foram da marca DIONEX modelo ÍonPac AS11-HC Analytical Column, 2 × 250 mm, e IonPac AG11-HC Guard Column: 2 × 50 mm, para ânions, e IonPac CS16 Analytical Column: 3 × 250 mm e IonPac CG16 e Guard Column: 3 × 50 mm, para cátions. Os eluentes do sistema cromatográfico utilizados foram KOH, para ânions e ácido sulfúrico (17,5 mmol L<sup>-1</sup>) para cátions.

Para a determinação em cromatógrafo de íons, as amostras foram filtradas com filtros Millex 45 μm (Millipore - U.S.A) acoplados a seringas descartáveis. Após filtração, as amostras foram transferidas para vials de injeção (DIONEX - USA) e injetadas no cromatógrafo de íons. O volume injetado da amostra e soluções padrões de ácidos orgânicos foram de 0,5 ml e tempo de corrida de 40 min.

## **Cobre e zinco disponíveis no solo**

Cobre e zinco disponíveis foram extraídos do solo com a solução de DTPA pH 7,3, de acordo com metodologia descrita por Abreu et al. (2001). As determinações analíticas de cobre e zinco nos extratos de solo foram feitas por espectrometria de absorção atômica em chama, em aparelho da marca Perkin Elmer AANALYST 100.

Os procedimentos analíticos foram realizados nos laboratórios da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB) (laboratórios de Metais traços e de Bioquímica), a determinação de metais em absorção atômica foi realizada no laboratório de solos da Embrapa Mandioca e Fruticultura. A determinação de ácidos orgânicos em cromatógrafo de íons foi realizada na Universidade Federal da Bahia (Instituto de Química).

## **Fator de transferência e de bioconcentração**

A partir dos resultados da análise de micronutrientes no solo e nas diferentes partes da planta foi determinado o fator de transferência (FT) – representado pela relação entre a concentração do elemento acumulado na parte aérea e a concentração do elemento acumulado na raiz, bem como o fator de bioconcentração (FBC) – representado pela razão entre a concentração do elemento na planta (parte aérea + raiz) e a concentração do elemento no solo (ROSSELLI et al., 2003); quanto maior esse fator, maior a absorção do metal (HENRY, 2000).

## **Análises estatísticas**

A análise de variância foi calculada usando o pacote estatístico SAS (SAS/STAT, 1990). O teste de média Duncan, a 0,05 de probabilidade foi usado para separar o efeito entre tratamentos e utilizado o coeficiente de correlação linear de Pearson para avaliar o grau de correlação entre as variáveis.



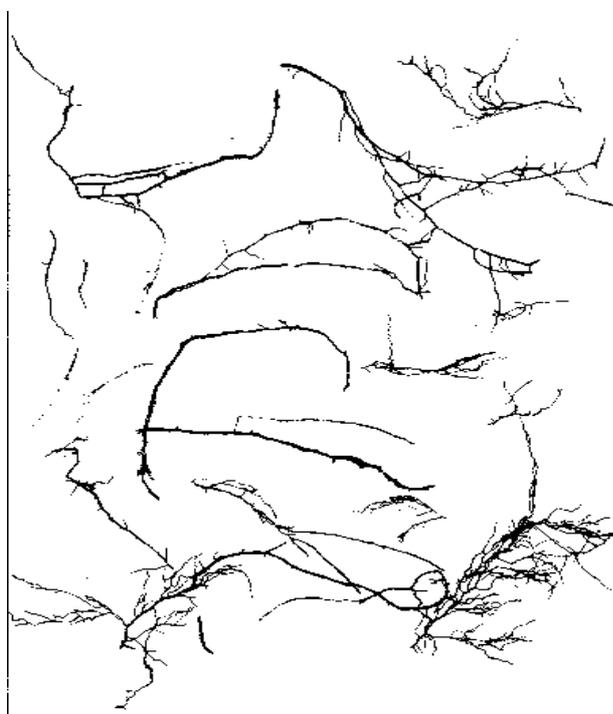
**Fig. 11-** Visão da área de mata e da trincheira aberta para análise de perfil e coleta de amostras para instalação do experimento em casa de vegetação.



**Figura 12-** Disposição dos tratamentos com e sem mudas – laranja ‘Pera’.



**Fig.13-** Coleta de solo rizosférico de raízes de mudas de laranja 'Pera'



**Fig. 14-** Detalhe de imagens de raízes antes e após a digitalização para avaliação do comprimento e área pelo programa GSROOTS.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Caracterização química do solo utilizado no experimento

O solo de mata (0,0-0,10m) utilizado no experimento (Tabela 6 e 7) apresentou um teor de carbono orgânico ( $19,7 \text{ g kg}^{-1}$ ), considerado médio para um Latossolo Amarelo, do Grupo Barreiras, o que reflete na acidez potencial ( $11,6 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e baixo valor de pH (4,5) do solo. O solo apresentou uma concentração elevada de Ca ( $6,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) que também pode ser reflexo da ciclagem de nutrientes da mata. A calagem elevou o pH do solo para 5,0, o que pode ser observado no tratamento controle sem planta. Esse pequeno aumento de pH, também é devido a matéria orgânica, que estaria conferindo ao solo um maior poder tampão.

O teor médio de zinco<sub>disponível</sub> foi de  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , teor considerado alto para extração com DTPA (GALRÃO, 2002), e o teor de cobre disponível nesse solo foi de  $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ , considerado baixo. De acordo com Galvão (2002), um teor de cobre disponível acima de  $0,8 \text{ mg dm}^{-3}$ , extraído com DTPA seria considerado alto.

O cobre possui a propriedade de formar complexos e quelatos estáveis com a matéria orgânica do solo (SILVEIRA et al. 1999) e com os óxidos de ferro encontrados em concentrações mais altas em solos muito intemperizados, como os Latossolos (NASCIMENTO et al., 2003); dessa forma, sua disponibilidade é reduzida.

**Tabela 6-** Características químicas e físicas da amostra de solo usada no experimento em casa de vegetação

Solo	Argila	CO	pH <sub>(H2O)</sub>	Al +H	Ca <sup>2+</sup>	Zn <sub>disponível</sub>	Cu <sub>disponível</sub>	Zn <sub>total</sub>	Cu <sub>total</sub>
	-----g kg <sup>-1</sup>	-----		----- c mol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	--		----- mg kg <sup>-1</sup>	-----	
LA <sub>dx</sub> <sup>(1)</sup>	160,6	19,7	4,5	11,6	6,0	2,5	0,25	27,0	7,5

(1) LA= Latossolo Amarelo ; Cu e Zn disponíveis extraídos com DTPA 7,3; Cu e Zn total em água régia (média utilizada como referência do trabalho de Carvalho, (2009))

**Tabela 7-** Características químicas do solo nos diferentes tratamentos na colheita das plantas

Tratamentos	pH <sub>H2O</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
		----- Cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> -----		
<b>Sem calagem</b>				
Controle	4,50	6,0	1,4	0,38
Citros	4,51	5,9	1,2	0,26
Citros+Zn	4,56	5,8	1,3	0,36
Citros +Zn+Cu	4,52	5,7	1,2	0,33
<b>Com calagem</b>				
Controle	5,00	7,6	1,5	0,30
Citros	4,96	7,2	1,4	0,13
Citros+Zn	4,95	7,3	1,2	0,20
Citros +Zn+Cu	4,95	7,1	1,2	0,20

### **Caracterização dos ácidos orgânicos da rizosfera de citros**

O método de extração utilizado permitiu detectar nas amostras de rizosfera de mudas de citros analisadas em cromatografia de íons, diferentes ácidos orgânicos, sendo que a quantidade e qualidade dos ácidos nas amostras foram influenciadas pelos diferentes tratamentos (Tabela 8). Esses resultados estão de acordo com Jones (1998), que afirma que a quantidade e qualidade dos ácidos orgânicos liberados pelas raízes dependem além de outros fatores das condições de estresse às quais as plantas são submetidas.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (aromáticos e alifáticos) que compõem a solução do solo são derivados, principalmente, de raízes de plantas, de resíduos vegetais em decomposição e da atividade microbológica e atmosférica do solo (SUOMINEN et al., 2003; PAVINATO e ROSOLEM, 2008). Desse modo, cabe distinguir dos ácidos orgânicos presentes, aqueles de origem microbiana daqueles exsudados pelas plantas.

Os ácidos propiônico e oxálico estavam presentes em todos os tratamentos. De uma maneira geral a concentração de ácido propiônico nas amostras foi cerca de três a seis vezes maiores do que a de oxálico (Tabela 8). Os teores encontrados foram de 1,88  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (propiônico) e 0,488  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (oxálico) no tratamento controle sem

planta. Assim é possível que os ácidos oxálico e propiônico encontrados sejam provenientes de processos microbianos.

Esses resultados são consistentes com os dados encontrados na literatura. Ácidos orgânicos alifáticos de cadeia curta como o propiônico são produzidos de forma contínua pela reciclagem microbiana (SPOSITO, 1989), inclusive em ambiente anaeróbico. O ácido oxálico é um subproduto de processos metabólicos de fungos no solo (FREITAS, 2008). A produção de ácido oxálico, produto do metabolismo fúngico, resulta geralmente na abundante produção de cristais de oxalato de Ca (CaOX) na superfície das hifas e rizomorfos de fungos ectomicorrízicos (WALLANDER et al., 2002). Para Jones (1998), o oxalato tem significativa importância devido à sua tendência de precipitação com o Ca no solo.

O tipo e a quantidade dos ácidos produzidos durante o processo de degradação microbiana dependem, basicamente, da quantidade e qualidade do resíduo orgânico adicionado, da característica fermentativa da microbiota e das condições predominantes no solo (CAMARGO et al., 1993). Desse modo, no presente estudo as diferentes quantidades observadas devem ser atribuídas aos tratamentos avaliados, já que não houve nenhuma adição de matéria orgânica.

Cerca de 30% do material fotossintetizado pelas plantas são liberados pelas raízes (GUCKERT, 1992) na forma de ácidos orgânicos que entre outras funções balanceiam a quantidade de cátions e ânions inorgânicos que são absorvidos pelas plantas.

Succínico, butírico e pirúvico foram os outros ácidos orgânicos identificados no estudo, entretanto esses ácidos só foram identificados em alguns tratamentos. No tratamento onde houve adição apenas de calagem observou-se a presença de todos os ácidos orgânicos detectados, e nas maiores concentrações com exceção do succínico, que apresentou uma maior concentração no tratamento onde adicionou-se zinco + calagem ao solo.

De acordo com Marschner (1995), as plantas, de modo geral, em condições adversas de disponibilidade dos nutrientes, apresentam capacidade de liberar ácidos orgânicos via exsudatos radiculares e formar um ambiente modificado na rizosfera.

As concentrações de ácidos orgânicos encontradas nesse estudo foram entre 0,05 a 3,87  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Segundo Techio (2009), a concentração de ácido orgânico na maioria dos solos cultivados é menor que 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

O ácido pirúvico foi detectado na rizosfera de citros apenas no tratamento onde não houve adição de Zn ao solo, ou seja, em condição de baixa concentração do elemento no solo, e na presença de calagem.

A complexação de micronutrientes por ácidos orgânicos de baixo peso molecular e por substâncias húmicas reduz a adsorção de micronutrientes catiônicos por óxidos de Fe e Al (HEES et al., 2003) formando um importante componente de reserva lábil desses elementos no solo. Para Jones e Darrah (1994) os complexos organo-metálicos constituem frequentemente, a principal forma de micronutrientes na solução do solo e ajudam no seu transporte para as raízes. Para Pegoraro (2003) esses efeitos positivos são maximizados quando os compostos orgânicos são liberados pelas plantas na região da rizosfera.

**Tabela 8-** Ácidos orgânicos identificados na rizosfera de mudas de laranja ‘Pera’ (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) sob diferentes tratamentos.

Tratamentos	Ácidos orgânicos				
	----- $\mu\text{mol L}^{-1}$ -----				
	Oxálico	Propiônico	Succínico	Butírico	Pirúvico
Controle (solo)	0,49 B	1,88B	0,00B	0,00B	0,00B
<b>Sem calagem</b>					
Citros	0,44 B	2,75 A	0,00 B	0,00 B	0,00 B
Citros + zinco	0,66 A	3,27 A	0,059B	0,52 A	0,00 B
Citros + cobre + zinco	0,59 A	3,87 A	0,00 B	0,00 B	0,00 B
<b>Com calagem</b>					
Citros	0,83 A	3,05 A	0,06 B	0,45 A	1,82 A
Citros + zinco	0,67 A	2,16 A	1,22 A	0,00 B	0,00 B
Citros + zinco + cobre	0,62 A	3,45 A	0,237A	0,30 A	0,00 B

Médias na vertical seguidas da mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente entre os tratamentos com e sem calagem pelo teste de Duncan, a 5% de probabilidade

## Produção de matéria seca e concentração de zinco na planta

Os dados de matéria seca encontram-se na tabela 9. A maior diferença estatística foi observada na matéria seca de raízes, onde os tratamentos com calagem foram superiores àqueles sem calagem. O tratamento onde houve adição de cobre e zinco ao solo na presença de calagem foi o que apresentou maior valor de matéria seca da planta diferindo estatisticamente do mesmo tratamento sem calagem.

A concentração de Zn na planta foi afetada pela adição do elemento ao solo, tanto no tratamento sem calagem quanto nos tratamentos onde houve adição de calcário. No tratamento sem calcário, quando houve adição de Zn ao solo, a concentração do elemento aumentou em 63% na folha ( $26,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 39% no caule ( $48,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e 547% ( $522 \text{ mg kg}^{-1}$ ) quando comparado com o tratamento controle em que as concentrações de zinco na folha, caule e raiz foram respectivamente ( $16,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ( $34,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e ( $80,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ). No tratamento em que o Zn e Cu foram adicionados, ao solo a concentração de Zn na folha, tronco e raiz aumentou em 69% ( $44,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 21% ( $42 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e 526% ( $505,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) quando comparado com o controle (Tabela 9).

Os teores foliares de zinco em citros nos tratamentos onde não houve adição do mesmo ao solo, estão abaixo do recomendado para a cultura  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  (EMBRAPA, 2009), para os demais tratamentos encontram-se dentro da faixa recomendada  $25-100 \text{ mg kg}^{-1}$  (EMBRAPA, 2009) e  $35-50 \text{ mg kg}^{-1}$  (MATTOS JUNIOR, 2005). Mesmo nos tratamentos onde houve adição de zinco, esses teores foram abaixo de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Os íons metálicos que penetram via sistema radicular podem acumular em diferentes partes das plantas. A aplicação de zinco incrementou os teores do elemento, em maior proporção nas raízes. Apesar das altas concentrações de zinco nas raízes, pouco foi translocado para a parte aérea da planta.

Os teores de zinco foram significativamente maiores na raiz do que na folha para todos os tratamentos. Quando houve elevação do pH do solo de 4,5 para 5,0 com a calagem, e adição de Zn e Cu ao solo, os teores de Zn na raiz foram superiores aos demais.

De acordo com Marques et al. (2000), a concentração e o acúmulo de metais nos tecidos da planta dependem de sua disponibilidade na solução do solo, pois a

concentração desses na raiz e na parte aérea aumenta com o aumento da concentração na solução do solo. As espécies tolerantes geralmente acumulam maiores concentrações de metais pesados na raiz em relação à parte aérea (BAKER, 1981). Plantas tolerantes quando crescem em altas concentrações de metais pesados não conseguem evitar a absorção de metais, mas limitam sua translocação. Isso pode ser observado no presente estudo, nos tratamentos onde houve adição de Cu e Zn, resultando em elevada concentração desses elementos no solo, as mudas de laranja 'Pera' absorveram grandes quantidade desses micronutrientes, no entanto, concentraram grande parte do cobre e zinco absorvido nas suas raízes. Dessa forma, uma análise apenas da parte aérea deste tipo de planta não seria um bom indicador de biodisponibilidade.

Este resultado está de acordo com os obtidos por Souza et al. (1999) e Natale et al. (2002), que observaram que altas doses de Zn promovem redução na translocação do zinco para a parte aérea do cafeeiro e goiabeira, respectivamente, acumulando-se nas raízes. Na literatura, este fenômeno de redução da translocação do Zn pode ser explicado pelo mecanismo das plantas de aumentarem a tolerância à toxidez a esse nutriente, pois, nestas condições, tem-se maior acúmulo do mesmo nos vacúolos das células do córtex da raiz (VANSTEVENINCK et al., 1987).

Devido à sua carga, os íons metálicos não podem se mover livremente nas membranas celulares. Seu transporte para dentro das células deve ser mediado por proteínas transportadoras das membranas, nas quais os íons metálicos se ligam. Mas grande parte das frações iônicas fica adsorvida nos sítios extracelulares carregados negativamente das paredes celulares das raízes. Esta fração não pode ser translocada para a parte aérea. Os metais também podem ser complexados e seqüestrados em estruturas celulares como os vacúolos, tornando-se indisponíveis para translocação para a parte aérea (LASAT, 2000)

A concentração de zinco nas plantas parece depender da espécie vegetal, do pH e da composição do solo. Os dados obtidos nesse estudo indicam que as mudas de laranja 'Pera' apresentaram características de planta tolerante, no período de avaliação do experimento. Ou seja, planta que tem a habilidade de sobreviver e reproduzir em locais que são tóxicos para a maioria das plantas (MACNAIR e BAKER, 1994). Uma das características de plantas tolerantes é acumular grandes quantidades de metais nas raízes, como observado nesse estudo onde o acúmulo de Zn nas raízes foi bem maior do que na parte aérea.

Em trabalho realizado por Stoyanova e Doncheva (2002), onde avaliaram o efeito do succinato na absorção de zinco pelas raízes de ervilha, observaram que no tratamento com succinato houve uma diminuição da translocação do Zn das raízes para a parte aérea sugerindo que o succinato pode facilitar a formação de complexos metal-succinato nas raízes, podendo ter um papel na acumulação de Zn. Para os autores, a formação de complexos com o succinato poderia fornecer uma barreira efetiva para o movimento de Zn da raiz, causando uma diminuição em seu conteúdo na parte aérea.

Como no presente estudo detectou-se a presença do ácido succínico na rizosfera das mudas de laranja e a maior concentração do mesmo ( $1,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) no tratamento onde adicionou-se Zn ao solo, é de se esperar que possivelmente esse ácido orgânico tenha alguma relação com a transferência de zinco na planta cítrica.

O ácido pirúvico por sua vez parece não ter relação com teores elevados de cobre e zinco na planta, uma vez que este ácido só foi detectado no tratamento sem adição de Zn e Zn + Cu, no entanto parece ter relação com o pH do solo.

O pH é o fator que maior influência exerce sobre a disponibilidade do Zn no solo, sendo que a maior disponibilidade ocorre na faixa compreendida entre 5,6 e 6,5 (RAZA, 2001) , já para o cobre está disponibilidade se encontra na faixa de 5,0 a 6,5. No presente trabalho, a elevação do pH de 4,5 para 5,0 favoreceu a maior disponibilidade desse elemento para o citros. Além disso, o citros é bastante exigente em cálcio, a calagem disponibilizou esse elemento para a cultura refletindo no maior de peso seco de planta (Tabela 7).

**Tabela 9-** Matéria seca da parte aérea (folha e tronco) e raiz e concentração de zinco na parte aérea e raiz de laranja 'Pera', em solo com e sem calagem.

Tratamentos	Matéria seca ----- g vaso <sup>-1</sup> -----				Teor de zinco ----- mg kg <sup>-1</sup> -----		
	Folha	Tronco	Raiz	Planta	Folha	Tronco	Raiz
Sem calagem							
Citros	6,7B	11,3A	12,7B	30,7B	16,5C	34,6A	80,7C
Citros+ Zn	7,4A	15,3A	14,6B	37,3A	26,9B	48,2A	522,5B
Citros+Zn+Cu	7,8A	10,3A	12,0B	30,1B	44,4A	42,0A	505,2B
Com calagem							
Citros	11,6A	13,3A	15,1A	40,0A	16,2C	19,9B	116,4C
Citros+Zn	10,4A	14,8A	21,0A	46,2A	46,5A	42,5A	820,1A
Citros+Zn+Cu	11,9A	17,3A	23,7A	52,9A	46,2A	46,8A	929,9A

Médias na vertical, seguidas da mesma letra maiúscula, não diferem estatisticamente entre os tratamentos pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

### Teores de cobre na planta

No presente estudo, os níveis de cobre na folha das plantas (4,3 a 11,1 mg kg<sup>-1</sup>) estão dentro da faixa normal para a cultura, mesmo nos tratamentos onde houve adição desse elemento ao solo (Tabela 10). Teores foliares acima de 15 mg kg<sup>-1</sup> já são considerados excessivos (MATTOS JR., 2009).

O maior teor de cobre na parte aérea de citros foi observado no tratamento testemunha (11,1 mg kg<sup>-1</sup>). Na raiz, os maiores valores foram para os tratamentos onde houve a adição desse elemento ao solo. Dessa forma, pode-se observar que o cobre da mesma forma que o zinco concentra-se nas raízes da laranjeira e pouco é translocado, mesmo em solo com elevada concentração desse metal.

O uso da calagem não afetou a absorção de cobre pelas plantas estudadas, exceto no tratamento sem adição de Zn e Zn + Cu ao solo, ou seja no tratamento controle, reduzindo de 11,1 mg kg<sup>-1</sup> para 3,0 mg kg<sup>-1</sup>. No tratamento sem calagem a

adição de Zn ao solo teve efeito na redução do teor de cobre na parte aérea das plantas.

A calagem reduziu a absorção de cobre, exceto no tratamento onde este foi adicionado ao solo. Nos tratamentos sem calagem, houve redução da absorção de cobre pela planta na presença de elevado teor de zinco no solo (30,2 mg kg<sup>-1</sup>), de 20,9 para 13,8 mg kg<sup>-1</sup> de cobre na planta (quadro 4). As interações antagônicas entre Zn e Cu foram observadas quando a absorção de um elemento foi competitivamente inibida pelo outro (ZEITOUNI, 2003).

**Tabela 10-** Matéria seca de planta e teor de cobre na parte aérea e na raiz de laranja 'Pera' em solo com e sem calagem.

<b>Tratamento</b>	<b>Matéria seca</b>	<b>Cu folha</b>	<b>Cu Raiz</b>
	g vaso <sup>-1</sup>	----- mg kg <sup>-1</sup> -----	
Sem calagem			
Citros	30,7B	11,1A	6,40C
Citros + Zn	37,3A	5,24A	5,56C
Citros+Zn +Cu	30,1B	4,32B	54,0B
Com calagem			
Citros	41,4A	3,08B	6,79C
Citros+Zn	46,2A	3,08B	6,17C
Citros+Zn+ Cu	53,0A	5,86A	74,3A

Médias na vertical maiúscula não diferem estatisticamente entre os tratamentos pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade

### **Fator de transferência e fator de bioacumulação de cobre e zinco**

Uma característica de plantas tolerantes é a restrição do movimento de metais da raiz para a parte aérea. No presente estudo avaliou-se o fator de transferência (FT) (relação entre metal acumulado na parte aérea e metal acumulado na raiz). No solo sem calagem, o FT de zinco variou de (0,49) no tratamento controle, para 0,12 e 0,11, nos tratamentos com adição de Zn e Zn+Cu, respectivamente. No solo com calagem que apresentou maiores concentrações de Zn na planta essa restrição de Zn para parte aérea foi ainda maior (Tabela 11).

Não houve diferença significativa no tratamento sem adição de micronutrientes (citros) com e sem calagem para o fator de transferência de zinco, no entanto, nos

tratamentos onde houve adição desse elemento ao solo, a calagem teve efeito significativo na redução do fator de transferência de zinco, isso aconteceu possivelmente devido a maior absorção de zinco nesses tratamentos com redução da transferência para a parte aérea da planta. Tanto o fator de transferência ( $FT_{Zn}$ ) quanto o fator de bioacumulação ( $FB_{Zn}$ ) de Zn foram maiores no tratamento citros (controle) sem adição de Zn e Zn + Cu. Esses resultados estão de acordo com ACCIOLY e SIQUEIRA (2000) que sugerem que a capacidade de transferência de metais é alta com baixas concentrações de metais e baixa com altas concentrações de metais.

Para o cobre, foi observado que os menores valores para o  $FT_{Cu}$ , coincidiram com os tratamentos onde houve a adição desse elemento no solo, confirmando a afirmação de que maiores concentrações do metal reduzem a sua transferência na planta.

De acordo com os dados da tabela 12, pode-se observar dessa forma, elevada correlação positiva das concentrações de cobre no solo e cobre na raiz e negativa para fator de transferência e bioacumulação de cobre na raiz.

**Tabela 11-** Fator de transferência e fator de bioacumulação de cobre e zinco.

Tratamento	Fator de transferência		Fator de bioacumulação	
	Zinco	Cobre	Zinco	Cobre
Sem calagem				
citros	0,49A	1,35A	7,5A	11,9A
citros + zinco	0,12B	1,05A	0,8B	7,70A
citros+zinco+cobre	0,11B	0,10B	1,0B	0,12B
Com calagem				
citros	0,26A	0,95A	5,8A	7,9A
citros + zinco	0,06B	0,58AB	1,3B	6,8A
citros+zinco+cobre	0,06B	0,08B	1,4B	0,17B

Médias na vertical seguidas da mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente entre os tratamentos pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade

**Tabela 12** - Coeficiente de correlação de Pearson para cobre no solo, fator de transferência de cobre (FT) e fator de bioacumulação de cobre (FB)

Concentração (mg.vaso <sup>1</sup> )	<b>Cu solo</b>	<b>FT</b> <sub>cobre</sub>	<b>FB</b> <sub>cobre</sub>
Cu <sub>Raiz</sub>	0,910**	-0,801**	-0,903**
Cu <sub>folha</sub>	-	0,446*	-
Zn <sub>Raiz</sub>	0,491*	-0,721**	-0,584*
Zn <sub>Folha</sub>	0,630**	-0,793**	-0,534*

\*\* , \* , o, ns: significativo a 1, 5, 10 % e não significativo, respectivamente

### **Relação entre ácidos orgânicos e Cu e Zn na planta.**

A análise de correlação mostrou correlação positiva elevada entre o fator de bioacumulação e o fator de transferência de Zn com o ácido pirúvico, e alta correlação negativa do teor de Zn na planta (folha, raiz e caule) com esse ácido liberado na rizosfera de citros no tratamento com calagem (Tabela 13), sugerindo que quanto maior o teor de Zn na planta, menor é a liberação do ácido pelas raízes. Comportamento semelhante foi observado para o ácido butírico.

Para o ácido succínico, foi observada correlação positiva com a relação Zn/Cu na raiz e na folha. As correlações obtidas neste trabalho sugerem que a produção de ácidos orgânicos pela planta pode ser regulada por múltiplos fatores, como o nível de estresse a que foi submetida bem como a concentração do metal na planta e no solo.

**Tabela 13-** Coeficiente de correlação de Pearson para os ácidos succínico, pirúvico e butírico e relações de Cu e Zn na planta em tratamentos com calagem.

	Pirúvico	Succínico	Butírico
Zn <sub>raiz</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	- 0, 9098**	0, 4914*	-0, 6543*
Zn <sub>folha</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	-0, 9095**	0, 4922*	-0,7402*
Zn <sub>Tronco</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	-0,9106**	-	-0, 6403*
Zn solo(mg kg <sup>-1</sup> )	-0, 8907**	-	-0,6882*
Relação Zn/Cu <sub>Raiz</sub>	-	0, 8055**	-0, 8337**
Relação Zn/Cu <sub>folha</sub>	-	0,7525*	-0, 7686**
FBC de Cu	-	-	-
FBC de Zn	0, 8577**	-0, 6111*	0, 7372*
FT de Zn	0, 9318**	-	0, 7419*
FT de Cu	0, 7233*	-	-

\*\* , \* , : significativo a 1 e 5 %, respectivamente

### **Distribuição do sistema radicular das mudas de citros**

A função primária das raízes é a aquisição e transferência de água e nutrientes do solo para a planta. No presente estudo observou-se que a calagem favoreceu o maior crescimento de raízes nas mudas de citros, sendo que não houve influência da presença de cobre e zinco. No entanto, a maior absorção desses nutrientes foi observada justamente nesses tratamentos, onde houve a maior proporção de raízes.

A avaliação do comprimento de raízes nas diversas classes de diâmetros estudadas está representada na tabela 14. Os tratamentos com calagem apresentaram uma maior proporção de densidade de comprimento de raízes (DCR) do que nos tratamentos sem calagem, possivelmente devido à melhoria do ambiente para o crescimento radicular proporcionada pelo aumento do pH do solo. Isso aconteceu tanto para raízes mais finas ( $D < 2,0\text{mm}$ ) quanto para as demais ( $D > 2,0\text{mm}$ ). A maior densidade de comprimento de raízes mais finas tem

implicações importantes na absorção de água e nutrientes, aumentando a eficiência da planta no aproveitamento dos nutrientes adicionados ao solo.

O maior crescimento de raízes mais finas tem um importante papel na absorção de nutrientes pouco móveis no solo, como no caso do zinco, cujo transporte até a raiz acontece por difusão (MORAGHAN e MASCAGNI JR., 1991); dessa forma, quanto maior a DCR de raízes com menor diâmetro maior a probabilidade desse elemento ser absorvido pela planta.

**Tabela 14-** Distribuição da densidade de comprimento de raízes (DCR) entre as classes de diâmetro nos tratamentos.

Diâmetro (mm)	Sem calagem			Com calagem		
	citros	citros +zn	citros + zn + cu	citros	citros +zn	citros + zn + cu
	----- DCR (m m <sup>3</sup> ) -----					
D<0,25	0,21A	0,11A	0,14A	0,24A	0,21A	0,35A
0,25<D<0,50	0,18B	0,14B	0,15B	0,27A	0,32A	0,51A
0,50<D<0,75	0,90B	0,72B	0,56B	1,31A	1,62A	2,79A
0,75<D<1,00	0,79B	0,74B	0,71B	1,32A	1,62A	2,45A
1,00<D<1,50	0,39B	0,44B	0,38B	0,75B	1,57A	1,40A
1,50<D<2,00	0,48B	0,65B	0,42B	1,03A	0,79B	2,05A
D>2,00	1,42B	1,72B	1,52B	3,06A	3,33A	5,10A
Total	4,37B	4,52B	3,88B	7,98A	8,48A	14,46A

Médias seguidas de mesma letra na horizontal não diferem nos tratamentos pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

### 3.4 CONCLUSÕES

Foram detectados na rizosfera de laranja 'Pera' pelo método utilizado, os ácidos butírico, pirúvico e succínico e no solo de mata, os ácidos propiônico oxálico.

A quantidade e qualidade dos ácidos nas amostras foram influenciadas pelos diferentes tratamentos, sendo que as maiores concentrações de ácidos succínico e butírico liberados na rizosfera foram observados nos tratamentos com adição de calagem.

As plantas cítricas absorveram maiores quantidades de Zn e Cu nos tratamentos onde esses nutrientes foram adicionados ao solo, mesmo nos tratamentos com aplicação de calcário.

As plantas cítricas concentraram mais de 90% de Zn absorvido nas raízes e diminuíram a taxa de transferência de Zn para parte aérea quando em condição de altas concentrações de Zn no solo

A calagem favoreceu o maior crescimento de raízes nas mudas de citros no tratamento onde adicionou-se cobre e zinco ao solo influenciando na maior absorção desses nutrientes.

#### 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo avaliou a influência da calagem e de ácidos orgânicos exsudados da rizosfera na transferência de cobre e zinco do solo para citros em solos do Grupo Barreiras. No estudo realizado em experimento de campo pode-se observar o efeito residual da aplicação do calcário na superfície do solo nas duas áreas de citros, devido ao elevado valor de pH, cálcio, CTC solo e do baixo teor de alumínio trocável e Al + H do solo em relação à testemunha nos primeiros 0,20m de profundidade. Observou-se ainda que não houve diferença significativa entre os tratamentos onde elevou-se a saturação por bases para 50% daquele onde esta foi elevada para 75%, podendo-se inferir dessa forma que a calagem realizada com quantidades de calcários acima do empregado no tratamento onde elevou-se a saturação para 50% se torna ineficaz para os solos estudados. A calagem influenciou os teores de cobre em ambos os solos e reduziu os teores desse elemento nas folhas das laranjeiras. A análise de componentes principais distinguiu duas componentes que foram responsáveis, respectivamente, por 65,1% e 14,9% do total da variação, o que somados representaram 80% da variação global referentes aos atributos avaliados. A 1ª componente principal explicou a influência dos níveis de calagem no pH do solo, nos teores de cálcio trocável, na saturação por bases e na acidez potencial do solo. Enquanto a 2ª componente principal relacionou-se com a profundidade do solo e os teores de argila e micronutrientes estudados.

No experimento em casa de vegetação foram detectados na rizosfera de laranja 'Pera', os ácidos butírico, pirúvico e succínico e no solo de mata, os ácidos propiônico e oxálico. Neste estudo observou-se que as plantas cítricas absorveram maiores quantidades de Zn nos tratamentos onde o nutriente foi adicionado ao solo, mesmo nos tratamentos com aplicação de calcário, e diminuíram a taxa de transferência de Zn para parte aérea quando em condição de altas concentrações de Zn no solo, concentrando mais de 90% do Zn absorvido nas raízes.

Com relação aos ácidos orgânicos encontrados na rizosfera de citros, o ácido succínico parece ter relação com a concentração de zinco nas raízes da planta, no entanto outros trabalhos devem ser realizados no intuito de comprovar essa relação.

Correlações negativas significativas foram observadas para as concentrações de Zn na planta e os ácidos butírico e pirúvico, e positivas para o fator de transferência e de bioacumulação de zinco.

Foi observado ainda, que a calagem favoreceu o maior crescimento de raízes nas mudas de citros no tratamento onde houve adição de cobre e zinco ao solo.

Como no presente trabalho foi confirmado que a liberação de exsudatos radiculares é influenciada pelos teores de metais no solo e pelo uso da calagem, especialmente para mudas de citros sugere-se que outros trabalhos sejam realizados nessa linha com os ácidos detectados, principalmente no estudo de desenvolvimento de extratores de metais no solo e remediação de áreas contaminadas.

## REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. de; FERREIRA, M. E.; BORKERT, C. M. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M. E. CRUZ, M. C. P. da; van RAIJ, B.; ABREU, C. A. De. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, p.125-150, 2001.

ABREU, C. A. de; LOPES, A. S.; SANTOS, G. C. G. dos. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 645-736, 2007

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAES, R. F.; ALVAREZ, V. H. V.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, p. 299-352.

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O.; CURTI, N.; MOREIRA, F. M. S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, n.4, p.775-783, Ago. 2004.

ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. Nova York: Springer Verlag, 1986, 533p.

ALI, I. A.; KAFKAFI, U.; YAMAGUCHI, I.; SUGIMOTO, Y.; INANAGA, S. Growth, transpiration, root-born cytokinins and gibberellins, and nutrient compositional changes in sesame exposed to low root zone temperature under different ratios of nitrate: ammonium supply. **Journal of Plant Nutrition**, v.23, p.123-140, 2000.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C., **Chemical principles of environmental pollution**. London: Chapman e Hall, 1997.

ALLOWAY, B. J. **Zinc in soils and crop nutrition**. Brussels: International Zinc Association, 2003. 114p.

\_\_\_\_\_ **Heavy metals in soils**. 2. ed. Glasgow, Blackie A e P, 1995. 368p.

\_\_\_\_\_ . **Heavy metals in soils**. New York. John Wiley and Sons, 1990. 339p.

ALMEIDA, O. A. Informações meteorológicas do CNP: mandioca e fruticultura tropical. Cruz das Almas: Embrapa-CNPMPF, 1999. 35 p. (Documentos, 34).

ALVAREZ-PUEBLA, R. A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J. J. Cu (II) retention on a humic substance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 47-55, 2004.

ALVAREZ V., V. H. Correlação e calibração de métodos de análise de solo. In: ALVAREZ V. V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentável**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996, p.615-646

AMARAL, A. S.; ANGHINONI, I.; DESCHAMPS, F. C. Resíduos de plantas de cobertura e mobilidade dos produtos da dissolução do calcário aplicado na superfície do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, n.1, p.115-123, Fev. 2004.

ANDRADE G.; NOGUEIRA, M. A.; Bioindicadores para uma análise de risco ambiental. **Biotecnologia, Ciência e desenvolvimento**, n. 34, p. 11-19. 2005.

ARAI, M. A grande elevação eustática do Mioceno e sua influência na origem do Grupo Barreiras. **Geologia** - USP Ser. Cient. São Paulo v.6 n.2 p.1-6. 2006.

ARAUJO, S. R.; DEMATTÊ, J. A. M.; GARBUIO F. J. Aplicação de calcário com diferentes graus de reatividade: alterações químicas no solo cultivado com milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 33 n. 6, 2009

AZEVEDO, A. C. et al. A evolução da vida e as funções do solo no ambiente. In: CERETTA, C. A.; SILVA, L. S.; REICHERT, J. M. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG, sociedade Brasileira de ciência do solo, v 5. p. 219-306, 2007

AZEVEDO, C. L. L A. Sistema de Produção de Citros para o Nordeste. EMBRAPA. Sistema de Produção, 2003 (16 ISSN 1678-8796 Versão eletrônica)

BAIS, H. P.; WEIR, T. L.; PERRY, L. G.; GILROY, S.; VIVANCO, J. M. The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms. **Annual Review of Plant Biology**, Palo Alto, v. 57, p. 233-266, 2006.

BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.3, n.4, p.643-654, 1981

BARBER, S. A. **Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach**. New York: John Wiley, 1995. 414p.

BAZIMARAKENGA, B.; SIMARD, R. R.; LEUROX, G. D. Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 27, p. 349-356, 1995.

BISSANI, C. A. **Effects of root-derived organic acids on metal speciation in soil solution and bioavailability**. 2000. 146p. (Tese de Doutorado), University of Wisconsin, Madison, 2000.

BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; RÊGO, I.C. Calagem e gessagem em citricultura. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE CITROS, 4., 1996, Bebedouro. **Anais**. Campinas, Fundação Cargill, 1996. p.115-129.

BOHNEN, H.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A. Solos ácidos e solos afetados por sais. In : MEURER, E, J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis. 2000. Cap. 6, p. 109-125.

CAIRES, E. F.; ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A.; BARTH, G. Surface application of lime for crop grain production under a no-till system. **Agron. J.**, v.97 p.791-798, 2005.

CAIRES, E. F.; PEREIRA FILHO, P. R. S. ; ZARDO FILHO, R.; FELDHAUS, I. C. Soil acidity and aluminium toxicity as affected by surface liming and cover oat residues under a no-till system. **Soil Use Manag.**, v. 24, p. 302-309, 2008

CALGARO, H. F.; FERNANDES, F. M.; BOAVENTURA, A. L. de A.; TARSITANO, M. A. A. Modos de aplicação de calcário e de micronutrientes em pomar de laranja 'Natal' e análise comparativa de custos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.29, p.639-644, 2007.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B.; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: Legis Summa, 2001. p.89-124.

CAMARGO, F. A. O, SANTOS, G. A., ROSSIELLO, R. O. P., *et al.* Produção de ácidos orgânicos voláteis pela planta de arroz sob condições anaeróbias. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.17, n.3, p.337-342, 1993.

CARVALHO J. E. B. de et al., Leguminosa no controle integrado de plantas daninhas para aumentar a produtividade da laranja pera. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal , v. 24, n. 1, p. 082-085, Abril 2002

CARVALHO, J. E. B.; et al., Produção Integrada de Citros X Convencional – Impacto sobre a qualidade do solo. **Comunicado Técnico 18**. Embrapa. Cruz das Almas. 2006

CASSIOLATO, M. E.; MEDA, A. R.; PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M.; OLIVEIRA, J. C. Evaluation of oat extracts on the efficiency of lime in soil. **Braz. Archive Biol. Technol.**, v.43 p.533-536, 2000.

CATLETT, K. M. et al. Effects of soil chemical properties on zinc <sup>2+</sup> activity in 18 Colorado soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, p. 1182-1189, 2002

CAVALLARO, N.; McBRIE, M.B. Zinc and copper status and fixation by on acid soil clay: Effects of seletive dissolutions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.1050-1054, 1984

CINTRA, F. L. D. et al. Caracterização física e hídrica em solos dos Tabuleiros Costeiros no Distrito de Irrigação Platô de Neópolis, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, vol.8 n.1 Campina Grande Jan./Apr. 2004

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRON, V.; TORRENT, J.; CURI, N. ;TORRES, T. C. P. Caracterização física, química, mineralógica e micromorfológica de horizontes coesos e fragipãs de solos vermelhos e amarelos do ambiente Tabuleiros Costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, n.1, p.297-313, jan./fev.2008

COSTA, O. V. et al. Estoque de carbono do solo sob pastagem em área de Tabuleiro Costeiro no sul da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33. P. 1137-1145, 2009

COTTON, A.F.; WILKINSON, G.; **Advanced Inorganic Chemistry: the Group III (13) Elements**. Wiley-Interscience Publication: New York, 1988, p. 216.

CUENCA, M. A. G. Importância econômica dos Tabuleiros Costeiros Nordestinos na agropecuária da região. Aracaju, SE: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2001. 28p. **Série Documentos**, 31

CUNHA, T. J. F., et al. Caracterização e natureza do humus de LATOSSOLOS AMARELOS coesos de Tabuleiro na região do Recôncavo Baiano. **Magistra**, Cruz das Almas, BA, v.15, n.2. 2003.

DECHEN, A. R.; FURLANI, A. M. C.; FURLANI, P.R. Tolerância de plantas aos estresses nutricionais. In: SIQUEIRA, J.O. et al., Eds. **Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas**. Soil fertility, soil biology and plant nutrition interrelationships. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999.

DECHEN, A. R.; E NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos á nutrição de plantas. in: **Fertilidade do solo**. NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L.. FERTILIDADE DO SOLO. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, 2007.

DEMATTÊ, J. L. I.; MAZZA, J. A.; DEMATTÊ, J. A. M. Caracterização e gênese de uma topossequência Latossolo Amarelo-podzol originado de material da Formação Barreiras-Estado de Alagoas. **Scientia Agricola**. v.53, n. 1 Piracicaba, 1996

DYNES, J. J.; HUANG, P.M. Influence of organic acids on selenite sorption by poorly ordered aluminium hydroxides, **Soil Science Society of American Journal**, v. 61, p. 772-783, 1997.

ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments **Environmental Pollution**., v. 101 p. 275-284, 1998.

EIRA, A. F. Solubilização microbiana de fosfatos. In: CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M. ; NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo**. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p.243-255.

EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília. 2009. 627p

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Solos, 2006. 306p

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999. 412p

ERNANI, P. R.; BARBER S.A. Composição da solução do solo e lixiviação de cátions afetadas pela aplicação de cloreto e sulfato de cálcio em um solo ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.10, p.41-46, 1993.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, p. 151-159, 2002.

FAO - World reference base for soil resources - WRB. 2.ed. Roma, 2006. 145p. (World Soil Resources Reports, 103)

FIDALSKI, J.; STENZEL, N.M.C. Nutrição e produção da laranjeira "Folha Murcha" em porta-enxertos e plantas de cobertura permanente na entrelinha. **Ciência Rural**, Santa Maria. v.36 n.3 p.807-813, 2006

FIDALSKI, J.; TORMENA, C.A. Dinâmica da calagem superficial em um Latossolo vermelho distrófico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.235-247, 2005

FINGER, G. P. Efeito do fósforo sobre a interação das bactérias isoladas da rizosfera de guandu (*Cajanus cajan*) Jaboticabal, 2002. Tese (doutorado).

FONSECA, M. H. P.; GUERRA H. O. C.; 2, LACERDA, R. D. DE; BARRETO, A. N. Uso de propriedades físico-hídricas do solo na identificação de camadas adensadas nos Tabuleiros Costeiros, Sergipe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.4, p.368–373, abr.2007.

FOX, T. R.; COMERFORD, N. B. Low molecular weight organic acids in selected forest soil of the Southwestern USA. **Soil Science Society American Journal**, v. 54 p.1139-1144, 1990.

FRANCHINI, J. C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A., eds. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23 p.533-542, 1999.

FREITAS, A. M. Estudo sobre a presença de ácidos carboxílicos no material particulado atmosférico em ambiente urbano e rural. Dissertação de Mestrado. Londrina. 60f. 2008.

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

GALRÃO, E. Z. Métodos de correção da deficiência de zinco para o cultivo do milho num Latossolo Vermelho Escuro argiloso sob cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18 p. 229-233; 1994

GALRÃO, E. Z. Micronutrientes. In: SOUSA, D. M. G. de; LOBATO, E. (Ed.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. Planaltina- DF: Embrapa Cerrados, 2002. p. 185-226.

GATIBONI, L. C.; SAGGIN, A.; BRUNETTO, G.; HORN, D. FLORES, J.P.C.; RHEINHEIMER, D.S.; KAMINSKI, J. Alterações nos atributos químicos de solo arenoso pela calagem superficial no sistema plantio direto consolidado. **Ciência Rural**, v.33 p. 283-290, 2003.

GE, Y.; MURRAY, P.; HENDERSHOT, W. H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. **Environmental Pollution**, v.107 p.137-144, 2000.

GERRITSE, R. B.; van DRIEL, W. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soil. **J. Environ. Qual.**, v.13, p. 197-204, 1984

GIAROLA, N. F. B.; SILVA, A.P. da.; TORMENA, C.; SOUZA, L. da S.; RIBEIRO, L. da P. Similaridades entre o caráter coeso dos solos e o comportamento *hardsetting*: estudo de caso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.239-247, 2001

GODO, G. H.; REISENAUER, H. M. Plant effects on soil manganese availability. **Soil Science Society American Journal**, v.44, p.993-995, 1980

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

GRUPO PAULISTA DE ADUBAÇÃO E CALAGEM PARA CITROS – GPACC. Recomendações de adubação e calagem para citros no Estado de São Paulo. Laranja, Edição Especial: p.1-27, 1994.

GUCKERT, A. Significance of roots and their exudates as sources organic soil substances. **Soil Utilization and Soil Fertility**, v. 206. n.4. p: 97-113. 1992 [Abstract]

GUDDANTI. S.; CHAMBERS. J. L. GSROOT – Automated Root Length Measurement Program. Version 5.0. 1993

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J, J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q. ; CAMPOS, M.L. Elementos traços em solos, sedimentos e águas. In: V SIMPOSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE AREAS DEGRADADAS – Água e Biodiversidade. **Resumos**. Belo Horizonte, 2002.

GUPPY, C. N.; MENZIES, N. W.; MOODY, P. W.; BLAMEY, F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. **Austr. J. Soil Res.**, v.43 p.189-202, 2005.

HAWES M. C, GUNAWARDENA U, MIYASAKA S, ZHAO X. The role of root border cells in plant defense. **Trends Plant Sci.** v.5, p.128–133. 2000

HEDLEY, M. J; NYE, P. H.; WHITE, R. E. Plant-induced changes in the rizosphere of rape (*Brassica napus* Mar. Esmeráid) seedings. II.Origin of the pH change. *New Phythol.*, v.91 p. 31-44, 1982

HEES, P. A. W. van; JONES, D. L.; GODBOLD, D. L. Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 34, n. 9, p. 1261-1272, set. 2002

HELMKE, P. A.; SALAN, A. K.; Measurement and behavior of indigenous levels of the free hidratated cations of Cu, Zn and Cd in the soil-water system (compact disc). In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOGEO – CHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 3; Paris, 1997.

HENRY, J. R. An overview of the phytoremediation of lead and mercury. National Network of environmental Management Studies (NNEMS). Washington, D. C.: U. S. Environmental Protection Agency, 2000. p.51.

JACOMINE, P. K. T. Distribuição geográfica, característica e classificação dos solos coesos dos Tabuleiros Costeiros. In: REUNIÃO TECNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, Cruz das Almas, 1996. **Anais.** Aracaju, EMBRAPA- CPATC e CNPMF/ EAUFBA/IGUFBA, 1996. P. 13-26.

JANSSEN, R. P. T.; BRUGGENWERT, M.G.M.;VAN RIEMSDIJK, W.H. Interaction between citrate and montmorillonite – Al hydroxide polymer systems. **European Journal of Soil Science**, Dorchester, v.48. p. 463-472, 1997.

JONES, D. L.; DARRAH, R. Role of root derived organic acids in mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant Soil*, v. 166. p. 247-257, 1994.

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere-a critical review. **Plant Soil**, v.205, p. 25-44, 1998.

KABATA-PENDIAS A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 3. ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

KABATA-PENDIAS A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 1992

KABATA-PENDIAS, A. Soil- Plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p. 143-149, 2004.

KAMINSKI, J. et al., Eficiência da calagem superficial e incorporada precedendo o sistema plantio direto em um Argissolo sob pastagem natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v.29 n.4 2005

KENG, J. C. W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. Proc. Soil Crop Sci. Soc., v.33. p.119-126, 1974.

KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ, V., V. H.; FONTES, L. E.; FONTES, M. P. F. **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentável**. Viçosa, 1996, p. 823-836.

KOCHIAN, L. V. Cellular mechanisms of aluminium toxicity and resistance in plant. **Plant Physiology Plant Molecular Biology**, v.46, p. 237-260, 1995

KORNDÖRFER, G. H. et al. Formas de adição de zinco a um formulado NPK e seu efeito sobre a produção de milho. **Scientia Agricola**., Piracicaba, v. 52, n. 3. 1999

KPOMBLEKOU-A, K.; TABATABAI, M.A. Effect of low molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils. **Agric. Ecosyst. Environ.**, v.100, p.275-284, 2003.

LÃ, O. R. Extração Sequencial de Metais Pesados do Solo. 1998. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998

LASAT, M. M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, v.2, 25 p., 2000.

LIMA, C. C. U. Evidências da ação tectônica nos sedimentos da formação Barreiras presentes do litoral de Sergipe e ao norte da Bahia. **Revista de Geografia**. Recife: UFPE – DCG/NAPA, v. especial VIII SINAGEO, n. 1, 2010

LIMA, C. C. U. Caracterização Sedimentológica e aspectos neotectônicos do Grupo Barreiras no Litoral Sul do estado da Bahia. Tese de Doutorado, 2002..UFBA. 141p.

LIMA NETO et al., Atributos químicos, mineralógicos e micromorfológicos de horizontes coesos de Latossolos e Argissolos dos Tabuleiros Costeiros do Estado de Alagoas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v.34 n.2, 2010

LI, M.G.; SHINANO, T.; TADANO, T. Distribution of exudates of lupin roots in the rhizosphere under phosphorus deficient conditions. **Soil Science Plant Nutrition**, v.43, p.237-245, 1997

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York, John Wiley and Sons, 1979. 449p

LOPES, A. S ; SILVA M. DE C. ; GUILHERME, L.R. G. Acidez do solo e calagem. São Paulo, ANDA 1991. 22 p. (Boletim Técnico, 1)

MACNAIR, M. R, BAKER, A.J. M Metal tolerance in plants: evolutionary aspects. In ME Farago, ed, Plants and the Chemical Elements. VCH, Weinheim, Germany, p. 68–86, 1994.

MADRID, L; DÍAZ-BARRIENTOS, E. Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. **J. Soil**. 1992

MAGALHÃES, A. F. de J. Nutrição mineral e adubação de citros irrigado. **Circular Técnica** 79. EMBRAPA. Cruz das Almas. 2006

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: Micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo: Produquímica, 1994. 153 p.

MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas, Piracicaba: CERES, 2006.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M. F.; LAVRES JÚNIOR, J.; MALAVOLTA, M. Micronutrientes e metais pesados – essencialidade e toxidez. In: PATERNIANI, E. (Ed). **Ciência, agricultura e sociedade**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. Cap 4, p.117-154.

MARIANOWSKI, T. Avaliação da capacidade de complexação da solução do solo comparando sistemas de plantio direto e convencional.. Londrina. Universidade de Londrina. 2006. 65 p. Dissertação de Mestrado

MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N.; SCHULZE, D. G. Trace elements in Cerrado soils. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 2, p. 103-142, 2002.

MARQUES, T. C. L. L de S. E M.; MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesq. Agropec. Bras.** v.35 n.1 p. 121-132. 2000(a)

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

MARTELL, A. E.; SMITH, R. M. Critical stability constants. NIST Standard Reference Database 46, Version 2.0, NIST, Gaithersburg, USA, 1995

MARTINEZ, C. E. ; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environ. Pollut.**, v.107 p:153-158, 2000

MATTOS JR., D.; BATAGLIA, O. C.; QUAGGIO, J. A. Nutrição dos citros. In: MATTOS JR., D.; NEGRI, J.D.; PIO, R. M.; POMPEU JUNIOR, J. (Eds). **Citros**. Campinas, São Paulo: Instituto Agrônômico e FUNDAG, 2005.p. 197-219.

MATTOS JR., D.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H. ; ALVA, A. K. Nutrient content of biomass components of Hamlin sweet orange trees. **Scientia Agrícola**, v.60, p.155-160, 2003.

MATTOS JR., D.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; BOARETTO, R. M. Citrus: manejo da fertilidade do solo para alta produtividade. **Informações Agronômicas**, n.128, p.5-12, 2009.

McBRIDE, M. B. Environmental Chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.

McLAUGHLIN, M. J.; SMOLDERS, E.; R. MERCCKX. Soil-root interface: physicochemical process. In: HUANG, P. M., ADRIANO, D.C., LOGAN, T.J.; CHECKAI, R.T. **Soil Chemistry and ecosystem health**. Madison, WI. 1998, p. 233-277.

MELO, E. E. C. DE; NASCIMENTO, C. W. A do ; SANTOS, A. C. Q.; SILVA A. S. D A, Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciência agrotécnica**., Lavras, v. 32, n. 3, p. 776-784, maio/jun., 2008

MELO FILHO, J. F. de; SOUZA, A. L. V.; SOUZA, L. da S. Determinação do índice de qualidade subsuperficial em um Latossolo Amarelo Coeso dos Tabuleiros Costeiros sob floresta natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, n.6, p.1599-1608, 2007.

MEURER, E. J. Fatores que influenciam o crescimento e o desenvolvimento das plantas. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L .F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do solo**. Viçosa, SBCS, p. 65 - 90 , 2007

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006. 285p.

MIELNICZUK, J. Economicidade da calagem. In: RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C.; SILVA, N. M., eds. **Acidez e calagem no Brasil**. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1983. p. 62-77.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. ; CALEGARI, A. Effects of addition crop residues on the leaching of Ca and Mg in Oxisols. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PLANT-SOIL INTERACTIONS AT LOW pH, 4., Belo Horizonte, 1996. **Resumos**. Belo Horizonte, SBCS/ Embrapa-CPAC, 1996. p.8.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; FRANCHINI, J. C. Neutralização da acidez do perfil do solo por resíduos vegetais. **Informações Agronômicas**., n. 92, p.1-8, 2000 a. (Encarte Técnico)

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. ; FRANCHINI, J.C. Resíduos vegetais: Influência na química de solos ácidos. In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS NO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO, 1., Ponta Grossa,

2000. **Anais**. Ponta Grossa, Associação dos Engenheiros Agrônomos dos Campos Gerais, 2000 b. p. 82-94.

MOITA NETO, J. M. Estatística multivariada: uma visão didático-metodológica. **R. Filos. Ens.**, v. 1, p. 1, 2004.

MORAES, M. F. de. **Mobilidade de íons em solo ácido com aplicação de calcário e material vegetal em superfície**. Dissertação de Mestrado, Campinas, IAC, 2005.

MORAGHAN, J. T.; H. J. MASCAGNI, Jr. Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities. In MORTVEDT et al. (eds.) **Micronutrients in Agriculture**, 2<sup>a</sup> edition. p. 371- 425, 1991.

MOREAU, A. M. S. dos S. et al. Caracterização de solos de duas toposseqüências em Tabuleiros Costeiros do sul da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 30; p. 1007-1019, 2006

MORELLI, J. L.; DALBEN, A. E.; ALMEIDA, J. O. C.; DEMATTÊ, J. L. I. Calcário e gesso na produtividade da cana-de-açúcar e nas características químicas de um Latossolo de textura média álico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, p.187-194, 1992.

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

NASCIMENTO, G. B. **Caracterização dos solos e avaliação de propriedades edáficas em ambientes de Tabuleiro Costeiro da região norte fluminense (RJ)** 2001. 162f. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo) Instituto de Agronomia, Univ. Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 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 Agricola**, v.60, n.1, p.167-173, 2003

NASCIMENTO C. W. A.; FONTES, R. L. F. NEVES, J. C. L.; MELÍCIO A. C. F. D. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26 p: 599-606, 2002

NATALE, W; PRADO, R. M.; CORRÊA, M. C. M.; SILVA, M. A. C.; PEREIRA, L. Resposta de mudas de goiabeira à aplicação de zinco. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.24, n.3, p.770-773, 2002.

NORVELL, W. A. Reactions of metal chelates in soils and nutrients solutions. In. MORTVEDT, J. J; COX, F. R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison, WI. 1991, p.187 – 227

NUNES, F. C. **Pedogênese e evolução de solos vermelhos e amarelos de tabuleiros em uma toposseqüência no Litoral Norte da Bahia**. 2005. 210p.

(Dissertação Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador- BA.

OLIVEIRA T. S; COSTA, L. M. Metais pesados em solos de uma topolitosseqüência do triângulo mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28 p.785-796, 2004

PAIS, I.; JONES JR., J. B. **The handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 223p, 2000

PAVINATO, P. S.; C.A ROSOLEM. Disponibilidade de nutrientes no solo - decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32; p.911-920, 2008

PEARSON, R. G. Acids and Bases. **Science**, v.151, p.172-177, 1996.

PEGORARO, R. F. **Fluxo difusivo de micronutrientes catiônicos em resposta a adição de compostos orgânicos ao solo**. 2003. 78p (Tese de Mestrado)Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa,. 2003

PEGORARO, R. F. et al., Fluxo difusivo e biodisponibilidade de zinco, cobre, ferro e manganês no solo: Influência da calagem, textura e resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 859-868, 2006

PEIXOTO, C. P. et al. Análise de crescimento de diferentes genótipos de citros cultivados sob déficit hídrico. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal - SP, v. 28, n. 3, p. 439-443, 2006

PEREIRA , N. M. Z. **Influência do pH e da adição de zinco na massa seca de milho e na composição química de dois solos ácidos**. 2005 (Dissertação de Mestrado). Lages. Santa Catarina.UESC, 2005

PÉREZ, D. V.; MANZATTO, C. V.; ALCANTARA, S. de; WASSERMAN, M. A. Geoquímica dos solos brasileiros. In: Cássio Roberto da Silva. (Org.). **Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CPRM, 2006, v., p. 36-42.

PERWAK, J., BYSSHE, S., GOYER, M. An exposure and risk assessment for copper. Washington, DC: EPA. EPA-440/4-81-015; 1980

PETRERE, C.; ANGHINONI, I. Alteração de atributos químicos no perfil do solo pela calagem superficial em campo nativo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25 p.885-895, 2001.

PHILLIPS, J. D. Development of texture contrast soils by combination of bioturbation and translocation. *Catena*, v.70 p.92-104, 2007

PIRES, A A. M.; MATTIAZZO, M. E. Cinética de solubilização de metais pesados por ácidos orgânicos em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v.31 n.1 2007

QUAGGIO, J. A. **Acidez e calagem em solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2000.111p

QUAGGIO, J. A.; MATTOS JUNIOR, D. ;CANTARELLA, H.; BOARETTO, R.M. Citros: Manejo da fertilidade do solo para alta produtividade. **Informações Agrônômicas**, n. 128. Dezembro. 2009. INPI, Piracicaba.

QUAGGIO, J.A.; MATTOS JR., D. ;CANTARELLA, H. Manejo da fertilidade do solo na citricultura. In: MATTOS JUNIOR, D.; DE NEGRI, J.D.; PIO, R.M.; POMPEU JUNIOR., J., orgs. **Citros**. Campinas, Instituto Agrônomo, 2005. v. 1. p. 483-517.

QUAGGIO, J. A.; PIZA JUNIOR, C. T. Frutíferas tropicais. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS, 2001. p. 459-492.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1983. 31p. (Boletim Técnico, 81).

REZENDE, J. O.; MAGALHÃES, A. F. de J.; SHIBATA, R. T.; ROCHA, E. S.; FERNANDES, J. C.; BRANDÃO, F. J. C. ; REZENDE, V. J. R. P. **Citricultura nos solos dos Tabuleiros Costeiros**: análise e sugestões. Salvador: SEAGRI - BA. 2002. 97p

REZENDE, J. O. **Solos coesos dos Tabuleiros Costeiros: limitações agrícolas e manejo**. Salvador, SEAGRI-SPA, 2000. 117p. (Série Estudos Agrícolas, 1)

RHOTON, F. E. Influence of time on soil response to no-till practices. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.64, n.2, p.700-709, 2000.

RIBEIRO, L. P. Evolução da cobertura pedológica dos tabuleiros costeiros e a gênese dos horizontes coesos. In: WORKSHOP COESÃO EM SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, Aracaju, 2001. **Anais**. Aracaju, EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, 2001. p. 93-121.

RIBEIRO, L. P. Morphological changes in the latosol of the semi-arid region of the State of Bahia-Brasil. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 15. 1994. Acapulco. **Anais...** Acapulco: INEGI, 1994. v. 6b, p. 259-261

RIBEIRO, L. P. Primeiras avaliações sobre a gênese dos solos coesos da região de Cruz das Almas - BA. Salvador: Curso de Pós-Graduação em Geociências da UFBA, 1991. 33f.

RITCHEY, K. D.; COX, F. R.; GALRÃO, E. Z.; YOST, R. S. Disponibilidade de zinco para as culturas do milho, sorgo e soja em Latossolo Vermelho-Escuro argiloso. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 21, n. 3, p. 215- 225, 1986.

ROBINSON, B. H.; LEBLANC, M.; PETIT, D.; BROOKS, R.; KIRKMAN, J.; GREGG, P. The potential of some plant hyperaccumulators for phytoremediation of contaminated soils. In: International Soil Congress, Montepelier (FR), 1998.

ROSSELLI, W.; KELLER, C.; BOSCHI, K. Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil. **Plant Soil**, v. 256, p.265-272, 2003.

ROSSETTI, D. F. Evolução sedimentar miocênica nos Estados do Pará e Maranhão. **Geologia**. USP Ser. Cient. São Paulo, v.6, n.2 p. 7-18. 2006.

SANCHES, A. C.; SILVA, A. P.; TORMENA, C. A.; RIGOLIN, A. T. Impacto do cultivo de citros em propriedades químicas, densidade do solo e atividade microbiana de um Podzólico vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v.23, p.91-99, 1999.

SANTANA, J. G.; LEANDRO, W. M.; NAVES, R. V.; CUNHA, P. P.; ROCHA, A. C. Estado Nutricional da laranja pêra na região central do estado do Goiás avaliada pelas análises foliar e do solo. **Bioscience Journal**, v. 23, n.4, p. 40-49, 2007

SANTOS, J. C. F. **Mobilização de cálcio e alumínio em solos ácidos por compostos orgânicos hidrossolúveis de resíduos vegetais**. 1999. 72p. (Tese de Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.1999

SANTOS, K. S.; NEVES, P. M.; MAGALHÃES, A.F. de J.; REZENDE, J. de O.; COSTA, J.A.; SHIBATA, T.T. **Desenvolvimento do cultivar Tangor Murcote em Latossolo Amarelo subsolado**. 2007.

SARTORI, R. H; BOARETTO, A. E.; VILLANUEVA, F. C. A.;4, FERNANDES, .H. M. G. Absorção radicular e foliar de <sup>65</sup>Zn e sua redistribuição em laranjeiras **Revista Brasileira de Fruticultura**., Jaboticabal - SP, v. 30, n. 2, p. 523-527, 2008

SAS INSTITUTE. Procedure guide for personal computers. Cary, Estados Unidos. 1990

SCHOFIELD, R. K. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. **J. Soil Sci.**, v.1, p1-8, 1949.

SEVERO, M. I. G.; OLIVEIRA, A. H.; VEADO, M. A. R. V.; VEADO, J. C. C.; CARVALHO, F. R.; REVEL, G. determination of Cr, Cu and REEs elements in the Cachoeira basin-Brazil. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES, 3, Nova Friburgo, 1999. **Anais**, 1999. 5p. (CD-ROM)

SILVA, A. J. N.; RIBEIRO, M. R.; MERMUT, A. R.; BENKE, M. B. Influência do cultivo contínuo da cana de açúcar em Latossolos Amarelos coesos do estado de Alagoas: propriedades micromorfológicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.22, p.515-525, 1998.

SILVA, I. R.; SMYTH, T.J.; BARROS N.F.; NOVAIS, R.F. Physiological aspects of aluminium toxicity and tolerance in plants. In: ALVAREZ V, V. H. ; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N. F.; MELLO, W. V.; COSTA, L. M. eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, sociedade Brasileira de ciência do solo, v.2. p. 277-335, 2002

SILVA, V. A. **Potássio em solos de regiões cafeeiras de Minas Gerais: Formas e cinética de liberação por ácidos orgânicos**. 1999. 104p. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras: UFLA, 1999

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Energia livre da reação de adsorção de cobre em Latossolos ácricos. **Scientia Agrícola**, v.56, n.4, p.1117-1122, 1999

SIMÃO, S. Tratado de fruticultura. Piracicaba: FEALQ, 1998. 760p.

SIQUEIRA, J. O. Avanços em fundamentos e aplicação de micorrizas. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 1996. 290 p

SIQUEIRA, J. O. et al. Micorrizas e degradação do solo: Caracterização, Efeitos e Ação Recuperadora. In: CERETTA, C.A.; SILVA, L.S.; REICHERT, J.M. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG, sociedade Brasileira de ciência do solo, v 5. p. 219-306, 2007

SOBRAL, L. F.; IVO, W. M. P.; RANGEL, J. H. A.; CINTRA, F. L. D. Avaliação crítica da história de uso dos solos nos Tabuleiros Costeiros do Nordeste do Brasil. In: ARAUJO, Q.R.de, **500 anos de uso do solo no Brasil**. Ilhéus: 2002. p. 447-461.

SOUZA, C. A. S.; GUIMARÃES, P. T. G.; FURTINI NETO, A. E.; NOGUEIRA, F. D. Resposta de três cultivares de cafeeiro (*Coffea arabica* L.) ao zinco aplicado via solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27., 1999, Brasília, **Resumos...** Brasília: Universidade de Brasília/EMBRAPA Cerrados/SBCS, 1999. CD-Rom

SOUZA, E. C. A.; FERREIRA, M. E Zinco. In: FERREIRA, M. E ; CRUZ, M.C.P. eds. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba, POTAFOS/CNPq, 1991.p.219-242.

SOUZA L. da S.; SOUZA, L. D.; PAIVA, A. de Q; RODRIGUES A. C. V.; RIBEIRO L. da S. Distribuição do sistema radicular de citros em uma topossequência de solos de Tabuleiro Costeiro do Estado da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.1, p. 503-513, 2008

SOUZA, L.S.; BORGES, A. L.; CINTRA, F. L. D.; SOUZA, L. D.; MELLO IVO, W. M. P. Perspectivas de uso dos solos dos Tabuleiros Costeiros. In: ARAÚJO, Q.R.A., org. **500 anos de uso do solo no Brasil**. Ilhéus, Editus, 2002. p.521-580.

SPOSITO, G. The future of an illusion: Ions activities in soil solution. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.514-518, 1984

STEVENSON, F. J. Organic acids in soil. In: McLAREN, A. D.; PETERSON, G. H. (eds). **Soil biochemistry**. Arnold : [s.n.], 1967. p.119-146.

STOYANOVA, Z.; DONCHEVA, S. The effect of zinc supply and succinate treatment on plant growth and mineral uptake in pea plant. **Braz. J. Plant Physiol.**, V.14, N.2, p.111-116, 2002

STROBEL, B. J.; BERNHOLF, I.; BORGGAARD, O. K. Low molecular- weight aliphatic acids in soil solution under different vegetations determined by capillary zone electrophoresis. **Plant Soil**, v. 212, p. 115-121, 1999.

STROBEL, B. W. Influence of vegetation on molecular- weight carboxylic acids in soil solution: a review. **Geoderma**, v.99, p.169-198, 2001.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3 ed. 1996, New York.

SUGUIO, K; NOGUEIRA, A. C. R. Revisão crítica dos conhecimentos geológicos sobre a Formação (ou Grupo?) Barreiras do Neógeno e o seu possível significado como testemunho de alguns eventos geológicos mundiais. **Geociências**, São Paulo, 18(2), p. 461-479, 1999

SUOMINEN, K.; KITUNEN, V.; SMOLANDER, A. Characteristics of dissolved organic matter and phenolic compounds in forest soils under silver birch (*Betula pendula*). Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*). **European Journal of Soil Science**, v. 54, p. 287-293, 2003.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.

TECHIO, J. W. **Crescimento de milho em solução com alumínio e produção de ácidos orgânicos de baixo peso molecular**. 91p. 2009. (Dissertação de Mestrado), Universidade de Passo fundo , 2009.

TOKESHI, H. Doenças e pragas agrícolas geradas e multiplicadas pelos agrotóxicos. *Cultivar*. P.17-24. 2002

VANSTEVENINCK, R. F. M.; VANSTEVENINCK, M. E.; FERNANDO, D. R.; GODBOLD, D. L.; HORST, W. J.; MARSCHNER, H. Identification of zinc-containing glogules in roots of a zinc-tolerant ecotype of *Deschampsia caespitosa*. **Journal of Plant Nutrition**, Monticello, v.10, p.1239-1246, 1987

VILAS BOAS, G. S.; SAMPAIO, F. J.; PEREIRA, A. M. S. The Barreiras Group in the Northeastern coast of the State of Bahia, Brazil: depositional mechanisms and processes. **An. Acad. Bras. Ciênc.**, v.73, n.3, p.417-427, set. 2001.

WALLENDER, H.; JOHANSSON, J; PALLON, J. PIXEL, L. Analysis to estimate the elemental composition of ectomycorrhizal rhizomorphs grown in contact with different minerals in forest soil. *FEMS, Microbiol. Ecol.* v.9, p-147-156, 2002.

YAMADA, T. Deficiências de micronutrientes, Ocorrência, detecção e correção: O sucesso da experiência brasileira. POTAFOS. **Informações Agronômicas**, n.105, 2004

YONEBAYASHI, K. et al. Distribution of heavy-metals among different bonding forms in tropical peat soils. **Soil Sci. Plant Nutr.**, v.40, p: 425-434, 1994.

ZAHARIEVA, T.; RÖMHELD, V. Specific Fe (II) uptake system in strategy plants inducible under Fe deficiency. **Journal of Plant Nutrition**, V.23, p.1733-1744, 2000

ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Nutrient concentration in soil water extracts and soybean nutrition in response to lime and gypsum applications to an acid Oxisol under no-till system. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.79, p.169-179, 2007

ZEITOUNI, C. F. Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um Latossolo Vermelho-amarelo distrófico, 2003. 91p. (Dissertação de Mestrado). IAC, Campinas. 2003.

