

IGNACIO ASPIAZÚ

**EXTRAÇÃO DE FERRO E MANGANÊS POR MEHLICH-1,
MEHLICH-3 E DTPA EM SOLOS DE MINAS GERAIS E DA BAHIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2004

IGNACIO ASPIAZÚ

**EXTRAÇÃO DE FERRO E MANGANÊS POR MEHLICH-1,
MEHLICH-3 E DTPA EM SOLOS DE MINAS GERAIS E DA
BAHIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 31 de agosto de 2004.

Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Conselheiro)

Prof. Júlio César Lima Neves
(Conselheiro)

Prof. Renildes Lúcio Ferreira Fontes

Prof^ª. Hermínia Emília Prieto Martinez

Prof. Victor Hugo Alvarez V.
(Orientador)

Ao meu pai, Celestino (in memoriam),

Ao meu irmão Esteban (in memoriam),

À minha mãe, Martha, pelo amor e apoio constantes.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realização do curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo.

Ao Professor Víctor Hugo Alvarez V., pela orientação e paciência durante todo o tempo do Curso de Pós-Graduação. E à sua esposa, D. Zélia, pelo carinho que sempre teve por mim.

À Daniele, por seu amor e pelos seus incentivos constantes e ajuda inestimável nos momentos mais difíceis.

Aos meus tios, Rogelio e Julio e suas famílias, que, mesmo não estando por perto, sei que sempre posso contar com eles.

À Hilda, pelo carinho e constante apoio nos bons e nos maus momentos.

Aos colegas Adílson, Augusto, Carlos Kurihara, Daniela e João José, pela amizade e por tudo que aprendi com eles.

Ao Marco Valle, que mostrou ser realmente um amigo para todas as horas.

Ao Alexandre Paiva, pela amizade sincera, pelos conselhos nas análises estatísticas e pelas conversas sempre proveitosas.

Ao amigo e parceiro de laboratório Arlindo, pela valiosa ajuda nas análises químicas e pelo apoio constante.

Aos professores conselheiros Maurício Ferreira Fontes e Júlio César Lima Neves, pelos aconselhamentos e pelas sugestões.

Ao professor Renildes Ferreira Fontes, pelo apoio e aconselhamentos.

À professora Hermínia Emília Prieto Martinez, pelas sugestões feitas para a melhoria da tese.

Ao professor Hugo Ruiz e sua esposa, Martha, que sempre me incentivaram durante esse período de pós-graduação.

Aos professores Ivo Ribeiro Silva e José Ivo Ribeiro, pelos preciosos conselhos e ajuda na construção do banco de dados.

Ao Dr. Raphael Fernandes, pelas sugestões e conselhos.

Ao Ernando, pelos sempre bem-vindos conselhos sobre as análises químicas mais complicadas.

À D. Sônia e à Luciana, pela dedicação a seu trabalho e ajuda inestimável.

Ao Sr. Ciro, que recebeu as amostras no banco de solos e sempre cooperou muito na realização dos trabalhos de casa de vegetação.

Aos laboratoristas do Departamento de Solos, que sempre estiveram presentes nos momentos de necessidade, em especial Carlos, Cláudio, Jorge, Zélia e Geraldo Robésio.

A todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram com a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

IGNACIO ASPIAZÚ, filho de Celestino Aspiazú e Martha Pazos de Aspiazú, nasceu em Ames, no Estado de Iowa, nos EUA, em 22 de outubro de 1976. Chegou ao Brasil em 29 de março de 1977, fixando residência em Viçosa.

Em março de 1995 iniciou o Curso de Graduação em Agronomia na Universidade Federal de Viçosa.

Em agosto de 2001, iniciou o Curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, sob orientação do Prof. Víctor Hugo Alvarez V.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
3. MATERIAL E MÉTODOS	11
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
5. RESUMO E CONCLUSÕES	43
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

RESUMO

ASPIAZÚ, Ignacio, M.S. Universidade Federal de Viçosa, agosto 2004. **Extração de ferro e manganês por Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em solos de Minas Gerais e da Bahia.** Orientador: Víctor Hugo Alvarez V. Conselheiros: Júlio César Lima Neves e Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Os objetivos deste trabalho foram determinar as taxas de recuperação de Fe e de Mn pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA; e modelar as variações dessas taxas em relação às características ligadas à capacidade tampão do solo. Foram realizados dois experimentos na Universidade Federal de Viçosa, utilizando 15 solos, seis dos quais foram estudados na ausência e presença de calagem e cada um recebeu seis doses dos micronutrientes Fe ou Mn, sendo que cada micronutriente foi considerado em um experimento diferente. Os experimentos foram montados simultaneamente, em delineamento em blocos casualizados, com três repetições. A extração foi feita com os métodos Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA e a dosagem por espectrofotometria de absorção atômica. Os teores de Fe e Mn recuperados pelo Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA aumentaram com o aumento das doses aplicadas desses nutrientes aos solos, sem ou com calagem. A capacidade de extração do Fe dos solos seguiu, nas médias dos solos, a seguinte ordem: Mehlich-1 > Mehlich-3 > DTPA, enquanto a capacidade de extração do Mn dos solos foi, nas médias dos solos: Mehlich-3 > Mehlich-1 > DTPA. Os teores obtidos pelos extratores Mehlich-3 e DTPA foram os que mais variaram em relação à capacidade tampão do solo. Nos solos com calagem foram obtidas menores taxas de recuperação do Fe e do Mn. As taxas de recuperação de Fe e Mn dos solos pelos extratores usados estão relacionadas com os teores de matéria orgânica, de argila e com o equivalente de

umidade. Apesar dos teores diferentes de Fe disponível, os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA estão altamente correlacionados uns com os outros, sugerindo uma capacidade preditiva semelhante com relação ao Fe disponível. No caso do Mn, somente existe correlação entre Mehlich-1 e DTPA nos solos sem calagem e entre Mehlich-3 e DTPA nos solos com calagem.

ABSTRACT

ASPIAZÚ, Ignacio, M.S. Universidade Federal de Viçosa, august 2004. **Extraction of iron and manganese by Mehlich-1, Mehlich-3 and DTPA in soils from Minas Gerais and Bahia.** Advisor: Víctor Hugo Alvarez V. Committee members: Júlio César Lima Neves e Maurício Paulo Ferreira Fontes.

The increase of the demand for micronutrients in agriculture and the concern with the environmental impacts of the agricultural activity on the soil has been raising growing interest in the last years. The objectives of this work were to determine the recovery rates of Fe and Mn by the extractors Mehlich-1, Mehlich-3 and DTPA; and to model the variations of those rates in relation to the characteristics linked to the buffer capacity of the soil. Two experiments were set up at the Federal University of Viçosa, using 15 soils, six of which were studied in the presence and in the absence of liming and each one received six doses of the micronutrientes Fe or Mn, each micronutrient being considered in a different experiment. The experiments were simultaneously set in a randomized block design, with three replicates. The extraction was made with the methods Mehlich-1, Mehlich-3 and DTPA and the dosage by atomic absorption spectrophotometry. The contents of Fe and Mn recovered by Mehlich-1, Mehlich-3 and DTPA increased lineally with the increase of the applied doses of those nutrients to the soils, independently of liming. The soil Fe extraction capacity proceeded, on average, the following order: Mehlich-1 > Mehlich-3 > DTPA, while the soil Mn extraction capacity was, on average: Mehlich-3 > Mehlich-1 > DTPA. The contents obtained by the extractors Mehlich-3 and DTPA were the ones that varied most in relation to the

soils buffer capacity. In the soils with liming, smaller recovery rates of Fe and Mn were obtained. The recovery rates of soil Fe and Mn by the extractors are related with the contents of organic matter, clay and with the moisture equivalent. In spite of the different amounts of available Fe in the soils, the extractors Mehlich-1, Mehlich-3 and DTPA are highly correlated among them, suggesting a similar predictive capacity if it is considered the available Fe. In the case of Mn, correlation only exists between Mehlich-1 and DTPA in the soils without liming and among Mehlich-3 and DTPA in the soils with liming.

1. INTRODUÇÃO

A agricultura brasileira passa por uma fase em que a produtividade, a eficiência, a lucratividade e a sustentabilidade dos processos produtivos são aspectos da maior relevância (Lopes, 1999). Nesse contexto, os micronutrientes, cuja importância é conhecida há décadas, apenas mais recentemente passaram a ser utilizados de modo mais rotineiro nas adubações em várias regiões e para as mais diversas condições de solo, clima e culturas no Brasil. Os principais motivos que despertaram o maior interesse pela utilização de fertilizantes contendo micronutrientes no Brasil são: a) o início da ocupação da região dos cerrados, cujos solos são com frequência deficientes em micronutrientes; b) o aumento da produtividade de inúmeras culturas com maior remoção e exportação de todos os nutrientes; c) a incorporação inadequada de calcário ou a utilização de doses elevadas propiciando o aparecimento de deficiências induzidas; d) o aumento na produção e na utilização de fertilizantes NPK de alta concentração, reduzindo o conteúdo incidental de micronutrientes nesses produtos; e, e) o aprimoramento da análise de solos e análise foliar como instrumentos de diagnose de deficiências de micronutrientes (Lopes, 1999).

A avaliação dos nutrientes no solo é necessária para determinar sua disponibilidade para as culturas, que, segundo Alvarez V. (1996), é a concentração dos mesmos, recuperados do solo por um método de extração, que

se correlaciona estreitamente com o conteúdo do nutriente na planta. Os métodos de determinação das formas disponíveis de micronutrientes no solo ainda não estão bem definidos para Minas Gerais e Bahia, porém a extração dos mesmos pode ocorrer com a utilização de extratores como Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA.

Nos manuais de recomendação de corretivos e fertilizantes de vários Estados do Brasil, a recomendação de micronutrientes é baseada em tabelas confeccionadas com base nos estudos de correlação e calibração. Entretanto, atualmente, buscam-se métodos para dar um maior embasamento teórico às recomendações como, por exemplo, o FERTCALC[®]. Por este método, a recomendação de adubação é resultante do balanço entre as quantidades de nutrientes requeridas pelas plantas visando atingir uma ótima produtividade e o suprimento pelo solo. Dentre as características positivas do FERTCALC[®], tem-se a percepção de lacunas de conhecimento e da falta de informações satisfatórias sobre a interpretação de resultados de análise de fertilidade do solo e recomendação de corretivos e fertilizantes (Novais & Smyth, 1999). Dentre as informações necessárias para o desenvolvimento de tais sistemas estão as taxas de recuperação pelo extrator em função das doses do nutriente adicionado, que não são muito comuns na literatura. Essas taxas, juntamente com o teor de nutriente disponível no solo, o nível crítico e a declividade que relaciona o nutriente recuperado em função das doses adicionadas (Alvarez V., 1996), específicos para o solo a ser cultivado e a cultura a ser plantada, são fundamentais para o sucesso da adubação.

Os objetivos deste trabalho foram determinar as taxas de recuperação de Fe e Mn em função das doses adicionadas em 15 solos dos estados da Bahia e Minas Gerais pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA e modelar as variações dessas taxas em relação à calagem e às características ligadas à capacidade tampão do solo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Ferro

Formas de ocorrência do ferro no solo

O Fe constitui cerca de 50 g/kg em peso da crosta terrestre, estando presente invariavelmente em todos os solos (Borkert et al., 2001). Nas rochas ígneas, o Fe é mais abundante em lavas basálticas do que em granitos (Krauskopf, 1972). O basalto apresenta em média 86 g/kg de Fe e o granito, 27 g/kg. Rochas sedimentares, à exceção do folhelho, apresentam baixos teores de Fe, variando de 4 a 10 g/kg. Nos solos, dependendo do material de origem, os teores totais de Fe são extremamente variáveis, ocorrendo na faixa de 10 a 100 g/kg.

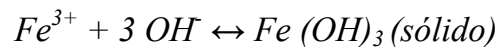
A maior parte do Fe ocorre nas estruturas de minerais como olivina, augita, hornblenda e biotita. Esses minerais constituem a maior fonte de Fe das rochas ígneas. Óxidos de Fe primários que ocorrem em muitos solos incluem a hematita (Fe_2O_3), a ilmenita (FeTiO_3) e a magnetita (Fe_3O_4). Em rochas sedimentares, as formas primárias são alguns óxidos e a siderita (FeCO_3). O Fe pode ocorrer também em minerais secundários, sendo um elemento presente em amplo grupo de minerais de argila (Oades, 1963).

Nos solos altamente intemperizados, os óxidos de Fe acumulam-se como óxidos hidratados na fração argila. Dessa forma, juntamente com óxidos de Al e

caulinita, eles predominam nos perfis.

A fração solúvel do Fe no solo é muito pequena, em comparação ao total. As formas inorgânicas em solução incluem Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ e Fe^{2+} . Em solos bem arejados, a forma Fe^{2+} ocorre em proporção muito pequena, exceto em condições de pH muito baixo.

A solubilidade do Fe é controlada pela solubilidade dos óxidos hidratados de Fe^{3+} . De acordo com Lindsay (1972), a reação que controla essa solubilidade é:



O equilíbrio da reação favorece a precipitação de $Fe(OH)_3$ e é altamente dependente de pH. A atividade de Fe^{3+} em solução decresce com o aumento do pH na proporção de 1.000 vezes a cada aumento de uma unidade de pH. A constante de equilíbrio da reação é de $10^{-39,4}$.

Nas condições de pH entre 5,5 a 6,0 o Fe é absorvido pelas plantas principalmente na forma de Fe^{2+} ou quelatos. A forma Fe^{3+} é de pouca importância, por causa da baixa solubilidade dos compostos de Fe(III).

A relação entre Fe^{3+} e Fe^{2+} nos solos é determinada principalmente pelas condições de aeração. Em solos inundados, a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} provoca um aumento na disponibilidade para as plantas. Essa redução é promovida pelo metabolismo anaeróbico de bactérias. Esse mecanismo é muito importante nos solos inundados para a produção de arroz, por exemplo, onde podem ocorrer sintomas de excesso de Fe, prejudicando o desenvolvimento e a produtividade da cultura.

De acordo com Ponnampetuma (1972), em condições anaeróbicas, o processo de redução, dando origem a Fe^{2+} a partir da solubilização de óxidos hidratados de Fe, pode ser expresso como:



A redução do Fe está associada ao consumo de íons H^+ , resultando na elevação do pH. O reverso ocorre quando há aumento na aeração com diminuição do pH acompanhada pela oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} .

A deficiência de Fe, na maioria das vezes, é causada por desequilíbrio em

relação a outros metais, como Mo, Cu e Mn (Lopes, 1999).

Avaliação da disponibilidade de Fe no solo

Na maioria dos trabalhos de pesquisa realizados no Brasil, visando à seleção de extratores para avaliação da disponibilidade de Fe às plantas, foram usadas as mesmas soluções empregadas para a análise de Cu, Zn ou Mn. As soluções mais usadas são as de Mehlich-1, DTPA e HCl. Camargo et al. (1982) usaram as soluções extratoras Mehlich-1 e DTPA para avaliar a disponibilidade de Fe, Cu, Mn e Zn em 24 solos do estado de São Paulo com amostras retiradas do horizonte superficial. Nas análises efetuadas, ambos os extratores mostraram-se eficientes, porém os teores de Fe extraídos com DTPA correlacionaram-se melhor com o pH das amostras do que os obtidos com a solução de Mehlich-1. Quando foi aplicado calcário, elevando o pH dos solos acima de 6,6, a solução de Mehlich-1 extraiu mais Fe do que a de DTPA. Ou seja, o DTPA mostrou maior sensibilidade à elevação do pH pela calagem.

Os resultados obtidos por Bataglia & Raij (1989) mostraram não haver correlação entre os teores de Fe extraídos por diferentes extratores e a absorção pelas plantas. Entretanto, considerando-se a extração conjunta de todos os micronutrientes, os autores concluíram que as soluções de HCl 0,1 mol/L (pela simplicidade) e de DTPA pH 7,3 (pela maior discriminação em relação à acidez do solo) foram mais indicadas do que a solução de Mehlich-1, que é uma mistura de dois ácidos, e do que a solução de EDTA, que extrai quantidades muito altas de Fe e de Mn. A capacidade de extração de Fe das soluções de CaCl₂ 0,01 mol/L, DTPA pH 5,3, Mehlich-1 relação 1:10, Mehlich-1 relação 1:4 e Mehlich-3 foi comparada com a solução extratora DTPA pH 7,3, método oficial no estado de São Paulo (Abreu et al., 1998). Os resultados evidenciam que a solução de CaCl₂ 0,01 mol/L extraiu pequenas quantidades de Fe, entre 0,1 e 0,5 mg/dm³. Esses baixos valores foram observados em solos com teores altos de Fe extraídos pelo DTPA pH 7,3. Ainda, observaram correlação significativa entre Fe-DTPA pH 7,3 e Fe-Mehlich-1 ($r = 0,81^*$) e entre Fe-DTPA pH 7,3 e Fe-CaCl₂ 0,01 mol/L ($r = 0,66^*$).

A interpretação dos resultados de análise de solo geralmente dá maior enfoque para

outros micronutrientes como B e Zn, cujas deficiências são mais generalizadas nos solos brasileiros (Borkert et al., 2001).

Manganês

Formas de ocorrência na crosta terrestre

O Mn é um dos micronutrientes requeridos para o crescimento normal das plantas, pois apresenta efeitos marcantes em sua nutrição, tanto do ponto de vista de deficiência como de toxicidade (Borkert et al., 2001). Ambos os efeitos causam perdas significativas na produção das plantas cultivadas.

No solo, o Mn ocorre nas formas de Mn (II) e óxidos, cujas concentrações totais variam de 20 a 3.000 mg/kg (Reisenauer, 1988). Para o estado de São Paulo, a concentração média de Mn total variou de 514 a 2.000 mg/kg, respectivamente, em solo derivado do arenito de Bauru e em Nitossolo (Catani & Gallo, 1951). Para o estado do Paraná, os teores disponíveis de Mn extraídos com a solução de NH_4OAc 1 mol/L pH 7,0 em amostras de solo, mantidos com a umidade de campo, variaram de 0,5 a 3,0 mg/kg (Miyazawa et al., 1993). A concentração de Mn varia também com a profundidade no perfil do solo, ocorrendo acúmulo na superfície devido à reciclagem e às adubações. Na superfície do solo também ocorrem as maiores flutuações nos teores de Mn disponível para as plantas, devido às variações na temperatura e na umidade (Pavan & Miyazawa, 1984).

Avaliação da disponibilidade de Mn no solo

A disponibilidade de Mn no solo depende principalmente do pH, do potencial de oxi-redução, do teor e da qualidade da matéria orgânica e do equilíbrio com outros cátions, principalmente Fe, Ca e Mg (Reisenauer, 1988). Nos processos de intemperização da rocha matriz, ocorre a liberação do Mn, o qual é rapidamente transformado em óxidos através de reações químicas e biológicas, e apenas uma pequena parte permanece na solução do solo como íon divalente (Mn^{2+}). As interações entre as reações químicas e biológicas no solo determinam o grau de disponibilidade do Mn para as plantas. Para os solos brasileiros, há inúmeras

evidências de que as reações biológicas são as principais responsáveis pelo controle da solubilidade de Mn (Miyazawa et al., 1993; 1996).

As principais áreas agrícolas do Brasil estão localizadas sobre solos ácidos, onde é mais provável que o crescimento das plantas seja limitado pela toxicidade de Mn. Nesses solos, a calagem é a prática recomendada para neutralizar a acidez e melhorar a disponibilidade de cátions básicos, principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+} (Martini et al., 1974). Entretanto, a calagem excessiva diminui a disponibilidade de Mn, que pode, em certos casos, atingir níveis de deficiência (Novais et al., 1989). Mesmo em solos ácidos, pode ocorrer deficiência de Mn devido à baixa concentração na solução do solo. Sintomas de deficiência e de toxicidade de Mn têm sido constatados em várias culturas nas diversas regiões agrícolas brasileiras (Malavolta & Gomes, 1961; Borkert, 1973; Silva, 1976; Malavolta, 1980; Hannam & Ohki, 1988; Reuter et al., 1988; Novais et al., 1989; Borkert, 1991). De uma maneira geral, a deficiência é caracterizada por clorose e necrose da superfície das folhas velhas, e a clorose pode progredir para entre as nervuras. A toxicidade aparece inicialmente também em folhas jovens, caracterizada por clorose marginal, pontuações necróticas na superfície do limbo e encarquilhamento das folhas. As faixas de suficiência e os níveis de suficiência e toxidez variam com a espécie da planta e mesmo com cultivares de uma mesma espécie (Borkert, 2001).

O uso da análise de solo para diagnosticar a disponibilidade de Mn para as plantas apresenta vários problemas que dificultam a interpretação dos resultados analíticos. O preparo, a secagem, as condições de armazenamento, o tempo de extração e as diferentes soluções extratoras causam alterações na solubilidade do Mn, proporcionando variações na extração e, por conseqüência, introduzem erros na interpretação dos resultados para fins de fertilidade (Pavan & Miyazawa, 1984; Reisenauer, 1988). Devido a esses fatos, obtém-se baixa correlação entre o teor de Mn no solo e o teor nas plantas (Rosolem et al., 1992; Smith & Paterson, 1995). Miyazawa et al. (1996) propuseram a extração imediata do Mn, em amostras ainda com a umidade de campo, sem os processos físicos de preparo no laboratório.

Utilizando esse procedimento, esses autores obtiveram alta correlação entre o Mn extraído com a solução de NH_4OAc 1 mol/L pH 7,0 e o Mn absorvido pelas plantas de milho. Entretanto, como o que se visa é a obtenção de informações que possam ser utilizadas por laboratórios de rotina, tal procedimento não parece ser adequado, visto que na “rotina” são utilizadas amostras de TFSA.

De maneira geral, na extração, o comportamento das soluções ácidas e quelantes é bastante parecido, o que impede uma definição conclusiva sobre o melhor extrator (Abreu et al., 2001). Entretanto, analisando situações mais específicas, observa-se a tendência de o DTPA ser uma boa opção. Abreu et al. (1996) concluíram que o extrator DTPA pH 7,3 foi mais eficiente em comparação com o Mehlich-1 para avaliar a disponibilidade de Mn às plantas em solos que receberam adubação com esse elemento. Rosolem et al. (1992), analisando a relação entre o teor de Mn extraído do solo e o seu teor em folhas de soja, observaram que, quando os teores de Mn no solo foram modificados pela adição de MnSO_4 , o desempenho do DTPA ($r = 0,72^*$) foi ligeiramente superior ao do Mehlich-1 ($r = 0,68^*$). Resultados semelhantes foram verificados por Abreu et al. (1994a), aplicando doses crescentes de cloreto de manganês em 10 amostras de solos do estado de São Paulo. Esses autores encontraram coeficientes de correlação entre o teor de Mn na parte aérea de plantas de soja e o teor de Mn em solos de $0,75^{**}$ quando utilizaram o DTPA e de $0,71^{**}$ para o Mehlich-1.

Reisenauer (1988), classificou as soluções extratoras de Mn do solo em cinco grupos:

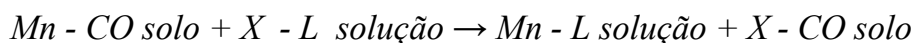
- a) Água e, ou diluição em solução de um sal neutro;
- b) NH_4OAc 1 mol/L pH 4 e pH 7 com e sem agente redutor;
- c) Ácidos diluídos (H_3PO_4 0,1 mol/L, HCl 0,1 mol/L + H_2SO_4 0,033 mol/l e o extrator Mehlich-3);
- d) Soluções quelantes (EDTA e DTPA);
- e) Fusão para Mn total do solo.

Avaliando-se os efeitos das soluções de EDTA pH 7, CuCl_2 e MgCl_2 em

concentrações variando de 31,6 $\mu\text{mol/L}$ a 0,316 mol/L no teor de Mn extraído de um Latossolo Vermelho distroférico, foram observados incrementos na concentração de Mn com o aumento nas concentrações das soluções extratoras, sendo que, quanto à força de extração a ordem foi: EDTA > CuCl₂ > MgCl₂ (Miyazawa et al., 1991). Os resultados sugerem que as soluções diluídas extraíram o Mn livre e os complexos de Mn relativamente instáveis, e as soluções mais concentradas as formas estáveis, porém, com menor estabilidade do que os complexos Mn-EDTA e Cu-ligante orgânico. A menor quantidade de Mn extraída com MgCl₂ foi devido à menor estabilidade dos complexos de Mg, em relação aos complexos de Mn no solo. Resultados semelhantes também foram relatados por Reisenauer (1988).

Em outros estudos, a capacidade de extração de Mn foi Na₂EDTA 0,1 mol/L > NH₄OAc pH 7 (Miyazawa et al., 1996) e EDTA > CuCl₂ > oxalato > MgCl₂ (Miyazawa et al., 1993). Nesse estudo, observa-se que, na amostra de solo mantida com a umidade de campo, não foram constatadas diferenças entre as soluções extratoras, principalmente em menores concentrações (0,1 mmol/L). Por outro lado, os processos de secagem (60 °C) e autoclavagem (120 °C) provocaram aumentos sistemáticos nos teores de Mn em soluções diluídas. Não houve diferenças entre os extratores em concentrações maiores que 0,1 mmol/L. Porém, quando a temperatura de incineração foi elevada de 250 para 500 °C ocorreu diminuição da solubilidade do Mn em todas as soluções extratoras. Esses resultados são baseados em dois princípios básicos:

a) Uma solução extratora com uma constante de estabilidade termodinâmica maior do que a do complexo Mn-orgânico do solo causa o seqüestro do metal, conforme a reação:



em que CO = complexo orgânico e L = ligante orgânico.

De acordo com essa teoria, é esperado que a solução de EDTA seqüestre o Mn²⁺ do complexo orgânico do solo devido ao maior valor da sua constante de estabilidade (log pK = 14,04).

b) Existe uma série de estabilidade termodinâmica dos complexos organometálicos, mencionada por Irving & Williams (1948), na qual $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$. Com base nessa teoria, é esperado que o Cu^{2+} desloque o Mn^{2+} do complexo orgânico do solo. Assumindo que as soluções de EDTA e de $CuCl_2$ não reduzem o MnO_2 para Mn^{2+} , é possível que o Mn extraído por essas soluções seja oriundo principalmente dos complexos orgânicos insolúveis de Mn do solo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizados dois experimentos na Universidade Federal de Viçosa, utilizando 15 solos, seis dos quais foram estudados na presença e na ausência de calagem, cada um dos quais recebeu seis doses dos micronutrientes Fe ou Mn, sendo que cada micronutriente foi considerado em um experimento distinto. Os experimentos foram montados simultaneamente, em delineamento em blocos casualizados, com três repetições.

As amostras de solos de diferentes procedências, seis do Estado da Bahia e nove de Minas Gerais (Quadro 1), foram coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade e caracterizadas química, física e mineralogicamente. As amostras para as análises químicas e físicas foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de diâmetro para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). A mineralogia foi determinada por difratometria de raios-X da fração argila natural, irradiada com tubos de Co com velocidade angular de exposição de 1° por 30 s.

Quadro 1 – Classificação e procedência dos solos utilizados.

SÍMBOLO	SOLO	PROCEDÊNCIA
C1	Cambissolo	Viçosa/MG
C2	Cambissolo	Sete Lagoas/MG
LVA1	Latossolo Vermelho-Amarelo	Viçosa/MG
LVA2	Latossolo Vermelho-Amarelo	João Pinheiro/MG
RQ	Neossolo Quartzarênico	Ilhéus/BA
LVdf	Latossolo Vermelho distroférico	São Sebastião do Paraíso/MG
LVA3	Latossolo Vermelho-Amarelo	Arataca/BA
LV1	Latossolo Vermelho	Sete Lagoas/MG
PVA1	Argissolo Vermelho-Amarelo	Mascote/BA
NV	Nitossolo Vermelho	São Geraldo/MG
LV2	Latossolo Vermelho	Sete Lagoas/MG
M	Chernossolo	Itaju do Colônia/BA
PVA2	Argissolo Vermelho-Amarelo	Ponte Nova/MG
V	Vertissolo	Itaju do Colônia/BA
S	Planossolo	Itaju do Colônia/BA

Na análise textural, a dispersão química foi realizada com NaOH 0,1 mol/L, sendo quantificadas por peneiramento a fração areia e pelo método da pipeta as frações silte e argila. Foi determinada a densidade de partículas de acordo com o método do balão volumétrico e álcool etílico como líquido penetrante. A densidade do solo foi obtida pelo método da proveta. O pH foi determinado na relação 1:2,5(v/v), em água e em KCl 1 mol/L. O carbono orgânico das amostras de solo foi determinado pelo método Walkley-Black, conforme Jackson (1958). Os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} e a acidez trocável (Al^{3+}) foram extraídos com KCl 1 mol/L, o P e o K com o extrator Mehlich-1, e a acidez potencial (H+Al) com a solução de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 0,5 mol/L, tamponada a pH 7. Ca e Mg foram dosados por absorção atômica, o K por fotometria de emissão de chama, o H+Al e o Al^{3+} por titulação e o P por colorimetria. O fósforo remanescente foi determinado conforme Alvarez V. et al. (2000).

Foram utilizadas 252 sub-amostras de 0,6 dm³ de solo. Para os solos que precisaram ter o pH corrigido, foram utilizadas quantidades de CaCO_3 e MgCO_3 na proporção molar de 4:1, calculadas de acordo com a necessidade de calagem recomendada para o estado de Minas Gerais para a cultura do milho, com X = 2 e Y = 2. Todos os solos, sem e com correção, foram incubados por 15 dias, mantendo-se o teor de água em 80 % da capacidade de campo.

Depois da incubação com o calcário, os solos receberam as doses dos micronutrientes e permaneceram incubados por um período de 60 d, com umidade mantida próxima à capacidade de campo. As doses utilizadas para Fe foram 0, 30, 60, 120, 180 e 300 mg/dm³ e para Mn 0, 10, 20, 40, 60 e 100 mg/dm³. As fontes utilizadas para o fornecimento dos micronutrientes foram $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Após a incubação, foram coletadas sub-amostras para determinação de pH e para as extrações de Fe e Mn. A extração de Fe e Mn com Mehlich-1 (H_2SO_4 0,0125 mol/L + HCl 0,05 mol/L) foi feita utilizando-se uma relação solo:solução 1:10 com

agitação durante 5 min e repouso por 16 h (De Filippo & Ribeiro, 1996). Na extração com Mehlich-3 (HOAc 0,2 mol/L, NH_4NO_3 0,25 mol/L, NH_4F 0,015 mol/L, HNO_3 0,013 mol/L e Na_2EDTA 0,001 mol/L) a relação solo:solução, tempo de agitação e o período de descanso foram iguais aos utilizados para o Mehlich-1 (Mehlich, 1984). Para a extração com DTPA (DTPA 0,005 mol/L, trietanolamina (TEA) 0,1 mol/L e CaCl_2 0,01 mol/L) pH 7,3, foi utilizada a relação solo:solução 1:2, com agitação durante 2 h, filtrando-se em seguida (Abreu et al., 2001). A dosagem de Fe e Mn foi feita por espectrofotometria de absorção atômica.

Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), sendo em seguida ajustados modelos de regressão para os teores de Fe e Mn recuperados em função das doses adicionadas, utilizando-se o Sistema para Análises Estatísticas (SAEG). Escolheram-se os modelos que possuísem coeficientes de regressão significativos até o nível de 10 %, testados com base no quadrado médio do resíduo da ANOVA. As declividades das equações de Fe e Mn recuperados em função do adicionado foram correlacionadas com algumas características dos solos, objetivando verificar a relação das taxas de recuperação com características que refletem a capacidade tampão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características dos solos

A análise mineralógica mostrou haver a presença predominante de minerais de argila 2:1 e micas nos solos M, S e V, caulinita nos solos NV, LV1, LV2, RQ, C1, C2, PV1, PV2, LVA1, LVA2 e LVA3, e de óxidos de ferro (goethita e hematita) e gibbsita no solo LVdf (Santos Neto, 2003).

Observou-se que os valores de pH diferiram entre os solos, com o solo M apresentando o maior e o solo LVA1, o menor valor (Quadro 2). A calagem realizada nos solos C1, C2, LVA1, LVA2, RQ e LVdf alterou o pH desses para valores entre 5,5 e 6,0. Nos solos C2 e LVA2 os valores de fósforo remanescente aumentaram após a calagem, enquanto nos solos C1, LVA1 e RQ ocorreu o contrário. No solo LVdf pode-se considerar que o valor permaneceu inalterado. Essas variações de fósforo remanescente em função da calagem indicam alteração diferencial na sorção de P em resposta a essa prática. (Quadro 2).

Os valores da CTC pH 7 (T) variaram entre 5,0 cmol/dm^3 no solo LVA2 e 14,2 cmol/dm^3 no solo LVA1, sendo este último um valor alto para solos tropicais e que pode ser atribuído ao seu maior teor de matéria orgânica.

Os teores de areia, silte e argila também foram bastante distintos entre os solos. O LVA1 e o LV2 apresentaram os maiores teores de argila (64 %) e o RQ e o M, os menores teores (9 e 11 %, respectivamente) (Quadro 2).

Quadro 2 - Caracterização química e física dos solos utilizados

CARACTERÍSTICAS (antes da calagem)	C1	C2	LVA1	LVA2	RQ	LVdf	LVA3 ¹	LV1 ¹	PVA1 ¹	NV ¹	LV2 ¹	M ¹	PVA2 ¹	V ¹	S ¹
pH água 1:2,5	4,3	4,8	4,2	4,5	4,6	5,3	6,5	5,8	5,6	6,7	5,5	6,8	5,8	5,7	5,9
Mat. orgânica dag/kg ⁽²⁾	5,8	5,8	7,1	1,0	1,6	2,5	6,6	4,9	5,7	4,1	6,6	2,2	2,5	2,2	2,0
P, mg/dm ³ ⁽³⁾	1,7	1,5	1,0	1,5	2,3	0,9	34,7	3,7	5,3	2,2	15,1	51,8	7,4	4,4	4,9
K, mg/dm ³ ⁽³⁾	56,5	190	33,0	125,0	22,0	62,0	197	95,5	113	128	275	445	294	47,0	56,0
P rem, mg/L ⁽⁴⁾	18,7	11,8	11,5	13,7	26,4	3,9	16,7	7,2	20,8	19,0	9,1	39,8	19,9	35,8	29,8
Ca ²⁺ , cmol _c /dm ³ ⁽⁵⁾	0,3	1,2	0,1	0,2	0,3	0,6	7,8	2,8	4,4	5,1	3,9	2,2	2,4	3,4	4,2
Mg ²⁺ , cmol _c /dm ³ ⁽⁵⁾	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	2,2	0,5	2,9	2,4	0,8	2,5	1,6	2,7	4,0
Zn, mg/dm ³ ⁽³⁾	1,6	0,8	0,9	0,4	0,8	0,5	6,2	0,8	4,5	6,3	3,2	2,1	4,2	1,1	2,7
Cu, mg/dm ³ ⁽³⁾	2,0	2,1	0,5	1,3	0,8	7,0	1,5	1,3	1,3	2,3	1,1	0,9	6,3	1,2	1,0
B, mg/dm ³ ⁽⁶⁾	0,6	0,6	0,5	0,5	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,3	0,2	0,5	0,3	0,4	0,7
Al ³⁺ , cmol _c /dm ³ ⁽⁵⁾	2,1	2,1	2,7	1,7	0,9	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H + Al, cmol _c /dm ³ ⁽⁷⁾	8,5	6,9	13,9	4,2	5,1	5,4	2,8	9,5	5,0	0,9	5,4	0,0	3,4	1,9	1,3
SB, cmol _c /dm ³	0,6	1,8	0,3	0,8	0,6	0,9	10,5	3,6	7,6	7,9	5,3	5,8	4,7	6,2	8,3
CTC pH 7, cmol _c /dm ³	9,1	8,7	14,2	5,0	5,7	6,2	13,3	13,1	12,6	8,8	10,7	5,8	8,1	8,1	9,6
CTC _{efetiva} , cmol _c /dm ³	2,7	3,9	3,0	2,5	1,4	1,0	10,5	3,9	7,8	7,9	5,3	5,8	4,7	6,2	8,3
V, %	6,2	20,9	2,1	16,6	9,9	14,2	79,2	27,3	60,5	90,7	50,0	100	76,5	76,5	86,4
m, %	79,1	53,4	90,2	67,1	60,5	10,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe ditionito, dag/kg ⁽⁸⁾	2,6	3,5	4,9	2,8	1,7	8,0	4,7	4,0	1,6	4,7	3,9	1,1	3,7	0,9	1,4
Fe oxalato, dag/kg ⁽⁸⁾	1,1	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,7	0,3	0,9	1,3	0,2	0,7	0,6	0,3	1,7
Areia, % ⁽⁸⁾	52	5	25	62	88	28	41	17	45	51	14	75	49	39	64
Silte, % ⁽⁸⁾	12	42	11	8	3	27	18	21	34	19	22	14	17	19	19
Argila, % ⁽⁸⁾	36	53	64	30	9	45	41	62	21	30	64	11	34	42	17
Equiv. umidade, dag/kg ⁽⁸⁾	25,0	39,0	32,0	13,0	4,9	2,2	32,0	34,0	37,0	23,0	34,0	11,0	23,0	32,0	15,0
Densidade partícula, kg/dm ³ ⁽⁸⁾	2,5	2,6	2,6	2,7	2,7	3,0	2,6	2,6	2,5	2,6	2,7	2,7	2,7	2,6	2,6
Densidade do solo, kg/dm ³ ⁽⁹⁾	1,1	1,1	1,1	1,3	1,4	1,3	1,2	1,0	1,1	1,1	1,1	1,5	1,1	1,5	1,5

continua

Quadro 2 continuação

CARACTERÍSTICAS (após a calagem)	C1	C2	LVA1	LVA2	RQ	LVdf
pH água 1:2,5	5,5	5,6	5,5	6,0	5,8	6,0
Mat. orgânica dag/kg ⁽²⁾	5,9	5,8	7,3	1,3	1,8	2,7
P, mg/dm³ ⁽³⁾	3,8	1,1	1,1	0,3	1,7	0,5
K, mg/dm³ ⁽³⁾	56,0	178,0	32,0	110,0	12,0	48,0
P rem, mg/L ⁽⁴⁾	17,6	15,0	9,9	16,4	24,7	4,0
Ca²⁺, cmol_c/dm³ ⁽⁵⁾	2,4	3,1	3,8	2,0	1,4	1,0
Mg²⁺, cmol_c/dm³ ⁽⁵⁾	1,2	0,9	1,9	0,8	0,7	0,4
Zn, mg/dm³ ⁽³⁾	1,6	0,8	0,9	0,4	0,8	0,5
Cu, mg/dm³ ⁽³⁾	2,0	2,1	0,5	1,3	0,8	7,0
B, mg/dm³ ⁽⁶⁾	0,6	0,6	0,5	0,5	0,9	0,7
Al³⁺, cmol_c/dm³ ⁽⁵⁾	0,3	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0
H+Al, cmol_c/dm³ ⁽⁷⁾	5,9	4,3	8,8	1,4	3,1	4,5
SB, cmol_c/dm³	3,7	4,4	5,8	3,0	2,0	1,5
CTC pH 7, cmol_c/dm³	9,6	8,7	14,6	4,4	5,2	6,0
CTC_{efetiva}, cmol_c/dm³	4,0	4,8	5,9	3,0	2,1	1,5
V, %	38,7	50,7	39,6	68,1	40,0	24,7
m, %	8,4	6,1	2,4	0,0	2,4	0,0

⁽¹⁾ Solos testados apenas sem calagem; ⁽²⁾Walkley-Black; ⁽³⁾Mehlich-1; ⁽⁴⁾Alvarez V. et al. (2000); ⁽⁵⁾KCl 1 mol L⁻¹; ⁽⁶⁾(Abreu et al., 1995) e ⁽⁷⁾Ca(OAc)₂ 0,5 mol L⁻¹ (baseados em De Fillippo & Ribeiro, 1996). ⁽⁸⁾Embrapa (1997); ⁽⁹⁾Método da proveta.

Os valores de acidez potencial (H+Al) variaram de 13,9 cmol_c/dm³ no LVA1 a 0 cmol_c/dm³ no M. Em geral, existe uma tendência de que ocorram maiores teores de H+Al em solos mais ricos em matéria orgânica.

Os teores de matéria orgânica dos solos mostraram-se bastante variados, de 7,1 dag/kg no solo LVA1 a 1,0 dag/kg no solo LVA2.

Os valores de saturação por bases (V) variaram de 2,1 % no LVA1 a 100 % no M. De acordo com os valores do quadro 2, os solos LVA3, LV2, PVA1, PVA2, NV, M, S e V podem ser considerados eutróficos (V ≥ 50 %), enquanto os solos LVdf e LV1 são distróficos (V < 50%) e os solos LVA1, LVA2, C1, C2 e RQ são álicos (m > 50%).

O Fe é o nutriente mais abundante no solo, mas as quantidades do elemento em solução e na forma trocável são muito pequenas devido à baixa solubilidade dos minerais que controlam sua disponibilidade (Lindsay, 1979).

4.2. Recuperação do Fe adicionado

Os teores de Fe recuperados pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA aumentaram com as doses aplicadas aos solos, independentemente da calagem, sendo que, em média, o Mehlich-1 recuperou aproximadamente os mesmos teores de Fe ($261,3 \text{ mg/dm}^3$) que o Mehlich-3 ($260,0 \text{ mg/dm}^3$) e o DTPA recuperou os menores teores ($88,5 \text{ mg/dm}^3$) (Quadro 3). Isso é confirmado pelas declividades das equações dos teores de Fe recuperados em função das doses adicionadas (Quadro 4). Esses teores de Fe recuperados estão de acordo com os encontrados por Rodrigues et al. (2001) e Ferreira (2003).

Quadro 3 - Teores de Fe disponível extraído com Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA de acordo com as doses adicionadas deste nutriente a solos da Bahia e de Minas Gerais.

Solo	Dose	Solo			Solo	Solo		
		M-1	M-3	DTPA		M-1	M-3	DTPA
C1_{sc}	0	443	379	189	C1_{cc}	340	343	134
	30	469	390	201		353	353	127
	60	483	411	187		383	371	149
	120	525	426	243		438	389	171
	180	547	436	239		494	406	176
	300	595	483	311		516	425	203
	Média		510	421		228	Média	421
C2_{sc}	0	220	243	62	C2_{cc}	192	215	40
	30	222	253	66		199	226	45
	60	246	254	69		204	233	48
	120	256	263	78		226	242	55
	180	271	279	85		241	260	62
	300	311	311	104		276	284	73
	Média		254	267		77	Média	223
LVA1_{sc}	0	284	306	128	LVA1_{cc}	229	281	98
	30	301	321	153		248	287	106
	60	315	328	158		274	293	103
	120	323	337	162		304	309	108
	180	354	349	173		323	318	121
	300	395	357	184		359	340	136
	Média		329	333		160	Média	290
LVA2_{sc}	0	93	114	21	LVA2_{cc}	81	97	18
	30	99	124	27		94	101	16
	60	106	138	32		106	114	19
	120	127	155	45		120	136	28
	180	157	179	59		143	155	32
	300	222	226	79		197	203	53
	Média		134	156		44	Média	123
RQ_{sc}	0	278	308	100	RQ_{cc}	238	292	78
	30	293	319	120		308	308	104
	60	305	338	133		352	336	108
	120	413	387	172		375	369	121
	180	422	420	205		406	387	135
	300	504	463	265		486	453	182
	Média		369	373		166	Média	361
LVdf_{sc}	0	115	92	29	LVdf_{cc}	108	82	23
	30	118	94	27		114	90	24
	60	125	105	27		122	92	23
	120	130	106	30		129	94	27
	180	139	111	31		139	104	27
	300	161	121	34		157	115	31
	Média		131	105		30	Média	128

Cont...

Quadro 3 Cont...

Solo	Dose	Solo						
		M-1	M-3	DTPA	mg/dm ³	M-1	M-3	DTPA
LVA3_{sc}	0	268	236	61	LV1_{sc}	95	130	38
	30	286	262	85		105	133	39
	60	301	281	84		110	142	41
	120	345	291	85		112	151	45
	180	363	307	105		124	157	55
	300	433	331	134		138	171	65
Média		333	285	92	Média	114	147	47
PVA1_{sc}	0	152	270	86	NV_{sc}	150	180	27
	30	159	282	84		155	181	26
	60	180	288	81		167	186	28
	120	194	293	93		190	199	34
	180	207	306	99		194	206	39
	300	270	331	118		236	219	48
Média		194	295	94	Média	182	195	34
LV2_{sc}	0	81	111	25	M_{sc}	222	276	29
	30	84	114	28		233	284	33
	60	89	123	29		252	305	40
	120	94	130	39		274	320	55
	180	100	143	45		294	331	64
	300	119	166	57		340	359	94
Média		95	131	37	Média	269	313	53
PVA2_{sc}	0	144	189	29	V_{sc}	159	259	77
	30	153	195	33		190	278	79
	60	165	201	32		214	299	105
	120	179	205	36		240	322	122
	180	207	215	39		310	352	147
	300	230	258	47		337	372	171
Média		180	210	36	Média	242	314	117
S_{sc}	0	468	291	83				
	30	526	330	83				
	60	550	344	98				
	120	588	354	110				
	180	618	379	125				
	300	745	431	174				
Média		583	355	112				

^U sc = sem calagem; cc = com calagem.

Quadro 4 - Equações dos teores de Fe recuperado (y , mg/dm^3) pelos extratores Mehlich-1(M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA, em função das doses de Fe adicionadas (x , mg/dm^3) em solos da Bahia e Minas Gerais.

SOLO	EQUAÇÃO	R ²	EQUAÇÃO	R ²	EQUAÇÃO	R ²
Solos sem calagem						
	M-1		M3		DTPA	
C1	$\hat{y} = 453,0 + 0,4991^{***} x$	0,979	$\hat{y} = 383,1 + 0,3303^{***} x$	0,979	$\hat{y} = 181,7 + 0,4053^{***} x$	0,915
C2	$\hat{y} = 219,5 + 0,3040^{***} x$	0,978	$\hat{y} = 242,0 + 0,2190^{***} x$	0,981	$\hat{y} = 61,3 + 0,1386^{***} x$	0,996
LVA1	$\hat{y} = 287,6 + 0,3564^{***} x$	0,985	$\hat{y} = 314,8 + 0,1592^{***} x$	0,907	$\hat{y} = 141,7 + 0,1566^{**} x$	0,830
LVA2	$\hat{y} = 91,49 + 0,224^{*+},00705^{\circ} x^2$	0,999	$\hat{y} = 113,1 + 0,3718^{***} x$	0,998	$\hat{y} = 21,1 + 0,1977^{***} x$	0,997
RQ	$\hat{y} = 277,8 + 0,7944^{***} x$	0,947	$\hat{y} = 300,9 + 0,7929^{***} x - 0,00082^{**} x^2$	0,992	$\hat{y} = 102,6 + 0,5506^{***} x$	0,998
LVdf	$\hat{y} = 113,9 + 0,1518^{***} x$	0,987	$\hat{y} = 928,9 + 0,1314^{**} x - 0,00013^{*} x^2$	0,947	$\hat{y} = 27,1 + 0,0219^{**} x$	0,872
LVA3	$\hat{y} = 270,0 + 0,5442^{***} x$	0,993	$\hat{y} = 243,1 + 0,5248^{***} x - 0,0008^{***} x^2$	0,996	$\hat{y} = 69,0 + 0,1681^{**} x - 0,0002^{*} x^2$	0,931
LV1	$\hat{y} = 98,70 + 0,1337^{***} x$	0,971	$\hat{y} = 131,3 + 0,1379^{***} x$	0,979	$\hat{y} = 36,2 + 0,0945^{***} x$	0,976
PVA1	$\hat{y} = 150,3 + 0,3770^{***} x$	0,974	$\hat{y} = 273,3 + 0,1889^{***} x$	0,983	$\hat{y} = 80,0 + 0,1171^{***} x$	0,905
NV	$\hat{y} = 149,1 + 0,2861^{***} x$	0,982	$\hat{y} = 179,3 + 0,1371^{***} x$	0,977	$\hat{y} = 24,8 + 0,0768^{***} x$	0,982
LV2	$\hat{y} = 80,60 + 0,1212^{***} x$	0,987	$\hat{y} = 110,0 + 0,1839^{***} x$	0,995	$\hat{y} = 24,7 + 0,1106^{***} x$	0,993
M	$\hat{y} = 224,2 + 0,3899^{***} x$	0,994	$\hat{y} = 281,6 + 0,2700^{***} x$	0,965	$\hat{y} = 27,3 + 0,2195^{***} x$	0,995
PVA2	$\hat{y} = 146,1 + 0,2940^{***} x$	0,982	$\hat{y} = 185,7 + 0,2142^{***} x$	0,927	$\hat{y} = 29,6 + 0,0572^{***} x$	0,972
V	$\hat{y} = 171,8 + 0,6057^{***} x$	0,945	$\hat{y} = 259,0 + 0,6867^{***} x - 0,0010^{***} x^2$	0,996	$\hat{y} = 78,9 + 0,3304^{***} x$	0,963
S	$\hat{y} = 485,9 + 0,8405^{***} x$	0,974	$\hat{y} = 306,8 + 0,4156^{***} x$	0,952	$\hat{y} = 77,0 + 0,3055^{***} x$	0,974
gem						
C1	$\hat{y} = 347,0 + 0,6390^{***} x$	0,929	$\hat{y} = 349,6 + 0,2755^{***} x$	0,953	$\hat{y} = 131,4 + 0,2495^{**} x$	0,937
C2	$\hat{y} = 190,6 + 0,2829^{***} x$	0,997	$\hat{y} = 217,7 + 0,2232^{***} x$	0,991	$\hat{y} = 41,5 + 0,1088^{***} x$	0,995
LVA1	$\hat{y} = 240,5 + 0,4281^{***} x$	0,957	$\hat{y} = 282,0 + 0,1976^{***} x$	0,996	$\hat{y} = 97,7 + 0,1226^{*} x$	0,950
LVA2	$\hat{y} = 80,40 + 0,3735^{***} x$	0,990	$\hat{y} = 926,3 + 0,3607^{***} x$	0,995	$\hat{y} = 13,6 + 0,1222^{***} x$	0,950
RQ	$\hat{y} = 277,0 + 0,7313^{***} x$	0,920	$\hat{y} = 296,8 + 0,5257^{***} x$	0,987	$\hat{y} = 85,8 + 0,3105^{***} x$	0,966
LVdf	$\hat{y} = 110,0 + 0,1576^{***} x$	0,992	$\hat{y} = 84,10 + 0,1035^{***} x$	0,967	$\hat{y} = 22,7 + 0,0272^{***} x$	0,938

^o, *, **, ***: 10, 5, 1 e 0,1 % de significância, respectivamente.

Quadro 5 – Taxas de recuperação de Fe pelos extratores M-1, M-3 e DTPA nos solos sem e com calagem.

Solo	Taxas de Recuperação		
	M-1	M-3	DTPA
	-----%-----		
C1_{sc} ^{1/}	49,91	33,03	40,53
C2_{sc}	30,40	21,90	13,86
LVA1_{sc}	35,64	15,92	15,66
LVA2_{sc}	43,70	37,18	19,77
RQ_{sc}	79,44	54,69	55,06
LVdf_{sc}	15,18	9,24	2,19
LVA3_{sc}	54,42	28,48	10,31
LV1_{sc}	13,37	13,79	9,45
PVA1_{sc}	37,70	18,89	11,71
NV_{sc}	28,61	13,71	7,68
LV2_{sc}	12,12	18,39	11,06
M_{sc}	38,99	27,00	21,95
PVA2_{sc}	29,40	21,42	5,72
V_{sc}	60,57	38,67	33,04
S_{sc}	84,05	41,56	30,55
Média SC ^{2/}	42,38	28,66	24,58
Média	40,9	23,78	19,27
C1_{cc} ^{1/}	63,90	27,55	24,95
C2_{cc}	28,29	22,32	10,88
LVA1_{cc}	42,31	19,76	12,26
LVA2_{cc}	37,35	36,07	12,22
RQ_{cc}	73,13	52,57	31,05
LVdf_{cc}	15,76	10,35	2,72
Média	43,54	28,10	15,68

^{1/} sc: sem calagem; cc: com calagem. ^{2/} Média dos solos C1, C2, LVA1, LVA2, RQ e LVdf sem calagem

A superioridade média do Mehlich-1 em relação aos demais extratores quanto à taxa de recuperação de Fe (Quadro 5) provavelmente é devida a sua acidez que promove deslocamento de cátions adsorvidos, dissolve carbonatos e hidróxidos não perfeitamente cristalizados e provoca dissolução parcial de minerais de argilas silicatadas (Pickering, 1981).

O DTPA é tido também como um extrator quelante apresentando como característica a combinação com o íon metálico em solução formando complexos solúveis, reduzindo sua atividade em solução. Com isso, os íons desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida, restabelecendo o equilíbrio da solução (Borges, 2002). O DTPA mantém, ainda, durante a extração, o seu pH mais

próximo ao pH dos solos, evitando a solubilização de compostos de Fe não disponíveis no momento.

A declividade da reta do Fe recuperado em função do Fe adicionado na extração com DTPA no solo C1 (Quadro 4) foi maior que na extração com Mehlich-3. Isso sugere que o DTPA pode estar competindo com a matéria orgânica pela complexação do Fe.

Para a maioria dos solos, sem e com calagem, as taxas de recuperação de Fe com Mehlich-1 foram maiores que as de Mehlich-3 (as exceções foram LV1_{sc} e LV2_{sc}, em que o Mehlich-3 apresentou as maiores taxas), sendo que o DTPA apresentou as menores taxas. Nos solos LV1, LV2, LVdf e NV foram obtidas as menores taxas de recuperação de Fe, independentemente do método de extração (Quadro 5). Isso se deve provavelmente aos teores relativamente altos de matéria orgânica e argila destes solos (Quadro 2), que acabam ocasionando um maior desgaste dos extratores ácidos. De acordo com Nascimento (2001), no caso de extratores que atuam por quelatação, torna-se mais difícil extrair o elemento em ligações mais estáveis, principalmente óxidos de ferro e alumínio, encontrados em maiores concentrações nesses solos (Santos Neto, 2003). Além disso, segundo Lindsay e Norvell (1978), extratores com quelantes foram desenvolvidos para solos com baixo teor de matéria orgânica e suas taxas de recuperação não apresentam boas correlações com outros extratores (ácidos, por exemplo) em solos com elevado teor de matéria orgânica.

Os solos LV1 e LV2 são pedogeneticamente semelhantes, porém no LV1 é utilizado manejo convencional enquanto que no LV2 o sistema de plantio direto foi estabelecido há dez anos. No entanto, as taxas de recuperação de Fe não foram muito diferentes entre eles, indicando que as declividades das retas dos teores de Fe recuperado em função das doses adicionadas não são tão afetadas pela diferença dos manejos adotados.

Nos solos que receberam calagem, os três extratores extraíram menores teores de Fe em relação aos solos que não receberam calagem. Considerando as médias das

taxas de recuperação de Fe (Quadro 5) somente dos solos C1, C2, LVA1, LVA2, RQ e LVdf, nota-se que elas diminuíram após a calagem, para os extratores Mehlich-3 e DTPA, passando de 28,66 % em média, para 28,10 % pelo Mehlich-3 e de 24,51 % em média, para 15,68 % pelo DTPA. O contrário ocorreu com as taxas de recuperação por Mehlich-1, que passaram de 42,38 % em média, para 43,54 % após a calagem.

No V, as taxas de recuperação de Fe foram relativamente altas considerando sua textura argilosa. Possivelmente isso ocorreu devido à presença de argila de alta atividade, como a esmectita, além de mica e caulinita na sua constituição mineralógica (Santos Neto, 2003). Tais argilas apresentam alta superfície específica e predominantemente adsorção não específica, na qual os íons são atraídos e adsorvidos apenas por forças eletrostáticas e os íons se localizam na camada externa ou na parte difusa da dupla camada.

Os coeficientes de correlação linear simples (r) entre os teores de argila e as taxas de recuperação de Fe pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA foram negativos e significativos, independentemente de calagem (Quadro 6), indicando que as taxas de recuperação desses extratores são maiores em solos com menores teores de argila.

Quadro 6 - Coeficientes de correlação linear simples (r) entre algumas características dos solos e as taxas de recuperação de Fe recuperados pelos extratores M-1, M-3 e DTPA em função das doses de Fe adicionadas ao solo, com e sem calagem.

Característica	Calagem	M-1	M-3	DTPA
pH	sem	-0,09 ^{n.s.}	-0,23 ^{n.s.}	-0,38 ^o
	com	-0,38 ^{n.s.}	0,11 ^{n.s.}	-0,34 ^{n.s.}
Matéria orgânica	sem	-0,39 ^o	-0,51*	-0,33 ^{n.s.}
	com	-0,01 ^{n.s.}	-0,49 ^{n.s.}	-0,07 ^{n.s.}
P-rem	sem	0,66**	0,61**	0,56*
	com	0,84*	0,93**	0,90**
CTC	sem	-0,19 ^{n.s.}	-0,42 ^o	-0,34 ^{n.s.}
	com	0,02 ^{n.s.}	-0,42 ^{n.s.}	-0,09 ^{n.s.}
Fe Ditionito	sem	-0,62**	-0,69**	-0,65**
	com	-0,79*	-0,84*	-0,82*
Areia	sem	0,68**	0,69**	0,61**
	com	0,75*	0,86*	0,74*
Argila	sem	-0,64**	-0,60**	-0,49*
	com	-0,62 ^o	-0,85*	-0,69 ^o
Eq. Umidade	sem	-0,49*	-0,59 ^o	-0,51*
	com	-0,49 ^{n.s.}	-0,74*	-0,50 ^{n.s.}
Dens. Aparente	sem	0,66**	0,65**	0,52*
	com	0,15 ^{n.s.}	0,55 ^{n.s.}	0,19 ^{n.s.}

n.s., °, *, **, *** Não significativo e significativo a 10, 5, 1 e 0,1 %, respectivamente. Foram utilizados 15 pares de dados nos solos sem calagem e 6 nos solos com calagem

Os coeficientes de correlação entre as declividades das retas dos teores de Fe recuperados em função das doses desse nutriente adicionadas ao solo e os teores de matéria orgânica foram negativos e significativos para o Mehlich-1 e o Mehlich-3 na ausência da calagem (Quadro 6). O coeficiente de correlação da taxa de recuperação de Fe por Mehlich-3 foi maior do que o da taxa de Mehlich-1, o que indica que o primeiro varia mais em relação ao teor de matéria orgânica dos solos, ou seja, quanto maior o teor de matéria orgânica do solo, menor será a taxa de recuperação por esses extratores.

O fósforo remanescente (P-rem) tem sido utilizado para estimar a capacidade tampão do solo para P e S, bem como para auxiliar na recomendação de corretivo e adubos (Alvarez V. et al., 2000). As correlações entre o fósforo remanescente do solo e as taxas de recuperação do Fe, nos solos sem calagem, foram significativas

para os três extratores, sendo que a significância aumentou para o DTPA nos solos com calagem (passando de $r = 0,56^*$ para $r = 0,90^{**}$) e aumentou para o Mehlich-1 (de $r = 0,66^{**}$ passou para $r = 0,84^*$) nos solos com calagem (Quadro 6). Isso indica que quanto maior for o valor de fósforo remanescente do solo, maiores serão as taxas de recuperação de Fe pelos extratores avaliados.

Os coeficientes de correlação entre as taxas de recuperação de Fe por todos os extratores e o teor de Fe extraído por ditionito foram negativos e significativos. O ditionito é um extrator de óxidos de Fe livres, portanto, quanto menor for o valor de Fe extraído por ditionito do solo, maiores serão as taxas de recuperação de Fe por esses extratores. Isso indica que os extratores removem preferencialmente o Fe localizado em sítios prontamente disponíveis.

O equivalente de umidade apresentou coeficientes de correlação negativos e significativos com as taxas de recuperação de Fe em todos os extratores, nos solos sem calagem; nos solos com calagem, somente o Mehlich-3 apresentou correlação significativa e negativa. Isso indica que quanto menor for o valor do equivalente de umidade do solo, maiores serão as taxas de recuperação de Fe por esses extratores.

Características como argila, fósforo remanescente e equivalente de umidade dão uma idéia da extensão da superfície de adsorção dos solos e estão altamente correlacionadas entre si.

As equações preditivas foram ajustadas entre as taxas do Fe recuperado em função da sua dose adicionada aos solos e algumas características dos solos (Quadros 7, 8 e 9). Foram considerados os 15 que não receberam calagem e os seis solos que necessitaram calagem. Somente estes últimos (C1, C2, LVA1, LVA2, RQ e LVdf) foram estudados sem e com calagem.

Quadro 7 - Modelos preditivos das taxas de recuperação (TR) de Fe com Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA nos 15 solos sem calagem^{1/}.

Extrator	Equação de Regressão	R²
M-1	$\hat{T}R = -10,31 + 4,4* PR - 7,14* PR^2$	0,509
	$\hat{T}R = 15,2 + 0,60** AREIA$	0,405
	$\hat{T}R = 67,0 - 0,69* ARG$	0,330
	$\hat{T}R = 64,0 - 0,90^{\circ} EQ$	0,184
	$\hat{T}R = -48,7 + 73,41* DS$	0,346
	$\hat{T}R = 63,9 - 6,85* FD$	0,351
M-3	$\hat{T}R = 61,7 - 18,6* MO + 1,92* MO^2$	0,468
	$\hat{T}R = 0,64 + 2,1* PR - 0,03^{\circ} PR^2$	0,469
	$\hat{T}R = 40,0 - 4,23** FD$	0,460
	$\hat{T}R = 39,8 - 0,37* ARG$	0,329
	$\hat{T}R = 11,1 + 0,34** AREIA$	0,450
	$\hat{T}R = 62,4 - 2,9* EQ + 0,048* EQ^2$	0,493
	$\hat{T}R = -31,0 + 46,46** DS$	0,476
$\hat{T}R = 40,4 - 1,55^{\circ} T$	0,153	
DTPA	$\hat{T}R = 22,4 - 1,66^{\circ} MO$	0,128
	$\hat{T}R = 5,5 + 0,23* AREIA$	0,302
	$\hat{T}R = 63,3 - 8,8** FD + 0,58^{\circ} FD^2$	0,682
	$\hat{T}R = 25,4 - 0,26* ARG$	0,231
	$\hat{T}R = 25,3 - 0,38^{\circ} EQ$	0,163
	$\hat{T}R = 206,3 - 342,3^{\circ} DS + 149,5 DS^2$	0,577
$\hat{T}R = 2,20 + 0,71** PR$	0,535	

°, *, **, *** Significativo a 10 %, 5, 1 e 0,1%, respectivamente. ARG - argila (%); AREIA (%); MO - matéria orgânica (dag/kg); EQ - equivalente de umidade (dag/kg), PR - fósforo remanescente (mg/L), T - CTC (cmol_c/dm³), FD - ferro ditionito (dag/kg) e DS - densidade do solo (kg/dm³).

^{II} este grupo é constituído pelos nove solos sem correção e os seis solos com calagem

De acordo com os modelos de regressão ajustados nos 15 solos com pH adequado (Quadro 7), o fósforo remanescente explica 50,9 % das variações das taxas de recuperação de Fe pelo Mehlich-1, enquanto a areia explica 40,5 %. Para o Mehlich-3, o fósforo remanescente explica 46,9 % das variações dessas taxas de recuperação, a matéria orgânica 46,8 % e o ferro ditionito 46 %. Para o DTPA, o ferro ditionito explica 68,2 %, a densidade do solo 57,7 % e o fósforo remanescente 53,5 %.

Os modelos de regressão ajustados nos solos que não receberam calagem mostram que o fósforo remanescente consegue explicar 97 % das variações das taxas de recuperação de Fe pelo Mehlich-1, enquanto ferro ditionito e argila explicam 85,1 e 81,8 %, respectivamente (Quadro 8). Para as taxas de recuperação por Mehlich-3, o Ferro ditionito explica 95,9 % das variações e o fósforo remanescente 87,2 % e para as taxas de recuperação por DTPA, o fósforo

remanescente e o ferro ditionito explicam 96,2 e 83,4 % das variações, respectivamente. Quando comparados aos modelos ajustados a estes mesmos solos após receberem a calagem (Quadro 9), nota-se que os coeficientes de determinação são menores tanto para o fósforo remanescente ($R^2 = 0,71$) como para o ferro ditionito ($R^2 = 0,623$), bem como para a maioria das outras características apresentadas. Isso pode estar ocorrendo devido à menor disponibilidade de Fe com o aumento do pH do solo.

Quadro 8 - Modelos preditivos das taxas de recuperação (TR) de Fe com Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA nos seis solos sem calagem.

Extrator	Equação de Regressão	R²
M-1	$\hat{TR} = 2,0 + 2,82^{***} PR$	0,970
	$\hat{TR} = 104,8 - 2,87^* ARG + 0,027^{\circ} ARG^2$	0,818
	$\hat{TR} = 15,7 + 0,61^* AREIA$	0,716
	$\hat{TR} = 2692,1 - 4414,4^* DS + 1820,2^* DS^2$	0,741
	$\hat{TR} = 68,7 - 1,16^{\circ} EQ$	0,440
	$\hat{TR} = 113,9 - 28,7^* FD + 2,08^{\circ} FD^2$	0,851
M-3	$\hat{TR} = -0,348 + 2,02^{**} PR$	0,872
	$\hat{TR} = 88,9 - 24,6^{**} FD + 1,84^* FD^2$	0,959
	$\hat{TR} = 58,6 - 0,76^{**} ARG$	0,784
	$\hat{TR} = 50,8 - 0,98^* EQ$	0,542
	$\hat{TR} = 7,8 + 0,48^* AREIA$	0,765
DTPA	$\hat{TR} = -11,6 + 2,52^{***} PR$	0,962
	$\hat{TR} = 1,9 + 0,52^* AREIA$	0,639
	$\hat{TR} = 55,0 - 0,77^* ARG$	0,579
	$\hat{TR} = 2487,4 - 4083,0^* DS + 1675,5^* DS^2$	0,685
	$\hat{TR} = 91,2 - 27,2^* FD + 2,04^{\circ} FD^2$	0,834

°, *, **, *** Significativo a 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente. ARG - argila (%); AREIA (%); MO - matéria orgânica (dag/kg); EQ - equivalente de umidade (dag/kg), PR - fósforo remanescente (mg/L), T - CTC (cmol_c/dm³), FD - ferro ditionito (dag/kg) e DS - densidade do solo (kg/dm³)

Quadro 9 - Modelos preditivos para determinação das taxas de recuperação (TR) de Fe com Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA nos seis solos com calagem.

Extrator	Equação de Regressão	R ²
M-1	$\hat{TR} = 5,96 + 2,57^* PR$	0,710
	$\hat{TR} = 71,2 - 0,7^{\circ} ARG$	0,387
	$\hat{TR} = 20,1 + 0,54^* AREIA$	0,557
	$\hat{TR} = 2806,1 - 4556,0^{\circ} DS + 1860,0^{\circ} DS^2$	0,625
	$\hat{TR} = 73,0 - 7,52^* FD$	0,623
M-3	$\hat{TR} = -0,34 + 1,95^{**} PR$	0,874
	$\hat{TR} = 9,8 + 0,42^* AREIA$	0,736
	$\hat{TR} = 53,79 - 0,65^* ARG$	0,722
	$\hat{TR} = 68,2 - 3,4^* EQ + 0,058^{\circ} EQ^2$	0,817
	$\hat{TR} = 1422,7 - 2349,0^{\circ} DS + 978,7^{\circ} DS^2$	0,665
	$\hat{TR} = 78,1 - 20,2^* FD + 1,48^{\circ} FD^2$	0,879
DTPA	$\hat{TR} = -3,58 + 1,32^{**} PR$	0,807
	$\hat{TR} = 4,5 + 0,26^* AREIA$	0,550
	$\hat{TR} = 30,4 - 0,37^{\circ} ARG$	0,478
	$\hat{TR} = 1391,1 - 2271,6^* DS + 928,7^* DS^2$	0,692
	$\hat{TR} = 30,4 - 3,76^* FD$	0,677

°, *, **, *** Significativo a 10 %, 5, 1 e 0,1%, respectivamente. ARG - argila (%); AREIA (%); MO - matéria orgânica (dag/kg); EQ - equivalente de umidade (dag/kg), PR - fósforo remanescente (mg/L), T - CTC (cmol_c/dm³), FD - ferro ditionito (dag/kg) e DS - densidade do solo (kg/dm³)

4.3. Recuperação do Mn adicionado

Os teores de Mn recuperados pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA aumentaram com as doses aplicadas aos solos, independentemente da calagem, sendo que, em média, o Mehlich-3 recuperou teores um pouco maiores de Mn (147,9 mg/dm³) do que o Mehlich-1 (143,6 mg/dm³), ambos muito superiores aos obtidos pelo DTPA (68,2 mg/dm³) (Quadro 10). Isso é confirmado pelas declividades das equações dos teores de Mn recuperado em função das doses adicionadas (Quadro 11). Tais resultados coincidem com os encontrados por Rodrigues et al. (2001), Ferreira (2003) e Nascimento (2001).

Os solos apresentaram, para os três extratores, diferenças nas declividades dessas equações, o que evidencia diferença quanto à capacidade tampão de Mn dos solos. As diferenças nos valores dos interceptos das equações que relacionam os

teores de Mn extraídos em função das doses adicionadas (Quadro 11) ocorreram de acordo com os diferentes teores iniciais de Mn no solo.

As taxas de recuperação de Mn (Quadro 12) foram obtidas das declividades das equações de regressão apresentadas no quadro 11. Em alguns solos as equações de regressão que melhor se ajustaram foram quadráticas. Isto significa que a taxa de recuperação é variável com a dose de Mn adicionada. Neste caso, para obter-se a taxa de recuperação, foi utilizada a declividade correspondente ao valor de 50 mg/dm³.

A ligeira superioridade do Mehlich-3 em relação aos extratores Mehlich-1 e DTPA na extração do Mn pode ser explicada pela incorporação do EDTA na sua composição, que tem a finalidade de melhorar a extração de micronutrientes do solo (Mehlich, 1984). A presença de EDTA no extrator Mehlich-3, em meio ácido, favorece maior extração do Mn, provavelmente por mantê-lo quelatado à medida que se procede a extração por troca/dissolução ácida/complexação.

O DTPA é tido também como um extrator quelante apresentando como característica a combinação com o íon metálico em solução formando complexos solúveis, reduzindo sua atividade em solução. Com isso, os íons desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida, restabelecendo o equilíbrio da solução (Borges, 2002). O DTPA mantém, ainda, durante a extração, o seu pH mais próximo ao pH dos solos, evitando a solubilização de compostos de Mn não disponíveis no momento da extração.

Quadro 10 - Teores de Mn disponível extraído com Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA de acordo com as doses adicionadas deste nutriente a solos da Bahia e de Minas Gerais.

Solo	Dose	Solo			mg dm ⁻³	Solo		
		M-1	M-3	DTPA		M-1	M-3	DTPA
C1_{sc}^{1/}	0	13	11	9	C1_{cc}^{1/}	16	15	9
	10	21	19	17		20	22	15
	20	29	27	27		30	33	25
	40	44	43	40		45	61	39
	60	73	74	63		70	81	58
	100	111	115	103		110	103	94
Média		49	48	43		49	53	40
C2_{sc}	0	21	17	8	C2_{cc}	21	14	4
	10	28	25	13		25	24	9
	20	31	32	20		33	35	12
	40	47	45	33		47	58	24
	60	68	52	51		66	62	32
	100	103	102	76		100	99	67
Média		50	46	34		49	49	25
LVA1_{sc}	0	8	5	3	LVA1_{cc}	10	6	3
	10	12	11	7		16	14	8
	20	18	24	14		26	27	15
	40	28	42	25		42	51	30
	60	41	49	38		53	54	40
	100	82	83	66		92	101	52
Média		32	36	26		40	42	25
LVA2_{sc}	0	10	45	6	LVA2_{cc}	10	8	5
	10	23	54	16		18	18	9
	20	45	69	28		28	39	18
	40	57	81	55		48	76	39
	60	82	100	76		82	83	52
	100	109	150	101		100	103	85
Média		54	83	47		48	55	35
RQ_{sc}	0	9	8	2	RQ_{cc}	5	44	4
	10	16	18	13		17	52	19
	20	26	37	28		27	58	44
	40	50	52	52		46	81	78
	60	88	86	72		88	105	75
	100	152	98	146		159	139	132
Média		57	50	52		57	80	59
LVdf_{sc}	0	72	50	23	LVdf_{cc}	69	85	22
	10	74	53	31		71	86	25
	20	83	65	38		88	105	33
	40	102	101	50		107	134	38
	60	126	103	61		123	157	51
	100	168	137	85		164	161	78
Média		104	85	48		104	121	41

Quadro 10 Cont...

		Solo						
Solo	Dose							
		M-1	M-3	DTPA	M-1	M-3	DTPA	
		mg dm ⁻³						
LVA3_{sc}	0	71	13	29	LV1_{sc}	59	76	11
	10	75	13	32		64	94	16
	20	90	26	34		83	102	22
	40	105	46	43		102	122	26
	60	131	84	63		118	142	22
	100	167	155	75		154	175	32
Média		107	56	46		97	119	22
PVA1_{sc}	0	495	58	174	NV_{sc}	293	39	122
	10	474	65	188		272	46	120
	20	480	76	230		290	59	132
	40	491	91	200		309	81	153
	60	519	122	172		287	89	156
	100	552	148	281		324	126	176
Média		502	93	208		296	73	143
LV2_{sc}	0	50	410	8	M_{sc}	108	136	37
	10	52	421	11		110	152	41
	20	61	456	14		122	175	49
	40	84	474	23		132	183	59
	60	94	493	33		139	191	60
	100	128	499	60		170	240	86
Média		78	459	25		130	180	55
PVA2_{sc}	0	318	35	16	V_{sc}	58	448	26
	10	334	44	166		69	451	32
	20	361	46	164		73	465	42
	40	361	69	198		95	480	56
	60	389	79	212		117	510	76
	100	407	108	254		157	534	108
Média		362	64	168		95	481	57
S	0	106	296	34				
	10	118	310	40				
	20	127	348	48				
	40	148	360	60				
	60	155	358	47				
	100	193	401	64				
Média		141	346	49				

^{II} sc = sem calagem; cc = com calagem.

Quadro 11 - Equações dos teores de Mn recuperado (y, mg/dm³) pelos extratores Mehlich-1(M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA, em função das doses de Mn adicionadas (x, mg/dm³) em solos da Bahia e Minas Gerais, em solos sem e com calagem.

SOLO	EQUAÇÃO	R ²	EQUAÇÃO	R ²	EQUAÇÃO	R ²
Solos sem calagem						
	M-1		M3		DTPA	
C1	$\hat{y} = 10,01 + 0,9981^{***} x$	0,992	$\hat{y} = 9,37 + 0,9638^{***} x + 0,0002^{*} x^2$	0,992	$\hat{y} = 7,4 + 0,9355^{***} x$	0,995
C2	$\hat{y} = 17,72 + 0,8318^{***} x$	0,990	$\hat{y} = 14,6 + 0,8050^{**} x$	0,963	$\hat{y} = 6,8 + 0,6941^{***} x$	0,996
LVA1	$\hat{y} = 3,600 + 0,7256^{***} x$	0,967	$\hat{y} = 6,2 + 0,7685^{**} x$	0,988	$\hat{y} = 1,1 + 0,6381^{***} x$	0,996
LVA2	$\hat{y} = 16,9 + 0,9789^{***} x$	0,968	$\hat{y} = 44,8 + 0,9894^{***} x$	0,991	$\hat{y} = 9,3 + 0,9826^{***} x$	0,998
RQ	$\hat{y} = 0,5125 + 1,4649^{***} x$	0,988	$\hat{y} = 13,2 + 0,9500^{***} x$	0,938	$\hat{y} = 3,71 + 0,9502^{***} x + 0,00464^{*} x^2$	0,996
LVdf	$\hat{y} = 68,9 + 0,9860^{***} x$	0,994	$\hat{y} = 50,3 + 0,9019^{***} x$	0,951	$\hat{y} = 24,8 + 0,6058^{***} x$	0,997
LVA3	$\hat{y} = 65,3 + 0,9987^{***} x$	0,991	$\hat{y} = 9,8 + 0,9751^{***} x$	0,946	$\hat{y} = 27,2 + 0,4937^{***} x$	0,957
LV1	$\hat{y} = 61,2 + 0,8086^{***} x$	0,952	$\hat{y} = 62,0 + 0,9749^{***} x$	0,998	$\hat{y} = 14,6 + 0,1779^{***} x$	0,820
PVA1	$\hat{y} = 474,1 + 0,7197^{**} x$	0,825	$\hat{y} = 57,6 + 0,9358^{***} x$	0,984	$\hat{y} = 179,8 + 0,8504^{*} x$	0,680
NV	$\hat{y} = 279,5 + 0,5987^{***} x$	0,829	$\hat{y} = 40,0 + 0,8641^{**} x$	0,989	$\hat{y} = 120,7 + 0,5810^{***} x$	0,943
LV2	$\hat{y} = 47,1 + 0,8063^{***} x$	0,990	$\hat{y} = 424,0 + 0,9056^{***} x$	0,830	$\hat{y} = 7,55 + 0,2750^{*} x + 0,002533^{*} x^2$	0,999
M	$\hat{y} = 106,5 + 0,6162^{***} x$	0,982	$\hat{y} = 143,1 + 0,9474^{**} x$	0,954	$\hat{y} = 37,4 + 0,4679^{***} x$	0,968
PVA2	$\hat{y} = 329,3 + 0,8456^{***} x$	0,908	$\hat{y} = 35,4 + 0,7340^{**} x$	0,990	$\hat{y} = 155,1 + 0,9725^{**} x$	0,974
V	$\hat{y} = 56,7 + 0,9954^{***} x$	0,997	$\hat{y} = 446,2 + 0,9157^{***} x$	0,980	$\hat{y} = 24,7 + 0,8324^{***} x$	0,997
S	$\hat{y} = 108,2 + 0,8521^{***} x$	0,985	$\hat{y} = 308,5 + 0,9571^{***} x$	0,883	$\hat{y} = 39,0 + 0,2518^{*} x$	0,682
Solos com calagem						
C1	$\hat{y} = 11,5 + 0,9669^{***} x$	0,992	$\hat{y} = 16,5 + 0,9366^{*} x$	0,970	$\hat{y} = 7,0 + 0,8585^{***} x$	0,997
C2	$\hat{y} = 17,6 + 0,8091^{***} x$	0,994	$\hat{y} = 17,18 + 0,8273^{**} x$	0,979	$\hat{y} = 5,064 + 0,2945^{*} x + 0,003175^{**} x^2$	0,997
LVA1	$\hat{y} = 8,6 + 0,8111^{***} x$	0,995	$\hat{y} = 6,7 + 0,9230^{**} x$	0,978	$\hat{y} = 5,1 + 0,5120^{***} x$	0,967
LVA2	$\hat{y} = 11,1 + 0,9601^{***} x$	0,962	$\hat{y} = 17,0 + 0,9836^{***} x$	0,897	$\hat{y} = 3,1 + 0,8227^{***} x$	0,996
RQ	$\hat{y} = 5,5 + 0,9169^{***} x + 0,0063^{*} x^2$	0,996	$\hat{y} = 41,9 + 0,9867^{***} x$	0,995	$\hat{y} = 11,7 + 1,222^{***} x$	0,949
LVdf	$\hat{y} = 66,1 + 0,9767^{***} x$	0,993	$\hat{y} = 88,4 + 0,8574^{***} x$	0,970	$\hat{y} = 19,9 + 0,5572^{***} x$	0,982

°, *, **, ***: 10, 5, 1 e 0,1 % de significância, respectivamente.

Quadro 12 – Taxas de recuperação de Mn pelos extratores M-1, M-3 e DTPA nos solos sem e com calagem.

Solo	Taxas de Recuperação		
	M-1	M-3	DTPA
	-----%-----		
C1_{sc} ^{1/}	99,81	98,48	93,55
C2_{sc}	83,18	80,50	69,41
LVA_{sc} 1	72,56	76,85	63,81
LVA2_{sc}	97,89	98,94	98,26
RQ_{sc}	146,49	95,00	141,02
LVdf_{sc}	98,60	90,19	60,58
LVA3_{sc}	99,87	97,51	49,37
LV1_{sc}	80,86	97,49	17,79
PVA1_{sc}	71,97	93,58	85,04
NV_{sc}	59,87	86,41	58,10
LV2_{sc}	80,63	80,56	52,50
M_{sc}	61,62	94,74	46,79
PVA2_{sc}	84,56	73,40	97,25
V_{sc}	99,54	91,57	83,24
S_{sc}	85,21	95,71	95,18
Média SC ^{2/}	99,75	89,99	87,77
Média	88,18	90,73	69,46
C1_{cc} ^{1/}	96,69	93,66	85,85
C2_{cc}	80,91	82,73	61,45
LVA1_{cc}	81,11	92,30	51,20
LVA2_{cc}	96,01	98,36	82,27
RQ_{cc}	154,69	98,67	122,20
LVdf_{cc}	97,67	85,74	55,72
Média	101,18	91,91	76,45

^{1/} sc: sem calagem; cc: com calagem. ^{2/} Média dos solos C1, C2, LVA1, LVA2, RQ e LVdf sem calagem

Todas as taxas de recuperação de Mn (Quadro 12) foram bastante altas para os três extratores, nos diferentes solos, porém no solo LV1, para o DTPA, a taxa foi bem pequena (17,79 %). Isso provavelmente se deve ao teor relativamente alto de matéria orgânica desse solo. As taxas maiores para o DTPA ocorreram para os solos com menor teor de matéria orgânica. Segundo Lindsay e Norvell (1978), extratores com quelantes foram desenvolvidos para solos com baixo teor de matéria orgânica e suas taxas de recuperação não apresentam boas correlações com outros extratores (ácidos, por exemplo) em solos com elevado teor de matéria orgânica. De acordo com Nascimento (2001), no caso de extratores que atuam por quelatação, torna-se mais difícil extrair o elemento em ligações mais estáveis, principalmente óxidos de ferro e alumínio, encontrados em maiores concentrações nesses solos (Santos Neto, 2003). Ainda para explicar as baixas

taxas de recuperação de Mn pelo DTPA, Lindsay e Norvell (1978) citam que, quando em níveis elevados, que é o caso deste trabalho, os metais podem exceder a capacidade quelante do extrator. Isso diminui a sensibilidade de tais extratores a aumentos no teor de metais. De acordo com Haynes & Swift (1983), o uso eficiente de agentes quelantes na estimativa da disponibilidade de micronutrientes nos solos envolve um balanço entre uma concentração do quelato alta o bastante para prevenir competição secundária entre os outros íons, porém suficientemente baixa para estimar apenas a fração disponível às plantas.

Na média das taxas de recuperação, houve uma ligeira vantagem em favor do Mehlich-3, seguido de perto pelo Mehlich-1, com o DTPA apresentando taxas bem menores que os outros dois (Quadro 12).

Como já comentado para o Fe, os solos LV1 e LV2 são pedogeneticamente iguais, porém o LV1 é solo sob mata enquanto que no LV2 o sistema de plantio direto foi estabelecido há 10 anos. No entanto, as taxas de recuperação de Mn não foram muito diferentes entre eles. Isso indica que as declividades das retas dos teores de Mn recuperado em função das doses adicionadas não são tão afetadas pela diferença dos manejos adotados.

Foi observado que o Mehlich-1 teve taxas de recuperação de Mn ligeiramente maiores nos solos com calagem, resultado inesperado, mas que coincide com o encontrado por Nascimento (2001), que propôs que tal comportamento poderia ser explicado pela distribuição do Mn entre as frações do solo. Após realizar o fracionamento do Mn em diversos solos, este autor concluiu que, em pH mais alto, o Mn encontra-se em formas de mais fácil dissolução pela solução ácida, mas não extraíveis pelos outros extratores, os quais nos solos com calagem extraíram principalmente o Mn ligado às formas trocável e matéria orgânica.

No RQ observam-se taxas de recuperação de Mn acima de 100 %, provavelmente devido à presença de incrustações no solo que poderiam contê-lo e liberá-lo na extração.

Quadro 13 - Coeficientes de correlação linear simples (r) entre algumas características dos solos e as taxas de recuperação do Mn recuperado pelos extratores M-1, M-3 e DTPA em função das doses de Mn adicionadas ao solo, com e sem calagem.

Característica	Calagem	M-1	M-3	DTPA
pH	sem	-0,46*	0,11 ^{n.s.}	-0,53*
	com	0,60 ^{n.s.}	0,16 ^{n.s.}	0,15 ^{n.s.}
Matéria orgânica	sem	-0,33 ^{n.s.}	-0,20 ^{n.s.}	-0,29 ^{n.s.}
	com	-0,65 ^o	-0,46 ^{n.s.}	-0,54 ^{n.s.}
P-rem	sem	0,03 ^{n.s.}	0,19 ^{n.s.}	0,16 ^{n.s.}
	com	0,02 ^{n.s.}	0,63 ^o	0,89**
CTC	sem	-0,35 ^o	-0,12 ^{n.s.}	-0,47*
	com	-0,69 ^o	-0,23 ^{n.s.}	-0,54 ^{n.s.}
Fe Ditionito	sem	-0,10 ^{n.s.}	-0,32 ^{n.s.}	-0,24 ^{n.s.}
	com	0,08 ^{n.s.}	-0,61 ^o	-0,74*
Areia	sem	0,35 ^{n.s.}	0,37 ^o	0,44 ^o
	com	0,55 ^{n.s.}	0,90**	0,91**
Argila	sem	-0,22 ^{n.s.}	-0,34 ^{n.s.}	-0,37 ^o
	com	-0,58 ^{n.s.}	-0,67 ^o	-0,95**
Eq. Umidade	sem	-0,39 ^o	-0,29 ^{n.s.}	-0,34 ^{n.s.}
	com	-0,64 ^o	-0,79*	-0,80*
Dens. Aparente	sem	0,31 ^{n.s.}	0,34 ^{n.s.}	0,10 ^{n.s.}
	com	0,54 ^{n.s.}	0,48 ^{n.s.}	0,61 ^o

n.s., °, *, **, ***: Não significativo e significativo a 10, 5, 1 e 0,1 %, respectivamente. Foram utilizados 15 pares de dados nos solos sem calagem e 6 nos solos com calagem.

Nos solos sem calagem, somente as taxas de recuperação por Mehlich-1 e por DTPA apresentaram correlação significativa e negativa com o pH e nos solos com calagem, nenhum extrator apresentou correlações significativas. Isso pode estar ocorrendo como reflexo de não haver diferenças entre os valores de pH após a calagem nos solos estudados.

Os coeficientes das correlações entre as taxas de recuperação de Mn e os teores de matéria orgânica foram todos não significativos (Quadro 13) nos solos sem calagem. Com a correção do pH do solo, somente o coeficiente de correlação da taxa de recuperação de Mn por Mehlich-1 foi significativo e

negativo (Quadro 13). Segundo Ferreira (2003), o aumento dos teores de matéria orgânica proporciona o aumento de ligantes que quelatam o Mn e o tornam adsorvido especificamente e, assim, diminuem os teores de Mn trocável. Isto indica que a taxa de recuperação por Mehlich-1 variou inversamente em relação ao teor de matéria orgânica dos solos.

As correlações entre o fósforo remanescente do solo e as taxas de recuperação do Mn foram significativas para Mehlich-3 e DTPA somente nos solos que receberam calagem (Quadro 13). Isso indica que pode estar ocorrendo menor desgaste do extrator nos solos que possuem maior valor de fósforo remanescente.

Nos solos sem calagem, as taxas de recuperação de Mn por Mehlich-1 e por DTPA apresentaram correlações negativas com a CTC pH 7 (T), enquanto nos solos com calagem somente a taxa de recuperação por Mehlich-1. Quanto maior for o valor de T, ou seja, maior capacidade de reter cátions, menores serão as taxas de recuperação desses extratores.

As taxas de recuperação de Mn por Mehlich-3 e por DTPA apresentaram correlações negativas com o Fe extraído por ditionito dos solos com calagem. Isso significa que quanto maior for o teor de Fe extraído por ditionito do solo menores serão as taxas de recuperação de Mn por esses extratores, no caso de solos com pH próximo de 6,0.

Somente as taxas de recuperação de Mn por Mehlich-3 e por DTPA apresentaram correlações significativas com o teor de argila dos solos com calagem. Nos solos sem calagem, apenas o DTPA apresentou correlação negativa e significativa. Isso indica que as taxas de recuperação de Mn por Mehlich-3 e DTPA são mais afetadas pelo teor de argila dos solos do que as taxas de recuperação por Mehlich-1. Quanto maior for o teor de argila do solo, menores serão as taxas de recuperação de Mn por esses extratores.

Somente a taxa de recuperação de Mn por Mehlich-1 nos solos sem calagem apresentou correlação significativa e negativa com o equivalente de

umidade. Porém, nos solos com calagem, todos os extratores apresentaram correlações negativas e significativas com essa característica. O equivalente de umidade dá uma noção da superfície de adsorção do solo, por isso, quanto maior for o valor do equivalente de umidade do solo, menores serão as taxas de recuperação de Mn por esses extratores.

Somente a taxa de recuperação por DTPA nos solos com calagem apresentou correlação com a densidade do solo (Quadro 13). Isso indica que, quanto maior for o valor de densidade do solo, maior será a taxa de recuperação de Mn por esse extrator.

Para modelar a variação das taxas de recuperação de Mn pelos extratores, equações de regressão foram ajustadas entre essas e algumas características dos solos (Quadros 14, 15 e 16). Foram considerados os 15 solos com pH adequado (em torno de 5,5 a 6,0) e os seis solos (C1, C2, LVA1, LVA2, RQ e LVdf) que receberam calagem. Somente esses seis solos foram comparados sem e com calagem.

Para o extrator Mehlich-1 no grupo dos 15 solos com pH adequado, a densidade do solo consegue explicar apenas 21,8 % das variações das taxas de recuperação. Pelo Mehlich-3, a CTC explica somente 26,3 % e pelo DTPA, o fósforo remanescente apenas 27% (Quadro 14).

Quando se usou o Mehlich-1 para extrair o Mn dos seis solos sem calagem (Quadro 15), o Fe extraído por ditionito e o fósforo remanescente explicam 94,6 e 91,3 % das variações das taxas de recuperação, respectivamente, por outro lado 89,9 % são explicadas pela argila. Para o Mehlich-3, 95,9 % das variações das taxas de recuperação são explicadas pelo Fe extraído por ditionito e 87,2 % pelo fósforo remanescente e para o DTPA, a argila explica 94,3 % das variações das taxas de recuperação, por outro lado o ferro ditionito e o fósforo remanescente explicam 93,5 e 84 %, respectivamente. Da mesma forma que o Fe, os modelos ajustados para as taxas de recuperação do Mn nestes mesmos solos após a calagem (Quadro 16), apresentaram coeficientes de determinação menores para

características como ferro ditionito ($R^2 = 0,517$ para Mehlich-1) e argila ($R^2 = 0,453$ para Mehlich-3 e $R^2 = 0,904$ para DTPA). Porém, neste caso as variações foram bem menores do que para o Fe, havendo até aumento em alguns coeficientes de determinação, como o equivalente de umidade para Mehlich-1 ($R^2 = 0,785$), areia para Mehlich-3 ($R^2 = 0,81$) e ferro ditionito para o DTPA ($R^2 = 0,974$). Talvez este aumento esteja mostrando a pouca dependência das taxas de recuperação de Mn de características relacionadas à capacidade tampão dos solos.

Quadro 14 – Modelos preditivos para as taxas de recuperação (TR) de Mn com Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA em função de características dos 15 solos sem calagem^{1/}.

Nutriente	Equação de Regressão	R ²
M-1	TR = -1639,9 + 576,8* pH - 47,98* pH ²	0,463
	$\hat{TR} = 110,4 - 15,5^\circ MO + 1,79 MO^2$	0,168
	$\hat{TR} = -350,0 + 681,4^\circ DS - 261,7^\circ DS^2$	0,218
	$\hat{TR} = 62,8 + 1,30^\circ ARG - 1,56^\circ$	0,174
M-3	$\hat{TR} = 104,6 - 8,4^\circ MO + 1,02^\circ MO^2$	0,166
	$\hat{TR} = 125,9 - 8,2^\circ T + 0,44^\circ T^2$	0,263
	$\hat{TR} = 95,8 - 1,30^\circ FD$	0,126
	$\hat{TR} = 103,9 - 0,72^\circ ARG + 0,0085^\circ ARG^2$	0,192
DTPA	$\hat{TR} = 11,0 + 5,6^\circ PR - 0,11^\circ PR^2$	0,270
	$\hat{TR} = 42,3 + 0,52^\circ AREIA$	0,190
	$\hat{TR} = -936,6 + 1587,9^\circ DS - 617,2^\circ DS^2$	0,218
	$\hat{TR} = 87,6 - 0,61^\circ ARG$	0,162
	$\hat{TR} = 103,7 - 4,18^\circ T$	0,204

^o, *, **, *** Significativo a 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente. ARG - argila (%); AREIA (%); MO - matéria orgânica (dag/kg); EQ - equivalente de umidade (dag/kg), PR - fósforo remanescente (mg/L), T - CTC (cmol_c/dm³), FD - ferro ditionito (dag/kg) e DS - densidade do solo (kg/dm³)

^{1/} este grupo é constituído pelos nove solos sem correção e os seis solos com calagem

Quadro 15 - Modelos preditivos para determinação das taxas de recuperação (TR) de Mn com Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA em função de características dos seis solos sem calagem.

Extrator	Equação de Regressão	R ²
M-1	TR = 126,0 – 6,61° MO	0,452
	T [^] TR = 115,0 – 5,7* PR + 0,26* PR ²	0,913
	T [^] TR = 223,6 – 58,7** FD + 5,41** FD ²	0,946
	T [^] TR = 139,1 – 1,74* EQ	0,724
	T [^] TR = 2001,7 – 3271,8* DS + 1390,5* DS ²	0,882
	T [^] TR = 149,0 – 1,25** ARG	0,898
	T [^] TR = 68,6 + 0,72* AREIA	0,719
	T [^] TR = 139,4 – 4,87° T	0,425
M-3	T [^] TR = 99,8 – 2,47° MO	0,458
	T [^] TR = 106,7 – 2,04* T	0,545
	T [^] TR = 125,5 – 16,65° FD + 1,51° FD ²	0,575
	T [^] TR = 91,4 + 0,62° ARG – 0,014* ARG ²	0,907
	T [^] TR = 102,8 – 0,56* EQ	0,555
	T [^] TR = 79,6 + 0,24* AREIA	0,579
DTPA	T [^] TR = 35,1 + 3,67** PR	0,840
	T [^] TR = 47,1 + 0,94** AREIA	0,848
	T [^] TR = 169,1 – 3,15* ARG + 0,023* ARG ²	0,943
	T [^] TR = 166,0 – 6,14* EQ + 0,95° EQ ²	0,833
	T [^] TR = 2899,5 – 4755,6° DS + 1989,5° DS ²	0,739
	T [^] TR = 213,5 – 54,2** FD + 4,42* FD ²	0,935

°, *, **, *** Significativo a 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente. ARG - argila (%); AREIA (%); MO – matéria orgânica (dag/kg); EQ – equivalente de umidade (dag/kg), PR - fósforo remanescente (mg/L), T – CTC (cmol_c/dm³), FD – ferro ditionito (dag/kg) e DS – densidade do solo (kg/dm³)

As características que melhor explicaram as variações das taxas de recuperação de Fe e Mn adicionados dão uma idéia dos aspectos relacionados à capacidade tampão dos solos (fósforo remanescente e matéria orgânica, por exemplo), à sua superfície de adsorção (densidade do solo e equivalente de umidade) e textura (teores de argila e areia). Porém, os interceptos relativamente altos obtidos por todos os extratores provavelmente estão relacionados aos teores iniciais de Mn dos solos (Quadro 11), mostrando sua pouca dependência de características relacionadas à capacidade tampão dos solos. Além disso, o Mn sofre profundas modificações em seus teores com a diminuição do pH, com o

aumento da atividade de elétrons (Lindsay, 1979) e com o próprio manuseio da amostra de solo no campo e no laboratório.

Quadro 16 - Modelos preditivos para determinação das taxas de recuperação (TR) de Mn com Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA em função de características dos seis solos com calagem.

Extrator	Equação de Regressão	R²
M-1	TR = 98,5 – 1,97° MO	0,428
	T̂R = 103,5 – 1,57° T	0,471
	T̂R = 87,3 + 1,2° EQ – 0,036° EQ ²	0,785
	T̂R = 116,0 – 13,3° FD + 1,37° FD ²	0,517
M-3	T̂R = 83,4 + 0,58° PR	0,397
	T̂R = 98,8 – 1,77° FD	0,378
	T̂R = 83,4 + 0,20** AREIA	0,810
	T̂R = 101,3 – 0,42* EQ	0,628
	T̂R = 100,94 – 0,23° ARG	0,453
DTPA	T̂R = 27,6 + 3,35** PR	0,795
	T̂R = 41,6 + 0,80** AREIA	0,823
	T̂R = 128,2 – 1,31** ARG	0,904
	T̂R = 115,1 – 1,71* EQ	0,640
	T̂R = 2519,3 – 4129,1° DS + 1726,4° DS ²	0,719
	T̂R = 192,3 – 50,8** FD + 4,23** FD ²	0,974

°, *, **, *** Significativo a 10,5, 1e 0,1%, respectivamente. ARG - argila (%); AREIA (%); MO – matéria orgânica (dag/kg); EQ – equivalente de umidade (dag/kg), PR - fósforo remanescente (mg/L), T – CTC (cmol_c/dm³), FD – ferro ditionito (dag/kg) e DS – densidade do solo (kg/dm³)

Segundo Shuman (1980) e Borkert et al. (2001), a temperatura, a umidade, a insolação, o teor de matéria orgânica, a secagem e o tempo de armazenamento das amostras alteram sensivelmente os teores extraídos de Mn do solo. Segundo Barber (1995), o Mn pode ser complexado e retido pelos colóides orgânicos do solo, apesar das constantes de estabilidades serem menores para Mn que para o Cu, o Fe e o Zn. Esta fração também pode ser facilmente reduzível, liberando o Mn para a solução do solo, pois o Mn⁴⁺ pode receber elétrons da oxidação da matéria orgânica pela microbiota do solo e este processo pode ser intensificado durante o destorroamento, secagem e armazenamento da amostra (Borkert et al., 2001).

4.4. Correlações entre as taxas de recuperação dos extratores de Fe e Mn

Apesar das diferentes taxas de recuperação de Fe, as taxas de recuperação obtidas com os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA foram altamente correlacionadas entre si (Quadro 17). Para o caso do Mn, a taxa de recuperação por Mehlich-1 se correlaciona com a taxa do DTPA, nos solos sem calagem ($r = 0,63^{**}$, Quadro 17) e a taxa de recuperação por Mehlich-3 se correlaciona com a do DTPA nos solos com calagem ($r = 0,71^{\circ}$, Quadro 17). De acordo com Barbosa (2003), provavelmente, o pH do Mehlich-3 (2,50), próximo do pH do Mehlich-1 (1,2), e a presença de um agente quelante (EDTA) na sua composição, agindo de modo semelhante ao DTPA na extração dos metais (Lindsay & Norvell, 1978) no solo, seja a razão que torna o Mehlich-3 um extrator misto com características parecidas com as dos demais extratores usados. Por outro lado, o pH de extração do DTPA (7,3) e sua ação extratora por quelatação são características que claramente o diferenciam do Mehlich-1.

Quadro 17 - Coeficientes de correlação linear simples entre as taxas de recuperação dos extratores Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e DTPA para os solos sem e com calagem.

Calagem		M-3	DTPA	M-3	DTPA
		----- Fe -----		----- Mn -----	
-----r-----					
M-1	Sem	0,89 ^{***}	0,79 ^{***}	0,31 ^{n.s.}	0,63 ^{**}
	Com	0,79 [*]	0,98 ^{***}	0,37 ^{n.s.}	0,36 ^{n.s.}
M-3	Sem		0,89 ^{***}		-0,10 ^{n.s.}
	Com		0,83 [*]		0,71 ^o

n.s., °, *, **, ***: não significativo e significativo a 10, 5, 1 e 0,1 %, respectivamente.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Os objetivos deste trabalho foram determinar as taxas de recuperação de Fe e de Mn pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA; e modelar as variações dessas taxas em relação às características ligadas à capacidade tampão do solo.

Foram realizados dois experimentos na Universidade Federal de Viçosa, utilizando 15 solos, seis dos quais foram estudados na ausência e presença de calagem e cada um recebeu seis doses dos micronutrientes Fe ou Mn, sendo que cada micronutriente foi considerado em um experimento diferente. Os experimentos foram montados simultaneamente, em delineamento em blocos casualizados, com três repetições. A extração foi feita com os métodos Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA e a dosagem por espectrofotometria de absorção atômica.

Os teores de Fe e Mn recuperados pelo Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA aumentaram com o aumento das doses aplicadas desses nutrientes aos solos, sem ou com calagem. A capacidade de extração do Fe dos solos seguiu, nas médias dos solos, a seguinte ordem: Mehlich-1 > Mehlich-3 > DTPA, enquanto a capacidade de extração do Mn dos solos foi, nas médias dos solos: Mehlich-3 > Mehlich-1 > DTPA.

Os teores obtidos pelos extratores Mehlich-3 e DTPA foram os que mais variaram em relação à capacidade tampão do solo. Nos solos com calagem foram obtidas menores taxas de recuperação do Fe e do Mn. As taxas de recuperação de

Fe e Mn dos solos pelos extratores usados estão relacionadas com os teores de matéria orgânica, de argila e com o equivalente de umidade.

Apesar dos teores diferentes de Fe disponível, os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA estão altamente correlacionados uns com os outros, sugerindo uma capacidade preditiva semelhante com relação ao Fe disponível. No caso do Mn, somente existe correlação entre Mehlich-1 e DTPA nos solos sem calagem e entre Mehlich-3 e DTPA nos solos com calagem.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C.; RAIJ, B. van. Restrictions in the use of correlation coefficients in comparing methods for the determination of micronutrients in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 29:1961-1972, 1998.

ABREU, C. A.; NOVAIS, R. F.; RAIJ, B van; RIBEIRO, A. C. Comparação de métodos para avaliar a disponibilidade do Mn em solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 18:81-90, 1994.

ABREU, C.A , ABREU, M.F., RAIJ, B. van & SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 19:463-68, 1995.

ABREU, C. A.; RAIJ, B. van; TANAKA, R. T. Fontes de manganês para soja e seus efeitos na análise de solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:91-97, 1996.

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. in: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Análise química para a avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. 285p.

ALVAREZ V., V. H. Correlação e calibração de métodos de análise de solos. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F & FONTES, M. P. F. O Solo nos Grandes Domínios Morfoclimáticos do Brasil e o Desenvolvimento Sustentado. Viçosa: SBCS, UFV, 1996, p. 615-646.

ALVAREZ V., V. H., NOVAIS, R. F., DIAS, L. E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso de fósforo remanescente. B. Inf. SBCS, 25:21-32, 2000.

ALVAREZ V., V. H. & RIBEIRO, A.C. Calagem. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G. & ALVAREZ V., V. H. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais – 5ª Aproximação. Viçosa, MG: 1999. 359 p.

BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. van Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. R. Bras. Ci. Solo, 13:205-212, 1989.

BORGES, M. Estabilidade do cádmio: influência de atributos de solos muito intemperizados em extratores convencionais e potencialidade de ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2002. 76p. (Dissertação de Mestrado).

BORKERT, C. M. Efeito do calcário e do cloreto de potássio sobre as concentrações de manganês e alumínio nos oxissolos Santo Ângelo e Passo Fundo e suas relações com a nodulação e rendimento de duas cultivares de soja. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1973. 97p. (Tese de Mestrado)

BORKERT, C. M.; Manganês. In: FERREIRA, M. E & CRUZ, M. C. P. Micronutrientes na Agricultura. Piracicaba: POTAFOS/CNPQ, 1991, p.173-190.

BORKERT, C. M.; PAVAN, M. A.; BATAGLIA, O. C. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: ferro e manganês. In: FERREIRA, M.E. et al. Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001, 606p.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S; DECHEN, A. R. Efeitos do pH e da incubação na extração de manganês, zinco, cobre e ferro do solo. R. Bras. Ci. Solo, 6:83-88, 1982.

CATANI, R. A.; GALLO, J. R. A extração do manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do estado de São Paulo. Bragantia, 11:255-266, 1951.

DE FILIPPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. Análise química do solo. Viçosa: UFV, 1996. 17p. Boletim de Extensão, 29.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solos. 2ª ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212p.

FERREIRA, G. B. Dinâmica das frações de micronutrientes catiônicos e esgotamento de formas disponíveis de boro, cobre, ferro, manganês e zinco, em solos de Minas Gerais. Viçosa, UFV, 2003. 169p. (Tese de Doutorado).

HANNAM, R. J.; OHKI, K. Detection of manganese deficiency and toxicity in plants. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C., eds. Manganese in soils and plants. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1988. p.243-259.

HAYNES, R. J.; SWIFT, R. S. An evaluation of the use of DTPA and EDTA as extractants for micronutrients in moderately acid soils. *Plant Soil*, 74: 111-122, 1983.

IRVING, H. M.; WILLIAMS, R. J. P. Order of stability of metal complex. *Nature*, 162:746-747, 1948.

JACKSON, M. L. *Soil Chemical Analysis*. 6 ed. Madison: University of Wisconsin, 1958. 498p.

KRAUSKOPF, K. B. Geochemistry of micronutrients. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L., eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.7-40.

LINDSAY, W. L. & NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. In: *Soil Sci. Soc. Am.*, 42: 421-428, 1978.

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

LINDSAY, W. L. Inorganic equilibria affecting micronutrients. In: MORTVEDT, J.J. et al. *Micronutrients in agriculture*. 2 ed. Madison, Wisconsin: Soil Sci. Soc. Am., p.89-111. 1972.

LOPES, A. S. *Micronutrientes: filosofias de aplicação e eficiência agrônômica*. Boletim Técnico nº 8, ANDA, São Paulo. 70p. 1999.

MALAVOLTA, E. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo, Agrônômica Ceres, 1980. 243p.

MALAVOLTA, E.; GOMES, F. P. Foliar diagnosis in Brazil. In: REUTHER, W., ed. *Plant and fertilizer problems*. Washington, American Institute of Biology Science, 1961. p.180-189.

MARQUES, J. J. G. S.; CURI, N.; SCHULZE, D.G. Trace elements in cerrado soils. *Tópicos Ci. Solo*, 2:103-142, 2002.

MARTINI, J. A.; KOCHHAN, R. A.; SIQUEIRA, O. J.; BORKERT, C.M. Response of soybeans to liming as related to soil acidity, Al and Mn toxicities, and P in some oxisols of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32:616-620, 1974.

MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: A modification of Mehlich-2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15:1409-16, 1984.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; MARTIN NETO, L.; ARAUJO, A. R. Efeito da temperatura de secagem do solo e extratores na solubilidade do manganês. *R. Bras. Ci. Solo*, 15:225-227, 1991.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MACHADO, P. L. O. A.; OLIVEIRA, E. D.; YAMASHITA, M. Manganese dynamic in acid soils and uptake by maize seedlings. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27:2349-2359, 1996.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MARTIN NETO, L. Provável mecanismo de liberação de manganês no solo. *Pesq. Agropec. Bras.*, 28:725-731, 1993.

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

NOVAIS, R. F.; NEVES, J. C. L.; BARROS, N. F.; SEDIYAMA, T. Deficiência de manganês em plantas de soja cultivadas em solos de cerrado. *R. Bras. Ci Solo*, 13:199-204, 1989.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Editora UFV, 1999. 399p.

OADES, J. M. The nature and distribution of iron compounds in soils. *Soils and fertilizers*, 26:69-80, 1963.

PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M. Disponibilidade do manganês no solos: dificuldades e problemas na interpretação da análise para fins de fertilidade. *R. Bras. Ci. Solo*, 8:285-289, 1984.

PICKERING, W. F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. *Crit. Rev. Chem.*, 12: 233-266, 1981.

PONNAMPERUMA, F. N. The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.*, 24:19-96, 1972.

REISENAUER, H. M. Determination of plant-available soil manganese. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C., eds. Manganese in soils and plants. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1988. p.87-98.

REUTER, D. J.; ALSTON, A. M.; McFARLANE, J. D. Occurrence and correction of manganese deficiency in plants. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C., eds. Manganese in soils and plants. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1988. p.205-224.

RODRIGUES, M. R. L.; MALAVOLTA, E.; MOREIRA, A. Comparação de soluções extratoras de ferro e manganês em solos da Amazônia. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, v. 36, n. 1, p. 143-149, jan. 2001.

ROSOLEM, C. A.; BESSA, M. A.; ANARL, P. G.; PEREIRA, H. F. M. Manganês no solo, sua avaliação e toxidez de manganês em soja. *Pesq. Agropec. Bras.*, 27:277-285, 1992.

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

SHUMAN, L.M. Effects of soil temperature, moisture and air-drying on extractable manganese, iron, copper and zinc. *Soil Sci.*, 130:336-343, 1980.

SILVA, A. R. Melhoramento genético para resistência à toxidez de alumínio e manganês no Brasil. *Cienc. Cult.*, 28:147-149, 1976.

SMITH, K. A.; PATERSON, J. E. Manganese and cobalt. In: ALLOWAY, B. J., ed. Heavy metals in soils. London, Blackie Academic of Professional. 1995. p224-244.

SZALAY, A.; SZILAGYI, M. Laboratory experiments on the retention of micronutrients by peat humic acids. *Plant Soil*, 29:219-224. 1968.