

CLÍSTENES WILLIAMS ARAÚJO DO NASCIMENTO

**DESSORÇÃO, EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DE ZINCO,
COBRE E MANGANÊS EM SOLOS**

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 *Doctor Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2001**

À **Lucinha** (*In memoriam*), com amor, por tudo e por tanto.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Departamento de Agronomia, Área de Solos, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, pela concessão do afastamento para conclusão do doutoramento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa Institucional de Capacitação Docente e Técnica da Universidade Federal Rural de Pernambuco (PICDT/UFRPE), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores Renildes Fontes, Júlio César Lima Neves e Roberto Ferreira de Novais, pelas sugestões que contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Ao acadêmico de agronomia Adílson Melício e ao laboratorista Antônio Carlos (*Carlinhos*), pelo auxílio nas análises químicas.

Aos amigos Gustavo, Fernando e Cristina, Reynaldo e Bete, Paulo César, Sérgio e Berna, Raunira, Uiara, Eloisa, Agna, Marcelo, José Alberto, Alisson, Ricardo e Flávia, pela presença nos momentos alegres, e nos difíceis, da minha história em Viçosa.

BIOGRAFIA

Clístenes Williams Araújo do Nascimento, filho de Maria Araújo do Nascimento e Francisco Assis do Nascimento, nasceu em 03 de outubro de 1970 em Campina Grande, Paraíba.

Iniciou o curso superior de Agronomia em 1989 na Universidade Federal da Paraíba, concluindo-o em fevereiro de 1994. Em março do mesmo ano, iniciou o curso de mestrado em Solos e Nutrição de Plantas oferecido pela Universidade Federal de Viçosa. Durante o curso atuou como monitor da disciplina Elementos de Ciência do Solo, ministrando aulas em nível de graduação. Em novembro de 1996 obteve o título de *Magister Scientiae* em Solos e Nutrição de Plantas.

Em março de 1997 iniciou o curso de doutoramento em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa. Em novembro do mesmo ano foi contratado como Professor Assistente do Departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco. Em maio de 2001 defendeu tese cumprindo parte das exigências para obtenção do título de *Doctor Scientiae* em Solos e Nutrição de Plantas.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Disponibilidade de micronutrientes	3
2.2. Extratores químicos utilizados na avaliação da disponibilidade de Zn, Cu e Mn	4
2.3. Fracionamento de micronutrientes	6
2.4. Dessorção de micronutrientes	8
3. MATERIAL E MÉTODOS	10
3.1. Caracterização dos solos utilizados	10
3.2. Correção dos solos e incubação dos micronutrientes	13
3.3. Extração dos micronutrientes das amostras de solo	13
3.4. Fracionamento dos micronutrientes Zn, Cu e Mn	14
3.5. Dessorção de Zn, Cu e Mn pela resina trocadora de cátions	16
3.6. Delineamento experimental e análises estatísticas	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1. Fracionamento de Zn, Cu e Mn de amostras dos solos	18
4.2. Formas disponíveis de Zn, Cu e Mn e sua relação com as frações	31
4.3. Dessorção dos micronutrientes	42
5. CONCLUSÕES	51
6. BIBLIOGRAFIA	53

RESUMO

NASCIMENTO, Clístenes Williams Araújo do, D.S., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2001. **Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos**. Orientador: Renildes Lúcio Ferreira Fontes. Conselheiros: Júlio César Lima Neves e Roberto Ferreira de Novais.

A pesquisa sobre a avaliação da disponibilidade de micronutrientes tem apresentado resultados discordantes, em grande parte em decorrência dos teores considerados disponíveis pelos diversos extratores. O conhecimento das formas químicas em que se encontram esses elementos nos solos, e suas relações com os teores disponíveis, são importantes para a previsão do comportamento dos micronutrientes no sistema solo-planta. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo estudar a influência da calagem e de doses de zinco, cobre e manganês sobre a dessorção, extração e fracionamento desses elementos em amostras de seis solos. Essas amostras, submetidas ou não a calagem, receberam os micronutrientes em estudo nas doses de 0,0, 0,30 e 0,60 $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ e permaneceram incubadas por 30 dias. Terminada a incubação, os teores dos micronutrientes foram determinados utilizando-se os extratores Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e EDTA. As amostras foram submetidas a um fracionamento dos micronutrientes nas formas trocável, matéria orgânica, óxido de manganês, óxido de ferro amorfo e óxido de ferro cristalino, residual, além dos teores totais. A dessorção dos micronutrientes foi avaliada mediante extrações sucessivas com

resina de troca catiônica. Concluiu-se que com a aplicação das doses nos solos sem calagem, Zn, Cu e Mn foram retidos, principalmente, nas frações trocável e matéria orgânica. De modo geral, a calagem provocou redução nos teores trocáveis e aumento nas frações de óxidos de ferro e de manganês. Para os solos sem calagem, a fração Zn trocável foi altamente correlacionada com todos os extratores. Para o Cu, a fração matéria orgânica foi a principal responsável pelos teores obtidos pelos extratores, com exceção do EDTA. Apenas o Mehlich-3 apresentou boa correlação com o Mn na fração trocável. Nos solos com calagem, todos os extratores apresentaram elevada correlação com o Zn na fração orgânica. O Cu ligado à matéria orgânica foi melhor correlacionado com os teores obtidos pelos extratores DTPA e Mehlich-3. Para o Mn, o DTPA apresentou a maior seletividade para a fração trocável, enquanto o Mehlich-1 foi o menos seletivo em relação as frações extraídas. Nos solos sem calagem, a labilidade das frações de Zn decresceu na seguinte ordem: Tr = MO > OxMn > OxFeA >>OxFeC, com os extratores EDTA, Mehlich-1 e Mehlich-3 apresentando as melhores correlações com o total dessorvido. Para o Mn a ordem de labilidade apresentada foi Tr >> MO > OxFeA, sendo o Mehlich-3 o melhor extrator a indicar os teores lábeis do elemento. Não houve dessorção de Cu pela resina. A calagem provocou forte decréscimo nos teores de Mn dessorvidos e ausência de dessorção para o Zn. Nessa condição, o DTPA foi o único extrator a estimar adequadamente a labilidade do Mn nos solos.

ABSTRACT

NASCIMENTO, Clístenes Williams Araújo do, D.S., Universidade Federal de Viçosa, May of 2001. **Desorption, extraction and fractioning of zinc, copper and manganese in soils.** Adviser: Renildes Lúcio Ferreira Fontes. Committee members: Júlio César Lima Neves and Roberto Ferreira de Novais.

The evaluation of micronutrient availability in soil has shown some conflicting results as related to the available values achieved by the different extractors. The knowledge of their chemical forms in the soil and the relationships with soil available concentrations are important for predicting the behavior of micronutrients in the plant-soil system. This work aimed to study the influence of zinc, copper and manganese on the desorption, extraction and fractioning of each one in samples from six types of soils. The soil samples, with and without lime application, after receiving the doses 0.0, 0.30, and 0.60 mol/cm³ of zinc, copper and manganese, were kept incubated for 30 days. After the incubation, the micronutrients were extracted with Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA and EDTA and determined by atomic absorption spectrophotometry. Additionally, the samples were fractionated for determination of the micronutrients in the fractions: exchangeable fraction (Ex), organic matter fraction (OM), manganese oxides fraction (MnOx), amorphous iron oxides fraction (AFeOx), crystalline iron oxides fraction (CFeOx), and residual fraction (Re). The total concentrations of the micronutrients in the soils were also determined. The micronutrient

desorption was evaluated by successive extractions with cation exchange resin. It was concluded that, without liming, the application of the micronutrient doses to the soil resulted in retention of Zn, Cu, and Mn mainly in the exchangeable and organic matter fractions. In general, liming reduced the forms in the exchangeable fraction and increased the forms in the iron and manganese oxides fractions. Without liming, Zn in the exchangeable fraction was highly correlated with all extractors. The organic matter fraction contributed with most of the Cu extracted for all extractors, except EDTA. Only Mehlich-3 showed good correlation with Mn in the exchangeable fraction. With liming, all extractors presented high correlation with Zn in the organic matter fraction. The Cu in the organic matter fraction was better correlated with the concentrations values determined after extractions with DTPA and Mehlich-3. For Mn, DTPA showed more selectivity for extracting the exchangeable fraction, whereas Mehlich-1 was the less selective for all fractions. Without liming, the lability of Zn in the fractions, decreased in the order: Ex = OM > MnOx > AFeOx >> CFeOx, for EDTA, Mehlich-1, and Mehlich-3, presenting the best correlations with the total amounts of zinc desorbed. The order of lability for Mn was Ex >> OM > AFeOx, with Mehlich-3 being the best extractor for labile Mn concentrations determination. There was no desorption of Cu by the cation exchange resin. The liming resulted in strong decrease in Mn desorption and caused absence of desorption for Zn. At this condition, only DTPA allowed to estimate adequately the lability of Mn in the soils.

1. INTRODUÇÃO

Embora amplamente utilizada em todo o mundo para diagnosticar a disponibilidade de macronutrientes com critérios bem definidos, a análise química do solo para avaliar a disponibilidade de micronutrientes tem ainda uso limitado e padrões indefinidos. Além disso, a pesquisa sobre a avaliação da disponibilidade de micronutrientes tem, freqüentemente, apresentado resultados discordantes, em grande parte, em decorrência das diferenças nos teores considerados “disponíveis” pelos diversos extratores e suas relações com características dos solos e formas químicas em que se encontram os elementos.

Selecionar uma solução química que possa remover teores imediata e potencialmente disponíveis de um nutriente requer entendimento das várias formas do elemento nos solos (Sims & Johnson, 1991). Nesse sentido, estudos utilizando técnicas de fracionamento, que indica as formas de micronutrientes mais disponíveis às plantas ou que melhor se correlacionam com a disponibilidade indicada por métodos de extração, além de características dos solos e de manejo que afetam essa disponibilidade, têm papel primordial na previsão do comportamento dos micronutrientes no sistema solo-planta.

Uma característica marcante da adsorção de micronutrientes catiônicos em solos, especialmente Cu e Zn, é a alta histerese em relação a dessorção (McBride, 1994; Atanassova & Okazaki, 1997; Wu et al., 1999). Embora a

maior parte dos estudos focalize a questão da adsorção de íons em solos, a dessorção é um processo extremamente importante, pois permite prever a disponibilidade dos elementos no solo (Scheidegger & Sparks, 1996). Os extratores químicos não avaliam adequadamente a disponibilidade de micronutrientes do solo via dessorção, uma vez que podem alterar as características do solo. Uma alternativa para essa avaliação pode ser o uso de resinas em extrações sucessivas de uma mesma amostra de solo, sem alterações maiores de suas características físicas ou químicas, em similaridade com o processo de absorção pelas raízes. Assim, as resinas têm sido consideradas extratores ideais por diversos autores e sua utilização em estudos de dessorção seqüencial se tornaram mais freqüentes nos últimos anos, especialmente para P (McKean & Warren, 1996; Rheinheimer et al., 2000). Maiores informações a respeito dos processos envolvidos na dessorção são requeridas para melhorar a compreensão e a capacidade de predição do fornecimento de micronutrientes para as plantas.

Este trabalho objetivou estudar a influência da calagem e de doses de zinco, cobre e manganês sobre a dessorção, extração química e fracionamento desses elementos em amostras de solos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Disponibilidade de micronutrientes

Os processos químicos mais importantes que influenciam o comportamento de Zn, Cu e Mn no solo e suas disponibilidades para as plantas são os que se relacionam com suas adsorções no solo. Esses processos controlam a concentração dos íons e dos complexos metálicos na solução do solo e, conseqüentemente, influenciam a absorção dos mesmos pelas raízes. Diversos mecanismos podem estar envolvidos na sorção dos metais, incluindo troca catiônica, adsorção específica, complexação orgânica e precipitação (Alloway, 1990).

O pH do solo, na maioria dos casos, é o mais importante fator de controle da disponibilidade de micronutrientes catiônicos para as plantas, visto que esses elementos têm sua disponibilidade diminuída pela elevação do pH do solo. O efeito da calagem sobre a disponibilidade de micronutrientes se deve, principalmente, ao incremento dos sítios de adsorção no solo em decorrência da existência de cargas dependentes de pH, como observado por Alloway (1990), e, por conseguinte, da densidade de cargas negativas presentes na superfície dos colóides. Portanto, é essencial conhecer como o pH influencia a distribuição de micronutrientes entre as frações de solo (Shuman, 1985).

Outro fator determinante na disponibilidade de micronutrientes em solos é a interação entre superfícies de minerais secundários, notadamente de óxidos de Fe e Al, e as espécies iônicas, por meio de processos mais específicos que os da atração eletrostática. De acordo com McBride (1989), cátions metálicos são capazes de se coordenar com grupamentos de superfície nos minerais, formando ligações que podem ter caráter parcialmente covalente, processo denominado de adsorção específica. Segundo Alloway (1990), esse processo é fortemente dependente do pH e está relacionado com a hidrólise dos íons metálicos (M^{2+}), ou seja, os metais mais aptos a formar hidróxidos são adsorvidos especificamente em maior quantidade. Assim, o valor de pK para a reação $M^{2+} + H_2O \Leftrightarrow MOH^+ + H^+$ determina o comportamento de adsorção dos metais em solos. Os óxidos de Fe, Al e Mn são considerados os principais constituintes do solo envolvidos nas reações de adsorção específica.

A matéria orgânica desempenha, também, papel importante na disponibilidade de metais, pois além de estar envolvida nas reações de troca, as substâncias húmicas, como complexantes metálicos, podem influenciar a disponibilidade desses metais. Compostos orgânicos de baixa massa molecular podem formar complexos solúveis com metais e prevenir a adsorção dos mesmos aos sítios de troca dos colóides ou a sua precipitação, o que pode, por sua vez, resultar em maior absorção desses elementos pelas plantas (Stevenson, 1991).

2.2. Extratores químicos utilizados na avaliação da disponibilidade de Zn, Cu e Mn

Existem três passos seqüenciais geralmente seguidos para o desenvolvimento de métodos de análise de solo para micronutrientes: seleção do extrator, avaliação em casa de vegetação e calibração no campo. No primeiro passo é importante selecionar um extrator que solubilize as formas lábeis de micronutrientes em diversos tipos de solo, visto não haver relação

consistente entre as concentrações totais e as disponibilidades de micronutrientes em solos. Em consequência, Bray (1948) estabeleceu os princípios básicos para o desenvolvimento de métodos de extração. O extrator deve solubilizar as formas disponíveis do nutriente; a quantidade do nutriente no extrato deve ser medida com rapidez e precisão; e, por último, as quantidades extraídas devem se correlacionar com as respostas da cultura ao nutriente em várias condições de solo.

Os esforços iniciais no desenvolvimento de métodos de análise de solo para micronutrientes foram direcionados à preparação de soluções que simulassem o poder de extração das raízes, usando para isso água, ácidos ou bases diluídas, ou soluções salinas diluídas. Modificações dessas soluções extratoras têm incluído adição de cátions ou ânions para deslocar micronutrientes trocáveis e uso de agentes quelantes que aumentam a dissolução ou competem com matéria orgânica pela complexação de micronutrientes (Sims & Johnson, 1991).

Atualmente, diversos extratores químicos têm sido utilizados na avaliação da disponibilidade de micronutrientes para as plantas, dentre eles, ácidos diluídos (Haq & Miller, 1972; Silveira & Sommers, 1977; Abreu et al., 1995) e agentes quelantes, tais como o DTPA e o EDTA (Shuman & Anderson, 1974; Lindsay & Norvell, 1978; Lantmann & Meurer, 1982; Haynes & Swift, 1983).

Ácidos diluídos têm sido usados como extratores de micronutrientes. Por outro lado, ácidos concentrados são geralmente evitados devido a possibilidade de extração de formas não trocáveis dos elementos de fases sólidas (como por exemplo, minerais primários). A utilização de ácidos diluídos visa remover os micronutrientes presentes na solução do solo, nos sítios de troca e, mediante dissolução parcial, nos óxidos metálicos e nas argilas (Pickering, 1981). Os extratores ácidos mais comumente usados são Mehlich-1 (H_2SO_4 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹), HCl 0,1 mol L⁻¹ (Sims & Johnson, 1991) e Mehlich-3 (HOAc 0,2 mol L⁻¹, NH_4NO_3 0,25 mol L⁻¹, NH_4F 0,015 mol L⁻¹, HNO_3 0,013 mol L⁻¹ e EDTA 0,001 mol L⁻¹). O extrator

Mehlich-3 (Mehlich, 1984), o qual incorpora EDTA à sua constituição, tem despertado interesse desde seu desenvolvimento, primeiramente por que permite a extração simultânea de todos os elementos determinados nos laboratórios de rotina (P, K, Ca, Mg, Mn, Cu e Zn) e porque se correlaciona bem com extratores como Mehlich-1, Bray-1 e EDTA (Sims & Johnson, 1991). O Mehlich-1 tem sido utilizado em diversos estados do país para avaliação da disponibilidade dos micronutrientes catiônicos. No entanto, isso parece ocorrer mais em virtude de um aspecto prático (utilização do mesmo extrato para determinação de P e K) do que de aspectos teóricos relacionados à eficiência do extrator.

Agentes quelantes são promissores para a determinação de micronutrientes disponíveis em solos. Extratores como o DTPA (Lindsay & Norvell, 1978) e o EDTA (Lantmann & Meurer, 1982; Haynes & Swift, 1983) agem no deslocamento dos micronutrientes dos sítios de troca do solo mediante a formação de complexos solúveis que reduzem a atividade dos íons em solução. Em resposta a essa diminuição de atividade, os micronutrientes são desorvidos dos sítios de troca ou dissolvidos de fases sólidas para manter ou repor a atividade dos íons em solução. Esse parece ser um ponto bastante positivo desses extratores, pois permite acessar os teores dos micronutrientes na solução do solo (fator intensidade) e aqueles adsorvidos à fase sólida (fator quantidade). Os extratores ácidos não têm essa característica e podem dissolver micronutrientes do solo independentemente da labilidade.

2.3. Fracionamento de micronutrientes

Extrações químicas simples têm sido extensivamente utilizadas para medir os teores de micronutrientes em solos. No entanto, como a quantidade do micronutriente extraída varia com o extrator, essas extrações têm apresentado graus variados de sucesso para diagnose de deficiência ou de toxicidade desses elementos para as plantas. Segundo Zhu & Alva (1993), a identificação das formas nas quais os micronutrientes dos solos são extraídos

pelos diferentes métodos de extração pode ajudar a entender a eficiência de cada método.

No fracionamento de micronutrientes, uma mesma amostra de solo é tratada, seqüencialmente, com diferentes reagentes, visando determinar a concentração do micronutriente em cada uma das frações consideradas. Assim, pode-se associar a disponibilidade de Zn, Cu e Mn com a distribuição desses micronutrientes nas frações. Em diversos trabalhos, os fracionamentos usados geralmente avaliam as concentrações de micronutrientes nas frações solúvel, trocável, ligados a matéria orgânica e óxidos e em formas residuais (Tessier et al., 1979; Shuman, 1985; Mann e Ritchie, 1993) e correlacionam essas frações com o extraído ou com a absorção pelas plantas (Iyengar et al., 1981; Sims, 1986).

Segundo LeClaire et al. (1984), as frações de Zn em solos podem ser indicadoras da disponibilidade em correlação com a determinada pelo DTPA e com a absorção pela planta. Nesse trabalho foi observado que os teores de Zn extraídos seqüencialmente com KNO_3 e NaOH foram positivamente correlacionados com o Zn extraído com DTPA. O Zn extraído com EDTA, por sua vez, representaria um reservatório de Zn potencialmente biodisponível, enquanto que o Zn pelo HNO_3 estaria associado com a fase não-lábil. Estudando a disponibilidade de Zn para milho, Iyengar et al. (1981) encontraram que sua absorção variou diretamente com as frações solúvel, adsorvido, ligado à matéria orgânica e residual e, inversamente, com as frações ligadas a óxidos de Fe, Al e Mn e com o pH dos solos. Oliveira et al. (1999) concluíram que a fração trocável foi a principal responsável pela quantidade de Zn obtida pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3, $\text{HCl } 1 \text{ molL}^{-1}$ e DTPA em amostras de doze solos.

Sims (1986) encontrou que a disponibilidade de Mn é diretamente dependente dos teores de Mn trocável, enquanto Shuman (1985) identificou que, além da fração trocável, o Mn ligado à matéria orgânica também foi responsável pelo fornecimento do micronutriente. Para Cu, as frações trocável e ligado à matéria orgânica são as mais importantes na definição da

disponibilidade deste micronutriente, sendo que o pH do solo, ao contrário do observado para Zn e Mn, não pareceu alterar a distribuição de Cu entre as frações devido às fortes ligações do elemento com a matéria orgânica (Sims, 1986). Os resultados de Zhu & Alva (1993) mostram correlações altas entre as formas organicamente ligadas de Zn e Cu e as concentrações extraídas pelo Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA com bicarbonato de amônio (AB-DTPA).

De acordo com Tack & Verloo (1993), os esquemas de fracionamento sofrem sérias limitações. Além de problemas básicos relacionados à especificidade das técnicas, problemas operacionais como manuseio da amostra, seletividade e especificidade dos reagentes podem interferir nos resultados. No entanto, apesar das limitações, o uso do fracionamento de micronutrientes em solos pode ser útil, em virtude de sua potencialidade em discriminar frações mais disponíveis às plantas quando utilizado em estudos de extratores utilizados em análises de rotina.

2.4. Dessorção de micronutrientes

É geralmente aceito que as concentrações de micronutrientes na solução do solo e, conseqüentemente, a disponibilidade para as plantas, são controladas por reações de sorção-dessorção (Hogg et al., 1993; Harter, 1991). Embora numerosos estudos tenham examinado a adsorção de micronutrientes em solos, especialmente de Cu e de Zn (Shuman, 1975; Sanders, 1982; Sanders, 1983; Msaky & Calvet, 1990; Bibak, 1997; Yuan & Lavkulich, 1997; Mesquita, 1998), poucos têm se dedicado ao processo reverso: dessorção desses elementos. Como observado por Swift & McLaren (1991), essa situação parece paradoxal, uma vez que a dessorção é o processo que controla a concentração e a taxa de fornecimento dos micronutrientes para a solução.

A adsorção específica de micronutrientes catiônicos é um processo bem mais lento que a troca catiônica. Micronutrientes assim adsorvidos perdem muito da sua labilidade inicial em poucos dias. Conseqüentemente, a adsorção

desses elementos pelo solo é considerada um processo pouco reversível (McBride, 1994).

Entre os poucos trabalhos sobre dessorção de micronutrientes em solos, os quais tratam apenas da dessorção de Cu, a maioria tem avaliado a dessorção a partir de componentes do solo (McLaren et al., 1983; Atanassova & Okazaki, 1997; Wu et al., 1999) sendo poucos os estudos em solos (Lehmann & Harter, 1984; Hogg et al., 1993). Em ambos os casos, têm sido encontradas baixas proporções de Cu dessorvido e várias hipóteses têm sido utilizadas para explicar este tipo de comportamento. De acordo com McBride (1994), a energia de ativação para a dessorção é muito maior que a requerida para a sorção; portanto, as taxas de sorção à temperatura ambiente são muito mais altas que as taxas de dessorção. Baseado nisso, Hogg et al. (1993) concluíram que a histerese de Cu em relação a dessorção pode refletir, em parte, uma condição de não-equilíbrio causada pela lentidão do processo de dessorção e não uma irreversibilidade do processo. Barrow (1985) indica que as reações de sorção podem ser seguidas de reações lentas que poderiam colocar uma proporção do micronutriente adsorvido indisponível para o equilíbrio com a solução do solo via dessorção.

A calagem, por sua vez, pode influenciar a dessorção dos micronutrientes, pois a sorção parece ser mais reversível a valor de pH baixo que a alto. Isso decorre do fato de que as ligações de complexação monodentadas podem modificar-se para ligações bidentadas com o aumento do pH (McBride, 1994) ou da capacidade dos micronutrientes se hidrolizarem quando o pH é elevado, aumentando assim a taxa de adsorção específica pela adsorção preferencial da forma MOH^+ (Alloway, 1990).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Caracterização dos solos

Amostras de seis solos (0-20 cm) coletadas em municípios diferentes do estado de Minas Gerais, selecionadas em função dos teores diferentes de argila e de matéria orgânica (Quadro 1), foram classificados como Latossolo Vermelho – LV1 (Sete Lagoas), Latossolo Vermelho – LV2 (São Sebastião do Paraíso), Latossolo Vermelho – LV3 (São Sebastião do Paraíso), Latossolo Vermelho-Amarelo – LVA1 (João Pinheiro), Latossolo Vermelho-Amarelo – LVA2 (Viçosa) e Latossolo Vermelho-Amarelo húmico – LVA3 (Viçosa).

A mineralogia da fração argila foi determinada por difratometria de raios-X, com radiação de Fe e velocidade de exposição de 1° por minuto. A composição mineralógica (Quadro 2) foi estimada a partir dos teores de óxidos totais pelo ataque sulfúrico da terra fina seca ao ar (Resende et al., 1987). Houve predominância de caulinita nos solos LV1, LVA1, LVA2 e LVA3 e de óxidos de ferro (goethita e hematita) e gibbsita nos solos LV2 e LV3; baixos valores de Ki e Kr indicam o elevado grau de intemperismo das amostras dos solos.

QUADRO 1. Caracterização química e física das amostras de solos provenientes de Sete Lagoas (LV1), São Sebastião do Paraíso (LV2 e LV3), João Pinheiro (LVA1) e Viçosa (LVA2 e LVA3)

Característica	LV1	LV2	LV3	LVA1	LVA2	LVA3
pH H ₂ O (1:2,5)	4,6	4,4	4,7	4,0	4,1	4,2
pH H ₂ O (após calagem)	7,2	7,0	6,5	7,4	6,5	6,2
P (mg/dm ³) ⁽¹⁾	4,0	0,0	0,0	1,3	0,0	1,9
K (mg/dm ³) ⁽¹⁾	20	59	16	21	15	15
Ca ²⁺ (cmol _c /dm ³) ⁽²⁾	1,24	0,55	0,72	0,08	0,02	0,46
Mg ²⁺ (cmol _c /dm ³) ⁽²⁾	0,20	0,11	0,23	0,04	0,02	0,13
Al ³⁺ (cmol _c /dm ³) ⁽²⁾	0,50	0,10	0,20	0,90	1,20	1,90
H+ Al (cmol _c /dm ³) ⁽³⁾	8,3	11,9	6,6	6,6	8,9	7,6
Zn (mg/dm ³) ⁽¹⁾	1,21	0,46	0,37	0,40	0,18	1,14
Fe (mg/dm ³) ⁽¹⁾	46,3	53,7	47,4	74,1	108,7	80,1
Cu (mg/dm ³) ⁽¹⁾	0,77	6,57	8,73	0,40	0,12	0,22
Mn (mg/dm ³) ⁽¹⁾	29,0	39,0	34,0	6,3	2,3	6,1
Zn total (mg/dm ³) ⁽⁴⁾	58,25	104,43	115,03	12,86	11,77	20,12
Cu total (mg/dm ³) ⁽⁴⁾	43,35	102,83	125,38	16,47	21,75	11,70
Mn total (mg/dm ³) ⁽⁴⁾	165,75	1040,5	1160,7	48,97	75,90	99,7
CTC _{efetiva} (cmol _c /dm ³)	2,45	0,91	1,19	1,07	1,28	2,53
CTC _{total} (cmol _c /dm ³)	10,25	12,71	7,59	6,77	8,98	8,23
V (%)	14,5	6,4	13,0	2,5	0,87	7,7
m (%)	20,4	11,0	16,8	84,1	93,81	75,1
C.O. (g/kg) ⁽⁵⁾	28,7	13,92	17,0	8,7	18,6	112,5
P-rem (mg/L) ⁽⁶⁾	7,48	3,61	6,54	28,65	2,76	1,34
SiO ₂ (dag/kg) ⁽⁷⁾	18,3	4,8	7,4	12,8	19,8	10,2
Al ₂ O ₃ (dag/kg) ⁽⁷⁾	31,80	34,11	32,10	16,87	28,85	19,05
Fe ₂ O ₃ (dag/kg) ⁽⁷⁾	12,42	33,84	30,41	4,60	12,66	5,37
TiO ₂ (dag/kg) ⁽⁷⁾	0,71	6,75	6,15	0,51	1,93	0,64
MnO(dag/kg) ⁽⁷⁾	0,03	0,15	0,15	0,01	0,01	0,01
P ₂ O ₅ (dag/kg) ⁽⁷⁾	0,21	0,24	0,22	0,03	0,06	0,11
Areia grossa (g/kg) ⁽⁸⁾	110	70	90	400	150	460
Areia fina (g/kg) ⁽⁸⁾	40	230	300	230	100	140
Silte (g/kg) ⁽⁸⁾	140	240	190	50	70	160
Argila (g/kg) ⁽⁸⁾	710	460	420	320	680	240

⁽¹⁾Mehlich-1 (De Filippo & Ribeiro, 1997). ⁽²⁾ KCl 1 mol L⁻¹ (De Filippo & Ribeiro, 1997). ⁽³⁾CaOAc 0,5 mol L⁻¹ (De Filippo & Ribeiro, 1997). ⁽⁴⁾Ataque triácido (Ure, 1990). ⁽⁵⁾Walkley-Black (De Filippo & Ribeiro, 1997). ⁽⁶⁾Alvarez V. et al. (2000). ⁽⁷⁾Ataque sulfúrico (Vettori, 1969). ⁽⁸⁾Embrapa (1997).

QUADRO 2. Mineralogia da fração argila, estimada a partir dos teores de óxidos pelo ataque sulfúrico, e valores de Ki e Kr das amostras dos solos

Solo	Caulinita	Hematita	Goethita	Gibbsita	Ki	Kr
LV1	39,40	7,05	9,32	22,60	0,98	0,78
LV2	10,37	16,55	21,88	40,67	0,24	0,15
LV3	15,85	23,75	31,41	32,01	0,39	0,24
LVA1	27,42	5,82	7,70	7,36	1,29	1,09
LVA2	42,69	10,92	14,44	14,88	1,17	0,91
LVA3	22,04	5,23	6,92	14,16	0,91	0,77

¹De acordo com Resende et al. (1987)

Foram também determinadas as curvas de adsorção de Cu e Zn nos solos pela adição de 25 mL de uma solução contendo as seguintes concentrações: 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 140 mg L⁻¹ do elemento, na forma de CuCl₂.2H₂O e de ZnCl₂, em 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂.2H₂O, a 1,000 g de solo (TFSA) em tubos de centrífuga de 50 mL, em três repetições. As soluções tiveram seus valores de pH corrigidos para 5,5 imediatamente antes do início do ensaio. A suspensão solo-solução foi agitada por 16 h a 120 rpm e, em seguida, centrifugada, filtrada e analisada para Cu e Zn por espectrofotometria de absorção atômica. As concentrações de Cu e Zn adsorvidas foram consideradas como a diferença entre aquelas inicialmente adicionadas e as remanescentes após o período de equilíbrio. A equação de Langmuir, $C/x/m = 1/kb + C/b$, foi ajustada aos dados experimentais de adsorção de Cu e Zn. Nessa equação C = concentração de Zn ou Cu na solução de equilíbrio em mg L⁻¹, x/m = quantidade de Zn ou Cu adsorvida em mg g⁻¹ de solo, b = adsorção máxima (mg g⁻¹) e k = constante relacionada a energia de ligação (L mg⁻¹) de Zn ou Cu no solo. Após linearização da equação ($C/x/m$ em função de C), a declividade ($1/b$) e o intercepto ($1/kb$) foram usados para calcular a capacidade de adsorção máxima (b) e a constante relacionada à energia de ligação (k).

3.2. Correção do pH dos solos e incubação dos micronutrientes

Amostras dos solos foram homogeneizadas e passadas em peneira de 2,0 mm de malha; sub-amostras de 600 cm³ receberam os tratamentos. Metade das amostras de solo teve sua acidez corrigida para pH na faixa de 6,5-7,0 utilizando-se quantidades de CaCO₃ e MgCO₃ (produtos p.a.), na proporção molar de 4:1, previamente definidas em ensaios de incubação. Após a adição do corretivo, as amostras foram mantidas úmidas à capacidade de campo por um período de 15 dias, quando receberam três doses dos micronutrientes e permaneceram incubadas por um período de 30 dias, com umidade mantida próxima à capacidade de campo. Os micronutrientes foram aplicados aos solos, em solução, nas formas de ZnCl₂, CuCl₂.2H₂O e MnCl₂.4H₂O, nas doses de 0,0, 0,30 e 0,60 μmol/cm³.

3.3. Extração dos micronutrientes das amostras de solo

Após a incubação, foram coletadas sub-amostras dos solos novamente passadas em peneira de 2 mm de malha, e analisadas para pH e Zn, Cu e Mn após extração com Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e EDTA. A determinação dos teores de Zn, Cu e Mn foi feita por espectrofotometria de absorção atômica.

Mehlich-1 - O extrator Mehlich-1 (0,0125 mol L⁻¹ de H₂SO₄ + 0,05 mol L⁻¹ de HCl) foi utilizado na relação solo:solução de 1:10 com agitação por 5 min, filtrando-se o sobrenadante (De Filippo & Ribeiro, 1997).

Mehlich-3 - O extrator Mehlich-3 (0,2 mol L⁻¹ de HOAc, 0,25 mol L⁻¹ de NH₄NO₃, 0,015 mol L⁻¹ de NH₄F, 0,013 mol L⁻¹ de HNO₃ e 0,001 mol L⁻¹ de EDTA) (Mehlich, 1984) foi utilizado na relação solo:solução de 1:10, com agitação por 5 minutos seguindo-se filtração.

DTPA - Foi utilizado na relação solo:solução de 1:2, sendo a solução extratora constituída por $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de DTPA, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TEA (trietanolamina) e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 , pH 7,3 (Lindsay & Norvell, 1978). As amostras de solo mais extrator foram agitadas por 2 h e filtradas para determinação das concentrações dos micronutrientes.

EDTA - Para essa extração foi utilizada solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2EDTA a pH 6,0, na relação solo:solução de 1:4, agitação por 30 minutos e filtração (Lantmann & Meurer, 1982).

3.4. Fracionamento dos micronutrientes

As amostras dos solos foram submetidas a extração seqüencial, baseada no método de Shuman (1985), com exceção da fração óxido de ferro amorfo que foi obtida pelo método de Chao & Zhou (1983). Esse fracionamento separa Zn, Cu e Mn nas frações trocável, ligados à matéria orgânica, óxido de manganês, óxido de ferro amorfo e óxido de ferro cristalino. Os teores totais dos micronutrientes foram obtidos por digestão ácida de acordo com Ure (1990). Detalhes dos procedimentos utilizados na extração seqüencial são fornecidos a seguir.

Fração Trocável (Tr) – Cinco gramas de TFSA e 20,00 mL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1 mol L^{-1} foram agitados por duas horas em um tubo de centrífuga com capacidade para 50 mL. Em seguida, a amostra foi centrifugada por 10 min a 1600 g, o sobrenadante filtrado e 20 mL de água destilada adicionados ao tubo. A amostra sofreu outra agitação por 3 min, foi centrifugada e filtrada. Os dois sobrenadantes foram combinados para análise.

Fração Matéria orgânica (MO) – Dez mililitros de NaClO 5-6 dag L^{-1} , pH 8,5 (ajustado imediatamente antes do uso devido a sua alta instabilidade em relação ao pH), foram adicionados ao tubo de centrífuga e a amostra aquecida

em banho-maria a 100 °C durante 30 min, ocasionalmente agitada. Em seguida, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante filtrado. Esse procedimento foi repetido duas vezes e os três filtrados combinados. Após adição de 10 mL de água destilada, a amostra no tubo de centrífuga foi agitada por 3 min, centrifugada, filtrada e o filtrado adicionado ao extrato de NaClO das extrações anteriores.

Fração Óxido de manganês (OxMn) – Trinta mililitros de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (hidroxilamina) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, foram adicionados à amostra de solo no tubo de centrífuga e o conjunto agitado durante 30 min; as amostras foram então centrifugadas e filtradas. Quinze mililitros de água destilada foram adicionados ao tubo de centrífuga e, após agitação por 3 min e posterior centrifugação, descartados.

Fração Óxido de ferro amorfo (OxFeA) – Trinta mililitros de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0 foram adicionados à amostra no tubo de centrífuga, seguindo-se agitação por 30 min. As amostras foram centrifugadas, filtradas e lavadas como na extração anterior.

Fração Óxido de ferro cristalino (OxFeC) – Trinta mililitros de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de amônio) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ácido oxálico) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido ascórbico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0, foram colocados em contato com a amostra de solo no tubo de centrífuga e aquecidos por 30 minutos a 100°C em banho-maria, sendo ocasionalmente agitado. Em seguida, as amostras foram submetidas à centrifugação e à filtração.

Fração residual (R) – Os teores dos micronutrientes nesta fração foram considerados a diferença entre o teor total e a soma das frações anteriores.

Total (T) – Um grama de solo seco em estufa, não submetida às extrações anteriores, foi aquecido (250°C) em béquer de teflon com 10 mL de HNO_3

concentrado e evaporado para um pequeno volume. Em seguida, foram adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado, 5 mL de HClO₄ 70% e 10 mL de HF concentrado com contínuo aquecimento até surgimento de fumos de perclorato. Após 30 min, foram adicionados 10 mL de HCl e a mistura fervida por 10 min, esfriada e diluída para 100,0 mL com água destilada em balão volumétrico.

O teor total determinado para os solos sem calagem foi considerado o mesmo para os solos com calagem. Este procedimento foi adotado em virtude da sistemática diminuição dos teores totais observada para os solos corrigidos, devido, provavelmente, a coprecipitação dos micronutrientes com compostos de CaF₂ e MgF₂ (Jeffery et al., 1989) formados pela presença de elevadas concentrações de Ca e Mg oriundas do calcário.

Todos os extratos obtidos foram analisados para Zn, Cu e Mn por espectrofotometria de absorção atômica. A percentagem de cada micronutriente nas várias frações foi calculada a partir da soma das partes, referentes aos teores totais dos elementos.

3.5. Dessorção de Zn, Cu e Mn pela resina trocadora de cátions

Nessa fase do ensaio, uma mesma amostra de solo foi submetida a extrações sucessivas dos micronutrientes utilizando resina catiônica. Essa técnica possibilita dessorver praticamente toda a forma lábil desses elementos no solo e, desse modo, quantificar os teores que poderiam estar disponíveis às plantas em condições de cultivo. Foi utilizada uma resina trocadora de cátions, fortemente ácida, (CR61CZR, Ionics Inc.) em forma de lâmina, nas dimensões de 2,0 x 5,0 cm, saturada com NaHCO₃.

Para preparo e recuperação das resinas, as mesmas foram deixadas em uma bandeja com uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ durante 2 h, sendo em seguida percoladas em colunas com 3 L da mesma solução e lavadas em água destilada. Após esse tratamento, as resinas foram colocadas em um béquer

contendo uma solução de NaHCO_3 1 mol L^{-1} para saturação; foram mantidas nessa solução por cerca de 1 h, com agitação periódica, até desaparecimento das bolhas de ar e completa saturação. Em seguida foram lavadas em água destilada visando remover o excesso de NaHCO_3 e usadas para extração dos micronutrientes.

Cada amostra de solo (3,000 g) foi submetida à agitação horizontal (150 rpm) em 30 mL de água destilada na presença da resina em um tubo de centrífuga de 50 mL por um período de 16 h, quando a resina foi retirada, lavada em água destilada com pisseta e colocada em solução extratora contendo 40 mL HCl 1 mol L^{-1} com agitação de 2 h. As extrações sucessivas ocorreram até que a concentração dos micronutrientes atingissem um patamar de pequenas variações e, portanto, não houvesse dessorção adicional de Zn, Cu ou Mn do solo. A quantidade total dessorvida foi obtida mediante o somatório dos teores obtidos nas diversas extrações.

3.6 Delineamento experimental e análises estatísticas

O ensaio foi montado em delineamento inteiramente casualizado com seis solos, dois níveis de calagem e três doses de micronutrientes, com três repetições. Coeficientes de correlação foram obtidos entre as teores de Zn, Cu e Mn obtidas pelos extratores e as características dos solos, teores dessorvidas e obtidas pelo fracionamento, bem como entre os teores extraídos pelos quatro métodos em estudo, características dos solos relacionadas à capacidade tampão e declividades dos teores recuperados/adicionados de cada um dos micronutrientes, testadas aos níveis de 5 e 1%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fracionamento de Zn, Cu e Mn de amostras dos solos

As concentrações de Zn nas frações, bem como o Zn total, variaram amplamente entre os solos, as doses e o pH (Quadro 3). Os valores naturais de Zn total para os seis solos variaram de 11,8 (LVA2) a 115,0 mg kg⁻¹ (LV3). Esses valores situam-se dentro da faixa de 10 a 300 mg kg⁻¹ esperada para concentrações de Zn em solos não contaminados (Kiekens, 1990; Barak & Helmke, 1993) e estão relacionados ao material de origem, sendo encontrados maiores teores nos solos originários de rochas máficas (LV1, LV2 e LV3) e menores naqueles derivados de granitos ou gnaisses (LVA1, LVA2, LVA3). Comparando-se a capacidade máxima de adsorção de Zn pelos solos (Quadro 4), com os teores de Zn total, conclui-se que muitos poucos sítios são efetivamente ocupados pelo Zn em condições naturais; mesmo considerando as doses de Zn e dos outros micronutrientes adicionadas, a proporção dos possíveis sítios ocupados pelo elemento permanece muito pequena.

Para os solos em condições naturais, portanto em completo equilíbrio, o Zn é encontrado principalmente nas formas residual (71 a 98%) e em óxidos de ferro cristalino (1 a 13%), exceção feita ao LVA3 que devido ao elevado teor de matéria orgânica apresenta uma concentração de Zn ligada a

QUADRO 3. Concentrações de zinco nas frações Zn trocável (Zn-Tr), matéria orgânica (Zn-MO), óxido de manganês (Zn-OxMn), óxido de ferro amorfo (Zn-OxFeA), óxido de ferro cristalino (Zn-OxFeC), zinco residual (Zn-R), zinco total (Zn-T) e porcentagem relativa em cada uma dessas frações em relação ao zinco total, para três doses de zinco em dois níveis de calagem

Solo	Dose $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$	Zn-Tr		Zn-MO		Zn-OxMn		Zn-OxFeA		Zn-OxFeC		Zn-R		Zn-T	
		mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%
Sem calagem															
LV1	0,0	0,0	0	1,1	2	0,2	0	0,5	1	1,7	3	54,8	94	58,2	
	0,3	5,5	7	13,7	18	0,9	1	1,5	2	2,3	3	53,9	69	77,9	
	0,6	14,9	15	21,5	22	1,5	1	2,0	2	2,1	2	56,3	57	98,3	
LV2	0,0	0,0	0	0,2	0	0,0	0	0,2	0	1,9	2	102,1	98	104,4	
	0,3	6,5	6	7,1	6	0,9	1	0,6	1	1,5	1	97,7	85	114,4	
	0,6	17,8	13	11,1	8	1,6	1	0,8	1	1,5	1	105,6	76	138,5	
LV3	0,0	0,2	0	1,4	1	0,2	0	0,1	0	1,0	1	112,1	97	115,0	
	0,3	7,6	5	12,1	9	0,6	0	0,6	0	0,9	1	116,5	84	138,3	
	0,6	19,3	14	15,5	11	1,1	1	0,8	1	1,0	1	105,1	74	142,9	
LVA1	0,0	0,2	1	0,6	5	0,0	0	0,2	1	1,7	13	10,2	80	12,9	
	0,3	14,0	39	6,8	19	0,3	1	0,3	1	2,4	7	11,8	33	35,7	
	0,6	27,8	48	10,4	18	1,0	2	0,5	1	1,6	3	16,7	29	58,1	
LVA2	0,0	0,1	1	0,8	7	0,3	2	0,2	2	1,5	12	8,9	76	11,8	
	0,3	7,9	29	10,6	38	1,0	3	0,9	3	2,2	8	5,2	19	27,8	
	0,6	19,9	27	18,4	25	1,3	2	1,4	2	2,6	3	26,3	36	73,7	
LVA3	0,0	0,7	4	1,9	10	0,3	1	0,8	4	1,6	8	14,3	71	20,1	
	0,3	17,3	26	26,1	39	1,9	3	2,7	4	1,9	3	17,5	26	67,4	
	0,6	43,5	33	59,4	45	3,3	3	4,6	4	2,3	2	18,6	14	131,8	
Média		11,3	15	12,2	16	0,9	1	1,0	1	1,8	4	51,9	62	79,3	
C.V.		6,0		5,1		15,6		12,9		8,8		5,1		4,1	
Com calagem															
LV1	0,0	0,0	0	0,8	1	0,1	0	0,6	1	1,5	3	55,2	95	58,2	
	0,3	0,0	0	7,5	10	3,2	4	4,8	6	2,0	3	60,4	78	77,9	
	0,6	0,4	0	18,6	19	6,8	7	8,4	9	4,4	4	59,7	61	98,3	
LV2	0,0	0,0	0	0,1	0	0,2	0	0,2	0	0,7	1	103,2	99	104,4	
	0,3	0,0	0	10,3	9	4,6	4	1,4	1	0,7	1	97,4	85	114,4	
	0,6	0,0	0	20,2	15	9,5	7	2,4	2	0,7	1	105,7	76	138,5	
LV3	0,0	0,0	0	1,1	1	0,0	0	0,0	0	0,5	0	113,4	99	115,0	
	0,3	1,2	1	17,2	12	2,1	2	0,6	0	0,7	1	116,5	84	138,3	
	0,6	3,3	2	32,6	23	3,9	3	1,1	1	0,5	0	101,5	71	142,9	
LVA1	0,0	0,2	2	1,1	9	0,3	2	0,2	2	0,6	5	10,5	81	12,9	
	0,3	0,2	1	20,1	56	1,1	3	1,2	3	0,8	2	12,3	34	35,7	
	0,6	0,2	0	39,2	67	1,5	3	1,8	3	0,9	2	14,5	25	58,1	
LVA2	0,0	0,1	1	0,1	1	0,0	0	0,2	1	0,5	3	13,8	94	14,7	
	0,3	0,7	3	6,8	24	3,3	12	3,7	13	4,0	14	9,3	33	27,8	
	0,6	2,0	3	15,9	22	6,8	9	6,3	9	5,5	7	37,2	50	73,7	
LVA3	0,0	0,0	0	2,2	11	0,2	1	1,3	6	1,7	8	14,7	73	20,1	
	0,3	1,2	2	15,8	23	3,5	5	15,9	24	6,6	10	24,4	36	67,4	
	0,6	3,4	3	33,2	25	6,7	5	26,7	20	10,0	8	51,8	39	131,8	
Média		0,7	1	13,5	18	3,0	4	4,3	6	2,4	4	55,6	67	79,3	
C.V.		3,3		5,6		9,5		7,4		8,2		7,1		4,1	

QUADRO 4. Equação de Langmuir ajustada aos dados de adsorção de zinco e cobre em seis amostras de solos e valores de energia de ligação (k) e capacidade máxima de adsorção (b) dos micronutrientes

Solo	Equação	R ²	k	b
Zinco				
			L mg ⁻¹	mg g ⁻¹
LV1	C/x/m = 13,803 + 0,6198C	0,99**	0,117	1,613
LV2	C/x/m = 44,744 + 0,8963C	0,99**	0,025	1,115
LV3	C/x/m = 59,378 + 0,4595C	0,82**	0,037	2,176
LVA1	C/x/m = 81,247 + 0,7221C	0,99**	0,017	1,385
LVA2	C/x/m = 80,988 + 0,5924C	0,91**	0,021	1,688
LVA3	C/x/m = 72,083 + 0,6773C	0,95**	0,020	1,476
Cobre				
LV1	C/x/m = 2,5348 + 0,5881C	0,99**	0,670	1,700
LV2	C/x/m = 16,695 + 0,9206C	0,96**	0,060	1,080
LV3	C/x/m = 13,677 + 0,8469C	0,96**	0,086	1,181
LVA1	C/x/m = 28,821 + 0,9241C	0,95**	0,037	1,080
LVA2	C/x/m = 16,566 + 0,8392C	0,95**	0,072	1,192
LVA3	C/x/m = 3,475 + 0,4797C	0,98**	0,600	2,085

**Significativo a 1%.

essa fração ligeiramente superior à retida pelos óxidos de ferro cristalinos. Esses resultados estão em concordância com os apresentados por outros autores (Shuman, 1985; Xiang et al., 1995) e indicam baixa disponibilidade de Zn devido a sua ligação em formas altamente estáveis, de difícil acesso à planta. Para essas condições, as frações consideradas mais disponíveis representam pouco em relação ao Zn total, com valores médios de 1% para a fração trocável e 4% para o Zn complexado na matéria orgânica.

Com o aumento da dose aplicada nos solos sem calagem, o Zn foi retido principalmente em formas trocáveis e na matéria orgânica, mantendo-se lábil no período do ensaio. Em solos ácidos, como também observado por Xiang et al. (1995), a fração trocável torna-se importante em relação à disponibilidade, e a transformação desta forma para a fração orgânica, por exemplo, pode ser importante para reduzir a toxicidade de Zn para as plantas.

Na presença da calagem, mesmo na mais alta dose, ocorreu drástica redução na fração trocável com concomitante aumento do Zn retido pela matéria orgânica e pelos óxidos. Decréscimos similares na fração trocável quando o pH é aumentado com associadas alterações no Zn complexado na matéria orgânica ou ligado a óxidos foram também observados em outros trabalhos (Shuman, 1975; Sims & Patrick, 1978; Iyengar et al., 1981). A elevação do pH pela calagem provocou incremento médio percentual de 4 a 6 vezes no Zn adsorvido pelos óxidos de manganês e de ferro amorfo, respectivamente, provavelmente devido a adsorção específica, o que corroboraria a relação entre óxidos, reação do solo e passagem do Zn para formas não-lábeis (Cavallaro & McBride, 1984; Harter, 1991). Xiang et al. (1995) reportaram aumentos da mesma magnitude nos conteúdos de Zn ligado a óxidos de ferro cristalinos e amorfos em solos calcários comparativamente a solos ácidos. No presente trabalho, o aumento médio na adsorção de Zn pelos óxidos de ferro cristalinos quando foi feita a calagem foi inexpressivo, e mesmo menor para alguns solos, que o obtido para os solos na ausência da calagem. Como demonstrado por Okazaki et al. (1986), a retenção de íons metálicos por superfícies de óxidos é inversamente dependente do grau de cristalinidade e, como visto, devido às cargas variáveis dos óxidos, a extensão na qual ocorre a sorção é dependente do pH.

Outro fator a ser considerado quanto à retenção do Zn pelas frações é seu tempo de reação com o solo. Segundo Barrow (1993), um maior tempo de equilíbrio com o solo fará com que o Zn passe para formas mais estáveis na presença de óxidos cristalinos, pois a reação pode continuar lentamente devido a difusão dos íons adsorvidos para o interior das partículas, evidenciada neste trabalho pelos solos que não receberam calagem nem doses do micronutriente. Ma & Uren (1997) encontraram que o Zn adicionado em ensaios de longa duração (5-20 anos) se encontrava, predominantemente, ligado às formas de óxidos de ferro e de alumínio, enquanto que para o Zn recentemente adicionado (30 a 360 dias) os maiores teores foram encontrados nas formas mais reativas (trocável e solúvel em água). Esse resultado demonstra a

importância do tempo nas transformações do Zn adicionado aos solos e indica que, em solos cultivados e fertilizados com Zn, o efeito residual do fertilizante decresce com seu tempo de residência no solo, como notado também para Cu por Levesque & Mathur (1986), sendo esse efeito incrementado pela calagem.

A matéria orgânica foi a principal responsável pela retenção de Zn nos solos submetidos a calagem, retendo até 67% do Zn total, com valor médio de 18% para o conjunto de solos e doses. O importante papel da matéria orgânica na complexação do Zn quando o pH é aumentado tem sido demonstrado por outros autores (Shuman, 1986; Jeffrey & Uren, 1983; Sims, 1986) e deve-se, basicamente, às reações de hidrólise que envolvem a formação de espécies monoméricas desse elemento com o aumento do pH, as quais são também responsáveis pelo aumento da adsorção específica (Alloway, 1990), e à ionização de grupos carboxílicos e fenólicos presentes em substâncias húmicas (Stevenson, 1991). Brummer et al. (1983) demonstraram o papel especial desempenhado pelas substâncias húmicas em limitar as reações de precipitação de Zn em solos. Como observado por Shuman (1988), teores mais elevados de matéria orgânica no solo podem ajudar a amenizar o decréscimo em solubilidade dos micronutrientes catiônicos como resultado de altos valores de pH, principalmente em sistemas de plantio direto onde não há incorporação do calcário.

Os teores de Cu naturalmente encontrados nos solos variaram de 11,7 (LVA3) a 125,4 mg kg⁻¹ (LV3) (Quadro 5), os quais se encontram um pouco acima das concentrações de Cu normalmente esperadas em solos, que se situam entre 2 e 100 mg kg⁻¹ (Baker, 1990). Como constatado para Zn, os teores de Cu total dos solos estão muito abaixo das capacidades máximas de adsorção do elemento (Quadro 4), indicando a baixa cobertura de superfície dos colóides do solo pelo Cu e a provável importância da participação da adsorção específica na sorção do elemento.

Para as condições naturais dos solos, o Cu apresenta uma distribuição mais homogênea entre as frações quando comparado com o Zn (Quadro 5). Sua participação em frações residuais é percentualmente menor (65 a 88%) e

as frações matéria orgânica (7,3%) e óxido de ferro amorfo (3,5%), dividem com a fração óxido de ferro cristalino (7,5%) a participação predominante na retenção do elemento (Quadro 5). Semelhante distribuição de Cu foi também encontrada por McLaren & Crawford (1973a) e por Sims (1986).

Com o aumento da dose adicionada, é importante destacar a concentração mínima de Cu que permanece em forma trocável, mesmo em solos que não receberam calagem e que apresentaram pH abaixo de 5,0, indicando a alta capacidade de adsorção de Cu pelos solos. Em concordância com esses resultados, Msaky & Calvet (1990) observaram em ensaios de adsorção que o Cu adicionado aos solos foi completamente adsorvido mesmo a baixo pH. Por outro lado, a adsorção de Zn mostrou-se mais dependente do aumento de pH, embora tenha sido comprovado que a elevação do pH para valores superiores a 5,0 também causou diminuição considerável nas concentrações de Cu em solução (Sanders, 1982), o que demonstra a influência da elevação do pH sobre a sorção de Cu. Segundo McBride (1994) os metais mais eletronegativos formam as mais fortes ligações covalentes com átomos de oxigênio dos minerais e são preferencialmente adsorvidos; daí entender-se a maior seletividade dos minerais do solo à adsorção de Cu, cuja eletronegatividade é 1,90, comparativamente ao Zn (1,65) e ao Mn (1,55), e a alta histerese em relação a adsorção apresentada por esse elemento, como será discutido em outra parte deste trabalho.

Nos solos sem calagem, o Cu adicionado distribuiu-se entre a matéria orgânica (17%), os óxidos de ferro cristalinos (11%) e amorfos (8%), e os óxidos de manganês (3%), restando em média pouco Cu na fração trocável (1,4%), demonstrando a pouca afinidade dos sítios de troca catiônica pelo elemento, como também observado por Atanossova & Okazaki (1997). Diversos autores destacam a importância da matéria orgânica como principal reservatório de Cu potencialmente disponível para as plantas (McLaren & Crawford, 1973a; Shuman, 1985; Sims, 1986) confirmada pelos dados aqui apresentados. Esta fração, em equilíbrio com os óxidos de ferro, provavelmente seria responsável pelo fornecimento de Cu à solução em

QUADRO 5. Concentrações de cobre nas frações Cu trocável (Cu-Tr), matéria orgânica (Cu-MO), óxido de manganês (Cu-OxMn), óxido de ferro amorfo (Cu-OxFeA), óxido de ferro cristalino (Cu-OxFeC), cobre residual (Cu-R), cobre total (Cu-T) e porcentagem relativa em cada uma dessas frações em relação ao cobre total, para três doses de cobre em dois níveis de calagem

Solo	Dose	Cu-Tr		Cu-MO		Cu-OxMn		Cu-OxFeA		Cu-OxFeC		Cu-R		Cu-T
		$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	
Sem calagem														
LV1	0,0	0,0	0	1,4	3	0,0	0	1,4	3	2,3	5	38,2	88	43,3
	0,3	0,0	0	10,5	15	0,7	1	7,7	11	5,9	9	44,7	64	69,5
	0,6	0,4	0	21,0	23	1,9	2	13,9	15	11,3	12	43,4	47	91,9
LV2	0,0	0,0	0	4,1	4	2,5	2	4,1	4	6,4	6	85,7	83	102,8
	0,3	0,0	0	10,2	9	6,4	6	7,7	7	8,5	7	81,9	71	114,8
	0,6	1,4	1	20,1	14	11,8	8	12,3	8	10,3	7	91,8	62	147,8
LV3	0,0	0,2	0	7,9	6	2,2	2	5,1	4	7,9	6	101,9	81	125,4
	0,3	1,3	1	13,6	9	3,8	2	7,9	5	9,8	6	116,0	76	152,3
	0,6	1,8	1	21,7	12	6,4	4	11,1	6	11,3	6	126,0	71	178,3
LVA1	0,0	0,0	0	1,1	7	0,0	0	0,3	2	0,9	6	14,1	86	16,5
	0,3	3,3	9	12,6	35	3,1	9	2,1	6	3,3	9	12,0	33	36,4
	0,6	3,8	7	28,4	56	3,7	7	3,7	7	3,6	7	7,6	15	50,7
LVA2	0,0	0,1	1	2,7	12	0,0	0	1,1	5	1,5	7	16,3	75	21,7
	0,3	0,9	2	6,2	15	0,8	2	7,2	18	6,8	17	19,2	47	41,1
	0,6	1,3	2	13,6	24	1,1	2	12,5	22	10,1	17	19,1	33	57,7
LVA3	0,0	0,0	0	1,4	12	0,5	4	0,4	3	1,8	15	7,6	65	11,7
	0,3	0,1	0	13,3	26	1,5	3	4,7	9	14,8	29	17,5	34	52,0
	0,6	0,4	0	25,9	27	3,0	3	10,1	11	27,4	29	27,6	29	94,5
Média		0,8	1,4	12,0	17	2,7	3	6,3	8	8,0	11	48,4	59	78,2
C.V.		10,0		9,7		5,6		7,9		8,6		7,5		4,7
Com calagem														
LV1	0,0	0,0	0	1,7	4	0,0	0	1,8	4	1,7	4	38,1	88	43,3
	0,3	0,0	0	10,2	15	0,9	1	7,5	11	5,1	7	45,8	66	69,5
	0,6	0,2	0	17,5	19	2,9	3	15,4	17	9,3	10	46,6	51	91,9
LV2	0,0	0,0	0	1,4	1	4,2	4	4,5	4	3,2	3	89,5	87	102,8
	0,3	0,0	0	3,9	3	10,0	9	8,2	7	4,8	4	87,9	77	114,8
	0,6	0,0	0	4,8	3	17,6	12	9,8	7	6,3	4	109,3	74	147,8
LV3	0,0	0,0	0	3,5	3	5,4	4	3,9	3	8,2	7	104,4	83	125,4
	0,3	0,2	0	8,0	5	10,6	7	7,4	5	11,1	7	115,0	76	152,3
	0,6	0,4	0	15	8	16,9	9	9,3	5	14,7	8	122,0	68	178,3
LVA1	0,0	0,0	0	0,4	2	0,7	4	0,4	2	0,2	1	14,8	90	16,5
	0,3	0,4	1	7,0	19	7,1	20	5,1	14	0,9	2	15,9	44	36,4
	0,6	0,9	2	13,9	27	12,1	24	10,6	21	1,6	3	11,6	23	50,7
LVA2	0,0	0,0	0	0,1	0	0,1	0	1,4	6	0,8	4	19,3	89	21,7
	0,3	0,4	1	2,6	6	1,4	3	6,5	16	8,3	20	21,9	53	41,1
	0,6	0,5	1	5,4	9	3,4	6	11,6	20	13,5	23	23,3	40	57,7
LVA3	0,0	0,0	0	1,1	9	0,2	2	0,2	2	2,3	20	7,9	68	11,7
	0,3	0,3	1	9,0	17	1,3	3	1,9	4	16,4	32	23,1	44	52,0
	0,6	0,3	0	19,4	21	2,3	2	5,1	5	46,2	49	21,2	22	94,5
Média		0,2	0	6,9	10	5,4	6	6,1	9	8,6	12	51	63	78,2
C.V.		17,5		5,5		12,0		6,7		6,9		7,0		4,7

condições de cultivo intensivo, se o Cu presente for insuficiente para manter um crescimento vegetal adequado. A matéria orgânica, em particular, parece ser uma fonte de sítios específicos para complexação de Cu no solo (McLaren & Crawford, 1973a,b), devido a afinidade do íon para formar complexos de esfera interna com as substâncias húmicas (McBride, 1994).

Com a elevação do pH dos solos pela calagem, ocorre um decréscimo nas frações trocável e, principalmente, na matéria orgânica, também obtido por Jarvis (1981) e Sims (1986), com o Cu sendo transferido para os óxidos de ferro e manganês que passam a reter 27% do Cu total nessas condições, provavelmente por um processo de adsorção específica, acarretando diminuição na disponibilidade do elemento. Esta relação entre frações sugere um equilíbrio $\text{Cu trocável} \leftrightarrow \text{Cu matéria orgânica} \leftrightarrow \text{Cu óxidos}$, com o equilíbrio deslocando-se para a esquerda quando o pH é diminuído. A fração óxido de manganês foi a que apresentou, proporcionalmente, o maior incremento em adsorção de Cu. Segundo McBride (1994), óxidos de manganês demonstram seletividade particularmente alta para Cu, indicando importante contribuição de ligações covalentes para a sua adsorção. McLaren & Crawford (1973b) chegaram à conclusão que os óxidos de manganês foram os constituintes minerais do solo dominantes na adsorção específica de Cu. Para as condições de solos mais intemperizados, no entanto, os óxidos de ferro encontram-se em maior concentração (Quadro 2) e tornam-se mais importantes para a adsorção de Cu (Quadro 5) .

Os teores de Mn nativo dos solos estudados encontram-se na faixa de 49 (LVA1) a 1160 mg kg^{-1} (LV3) (Quadro 6) e, do mesmo modo como observado para Zn e Cu, estão relacionados ao material de origem dos solos. Desse total, 61% em média, encontra-se em forma residual e 10% em óxidos de ferro cristalinos. No entanto, ao contrário do obtido para Zn e Cu, são encontrados teores relativamente elevados em frações consideradas disponíveis, com 13% na forma trocável e 11% em formas ligadas à matéria orgânica, o que indica a menor afinidade do Mn pelos sítios de adsorção mais específicos do solo (Harter, 1991; McBride, 1994). Isto pode ser corroborado

pelo fato de que, independentemente da reação do solo, as frações trocável e matéria orgânica são predominantes na retenção do elemento.

A labilidade de Mn parece ser menos afetada pela calagem quando comparada ao Zn e ao Cu. Nessa condição, o Mn adicionado é transferido da forma trocável (a qual ainda retém 9% do Mn total) para a matéria orgânica, os óxidos de ferro amorfo e os óxidos de manganês. Segundo McBride (1994), os complexos orgânicos formados com o Mn são de pouca estabilidade uma vez que o complexo formado com o ácido húmico tem caráter inteiramente eletrostático e os ácidos fúlvicos possuem limitado número de sítios de complexação específicos para o manganês. Esses fatos, aliados à baixa afinidade do elemento para formação de ligações covalentes (Harter, 1991), sugerem reposição para a solução do solo mais fácil e prontamente por parte das frações orgânicas e oxídicas que a esperada no caso dos outros micronutrientes catiônicos. Isso se torna evidente tanto para os solos na ausência de calagem, nos quais o teor de Mn trocável situa-se, em média, em 23% do Mn total (Quadro 6), enquanto que para o Zn (Quadro 3) e o Cu (Quadro 5) essa porcentagem é de 15 e 1,4%, respectivamente, quanto para os solos corrigidos, com valores de 9, 1 e 0% para os três micronutrientes, respectivamente.

O Mn, como esperado em decorrência de sua menor interação com o solo, foi o micronutriente que apresentou menor dependência em relação às características relacionadas à capacidade tampão (Quadros 7 e 8). De acordo com Shuman (1991), o Mn é lábil em seu movimento entre as frações do solo, sendo, portanto, difícil predizer sua forma tendo-se como base apenas características do solo. Em geral, as melhores correlações foram obtidas entre as frações trocáveis com a CTC dos solos e com o carbono orgânico, notadamente com o aumento da concentração de Mn para os solos sem calagem (Quadro 7). O Mn trocável, nas doses 0,30 e 0,60 $\mu\text{mol cm}^{-3}$, mostrou-se diretamente correlacionado com os teores de carbono orgânico dos solos, independentemente da calagem, indicando sua ligação predominantemente eletrostática com a matéria orgânica. Esses fatos

QUADRO 6. Concentrações de manganês nas frações Mn trocável (Mn-Tr), matéria orgânica (Mn-MO), óxido de manganês (Mn-OxMn), óxido de ferro amorfo (Mn-OxFeA), óxido de ferro cristalino (Mn-OxFeC), manganês residual (Mn-R), manganês total (Mn-T) e porcentagem relativa em cada uma dessas frações em relação ao manganês total, para três doses de manganês em dois níveis de calagem

Solo	Dose $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$	Mn-Tr		Mn-MO		Mn-OxMn		Mn-OxFeA		Mn-OxFeC		Mn-R		Mn-T	
		mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%	mg kg^{-1}	%
Sem calagem															
LV1	0,0	29,2	18	22,6	14	6,3	4	9,5	6	56,9	34	41,4	25	165,7	
	0,3	51,3	30	23,0	13	5,3	3	6,9	4	41,2	24	46,2	27	173,9	
	0,6	67,6	35	26,6	14	5,4	3	7,7	4	46,2	24	39,8	21	193,4	
LV2	0,0	16,3	2	14,5	1	33,9	3	11,0	1	66,0	6	898,7	86	1040	
	0,3	46,5	4	19,8	2	29,5	3	9,8	1	58,8	5	924,9	85	1089	
	0,6	65,5	6	27,3	2	27,4	2	11,1	1	66,8	6	938,0	83	1136	
LV3	0,0	30,3	3	80,4	7	53,7	5	19,6	2	1,8	0	974,8	84	1160	
	0,3	42,7	4	77,9	7	47,8	4	20,6	2	1,7	0	943,9	83	1134	
	0,6	61,1	6	72,6	7	57,1	6	20,4	2	1,7	0	796,9	79	1009	
LVA1	0,0	6,7	14	1,1	2	0,9	2	0,6	1	3,9	8	35,7	73	48,9	
	0,3	26,1	44	1,8	3	0,9	2	0,6	1	3,7	6	25,5	43	58,6	
	0,6	38,7	61	5,3	8	1,0	2	1,1	2	9,5	15	8,2	13	63,9	
LVA2	0,0	14,3	19	3,6	5	0,1	0	0,5	1	2,7	3	54,6	72	75,9	
	0,3	25,5	31	4,9	6	0,1	0	0,4	1	2,7	3	47,9	59	81,6	
	0,6	41,7	42	6,4	6	0,1	0	0,4	0	3,3	3	47,8	48	99,8	
LVA3	0,0	20,4	20	35,4	35	2,8	3	3,4	3	9,9	10	27,9	28	99,7	
	0,3	55,9	36	51,8	33	3,8	2	6,8	4	7,9	5	30,8	20	157,1	
	0,6	110,3	49	65,8	29	4,3	2	7,5	3	7,4	3	28,9	13	224,2	
Média		41,7	23	30,0	11	15,6	2,5	7,7	2	21,8	9	328,4	52	444,2	
C.V.		3,7		6,3		12,9		12,2		10,6		10,1		7,4	
Com calagem															
LV1	0,0	15,1	9	35,5	21	5,2	3	27,1	16	10,6	6	72,2	44	165,7	
	0,3	22,5	13	60,9	35	11,7	7	25,4	15	12,6	7	40,7	23	173,9	
	0,6	28,6	15	76,0	39	14,3	7	27,3	14	15,3	8	31,9	16	193,4	
LV2	0,0	6,7	1	24,8	2	59,1	6	20,7	2	0,4	0	928,3	89	1040	
	0,3	7,6	1	31,1	3	63,4	6	21,7	2	0,3	0	964,9	89	1089	
	0,6	9,3	1	37,9	3	84,7	7	21,9	2	0,4	0	981,8	86	1136	
LV3	0,0	11,6	1	73,1	6	25,3	2	27,8	2	3,1	0	1019,1	88	1160	
	0,3	18,8	2	83,6	7	23,6	2	27,1	2	3,1	0	977,8	86	1134	
	0,6	22,9	2	86,7	9	23,7	2	27,9	3	1,5	0	846,3	84	1009	
LVA1	0,0	0,3	1	0,3	1	1,6	3	3,0	6	7,5	15	36,2	74	48,9	
	0,3	4,5	8	1,2	2	3,6	6	4,5	8	6,1	10	38,7	66	58,6	
	0,6	9,2	14	8,5	13	4,5	7	6,2	10	6,5	10	29,0	45	63,9	
LVA2	0,0	0,5	1	2,0	3	0,7	1	2,4	3	1,4	2	68,9	91	75,9	
	0,3	15,5	19	7,4	9	1,7	2	2,6	3	1,7	2	52,7	65	81,6	
	0,6	29,7	30	13,1	13	2	2	4,3	4	2,0	2	48,7	49	99,8	
LVA3	0,0	5,5	6	17,1	17	4,2	4	12,4	12	9,3	9	51,2	51	99,7	
	0,3	23,8	15	31,4	20	6,4	4	18,6	12	9,5	6	67,4	43	157,1	
	0,6	41,1	18	41,4	18	8,2	4	21,4	10	9,2	4	102,9	46	224,2	
Média		15,2	9	35,1	12	19,1	4	16,8	7	5,6	5	353,3	63	445	
C.V.		7,3		6,7		8,2		8,4		10,1		5,0		7,4	

QUADRO 7. Correlações entre características dos solos e teores de Zn, Cu e Mn nas frações trocável (Tr), matéria orgânica (M.O.), óxido de manganês (OxMn), óxido de ferro amorfo (OxFeA) e óxido de ferro cristalino (OxFeC) em solos não submetidos a calagem*

	Zn					Cu					Mn				
	Tr	M.O.	OxMn	OxFeA	OxFeC	Tr	M.O.	OxMn	OxFeA	OxFeC	Tr	M.O.	OxMn	OxFeA	OxFeC
Dose ($\mu\text{mol.cm}^{-3}$)															
0,00															
pH	-0,90**	-0,84**	-0,71**	-0,56*	0,45	-0,29	-0,13	0,02	0,13	0,02	-0,23	-0,52*	-0,01	0,01	0,61*
Argila	-0,69**	-0,31	0,17	-0,25	0,03	0,15	-0,02	-0,23	0,07	-0,06	0,28	-0,24	-0,11	0,05	0,37
CTC	0,49*	0,72**	0,63*	0,89**	0,13	-0,35	-0,47*	-0,48*	-0,47*	-0,41	0,46	0,11	-0,43	-0,14	0,12
C.O.	0,89**	0,77**	0,63*	0,92**	0,07	-0,29	-0,33	-0,20	-0,40	-0,28	0,17	0,18	-0,31	-0,23	-0,16
P-rem	-0,21	-0,31	-0,62*	-0,38	0,10	-0,21	-0,26	-0,31	-0,29	-0,30	-0,50*	-0,30	-0,21	-0,25	-0,23
0,30															
pH	-0,77**	-0,59*	-0,47*	-0,41*	0,12	-0,21	-0,23	0,26	0,41	-0,58*	0,09	-0,35	0,14	0,05	0,79**
Argila	-0,81**	-0,34	-0,22	-0,18	0,26	-0,33	-0,73*	-0,37	0,63*	-0,45	-0,17	-0,36	-0,14	-0,16	0,31
CTC	0,29	0,82**	0,69*	0,90**	0,27	-0,49*	-0,19	-0,68**	-0,01	0,45	0,66**	0,23	-0,42	-0,08	-0,02
C.O.	0,68**	0,96**	0,92**	0,94**	0,01	-0,41	0,33	-0,36	-0,21	0,83**	0,62*	0,39	-0,28	-0,03	-0,17
P-rem	0,23	-0,50*	-0,71*	-0,52*	0,38	0,87**	0,29	0,08	-0,70**	-0,71**	-0,53	-0,39	-0,22	-0,31	-0,24
0,60															
PH	-0,80**	-0,53*	-0,45	-0,41	-0,28	-0,19	-0,21	0,21	0,45	-0,44	-0,24	-0,21	0,17	0,24	0,72**
Argila	-0,78**	-0,42	-0,47	-0,29	0,31	-0,35	-0,76**	-0,28	-0,67**	-0,37	-0,43	-0,45	-0,15	-0,17	0,30
CTC	0,41	0,78**	0,66**	0,84**	0,54*	-0,69**	0,18	-0,55*	0,31	0,70**	0,72**	0,34	-0,39	-0,07	-0,03
C.O.	0,84**	0,99**	0,94**	0,97**	0,47*	-0,55*	0,31	-0,26	0,06	0,96**	0,91**	0,56**	-0,26	-0,02	-0,23
P-rem	-0,02	-0,46	-0,50*	-0,50*	-0,35	0,87**	0,57**	-0,11	-0,83*	-0,66**	-0,56	-0,45	-0,19	-0,32	-0,16

** *Significativo a 1 e 5%, respectivamente.

QUADRO 8. Correlações entre características dos solos e teores de Zn, Cu e Mn nas frações trocável (Tr), matéria orgânica (M.O.), óxido de manganês (OxMn), óxido de ferro amorfo (OxFeA) e óxido de ferro cristalino (OxFeC) em solos submetidos a calagem

	Zn					Cu					Mn				
	Tr	M.O.	OxMn	OxFeA	OxFeC	Tr	M.O.	OxMn	OxFeA	OxFeC	Tr	M.O.	OxMn	OxFeA	OxFeC
Dose ($\mu\text{mol.cm}^{-3}$)															
0,00															
PH	0,33	-0,53*	0,37	-0,50*	-0,31	-0,21	-0,23	-0,06	0,10	-0,41	-0,06	-0,26	0,15	-0,06	0,03
Argila	-0,32	-0,69*	-0,60*	-0,29	-0,12	0,46	-0,07	-0,21	0,22	-0,16	0,30	0,03	-0,08	0,18	-0,15
CTC	-0,73**	-0,55*	-0,18	-0,05	0,11	-0,08	0,00	0,21	0,58*	-0,04	0,30	0,02	0,71*	0,38	-0,35
C.O.	-0,29	0,79**	0,27	0,94**	0,78**	-0,11	-0,07	-0,03	-0,49*	-0,06	0,03	-0,10	-0,28	-0,04	0,50*
P-rem	0,82**	0,04	0,60*	-0,34	-0,33	-0,26	-0,19	-0,13	-0,32	-0,30	-0,29	-0,26	-0,28	-0,33	0,28
0,30															
PH	-0,95**	-0,09	-0,16	0,56**	-0,67**	-0,34	0,01	0,18	0,48*	-0,93**	-0,59*	-0,19	0,25	-0,07	0,12
Argila	-0,40	-0,86**	0,26	-0,37	-0,17	-0,26	-0,23	-0,35	0,66**	-0,31	0,08	0,13	-0,04	0,00	0,02
CTC	-0,55**	-0,68**	0,86**	-0,11	-0,16	-0,75*	-0,32	-0,07	0,53*	-0,18	-0,08	0,08	0,77**	0,36	-0,22
C.O.	0,54*	0,13	0,27	0,98**	0,87**	0,04	0,43	-0,51	-0,83*	0,80**	0,64**	0,02	-0,27	0,17	0,49*
P-rem	-0,40	0,59*	-0,82**	-0,44	-0,51*	0,33	0,15	0,26	-0,03	-0,70**	-0,62**	-0,33	-0,28	-0,39	0,13
0,60															
PH	-0,95**	-0,25	-0,08	-0,50*	-0,52*	-0,16	-0,20	0,18	0,50*	-0,75**	-0,68**	-0,12	0,28	-0,05	0,32
Argila	-0,33	-0,79**	0,35	-0,35	-0,09	-0,17	-0,30	-0,28	-0,87**	-0,45	0,08	0,17	-0,03	-0,01	0,16
CTC	-0,49*	-0,63**	0,88**	-0,11	-0,11	-0,82**	-0,43	0,17	0,36	-0,19	-0,17	0,13	0,81**	0,33	-0,10
C.O.	0,57*	0,32	0,22	0,98*	0,88**	-0,17	0,61**	-0,54*	-0,54**	0,96**	0,77	0,07	-0,25	0,24	0,39
P-rem	-0,47*	0,37	-0,81**	-0,45	-0,50*	0,57*	0,01	0,21	0,02	-0,56*	-0,63*	-0,35	-0,27	-0,41	0,13

** Significativo a 1 e 5%, respectivamente.

demonstram a maior labilidade do elemento em relação aos outros micronutrientes, o que confirma que a fração trocável representa o *pool* disponível de Mn no solo (Sims, 1986).

Não houve correlação significativa entre pH do solo e teor de Cu na fração trocável para nenhuma das doses (Quadros 7 e 8), indicando a alta afinidade do Cu por ligações mais específicas que as puramente eletrostáticas relacionadas a CTC, corroborada pela relação inversa entre esta característica e o Cu trocável para as doses de 0,30 e 0,60 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (Quadros 7 e 8), sugestiva de uma fase inicial para a adsorção específica que seria influenciada pela CTC. As correlações elevadas entre pH e Cu em óxidos de ferro cristalinos, para as doses de 0,30 e 0,60 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ nos solos com calagem (Quadro 8), bem como entre o Cu nesses óxidos e os teores de carbono orgânico, sugerem possível equilíbrio entre as frações matéria orgânica e óxidos de ferro cristalinos.

O Zn foi o micronutriente que apresentou as correlações mais altas com características relacionadas à capacidade tampão, tanto para a condição de solos com pH ácido (Quadro 7) quanto para os submetidos à calagem (Quadro 8). Para as duas condições, o Zn trocável apresentou altas correlações negativas com o pH dos solos, principalmente nas doses 0,30 e 0,60 $\mu\text{mol cm}^{-3}$, com calagem (Quadro 8), e mesmo quando não houve aplicação do elemento para solos sem calagem (Quadro 7), confirmando o forte decréscimo observado nessa fração com a mudança na reação do solo. Para os solos sem calagem, o carbono orgânico mostrou-se correlacionado com as frações trocável, matéria orgânica, óxidos de manganês e de ferro amorfo (Quadro 7), podendo ser importante para a redistribuição de Zn entre essas frações em pH baixo. Para o pH mais alto (Quadro 8), as melhores correlações foram obtidas entre o carbono orgânico e o óxidos de ferro amorfos e cristalinos, indicando possível reversibilidade, ou equilíbrio dinâmico, entre essas frações.

4.2. Formas disponíveis de Zn, Cu e Mn e sua relação com as frações

Os teores de Zn para as três doses, nos solos sem calagem, foram maiores para os extratores ácidos Mehlich-1 e Mehlich-3, seguidos pelos agentes quelantes EDTA e DTPA (Quadro 9). Para os solos com calagem foi observada a mesma tendência, com exceção do EDTA que passou a extrair concentrações do elemento próximas às obtidas pelo Mehlich-3. Os extratores ácidos deslocam cátions adsorvidos, dissolvem carbonatos e hidróxidos não perfeitamente cristalizados e provocam dissolução parcial de minerais de argila silicatados (Pickering, 1981), enquanto que os agentes quelantes atuam no deslocamento dos micronutrientes dos sítios de troca mediante a formação de complexos solúveis que reduzem a atividade dos íons em solução, os quais são desorvidos dos sítios de troca ou dissolvidos de fases sólidas para manter a atividade em solução (Norvell, 1991), mantendo, ainda, o pH durante a extração mais próximo ao pH dos solos, evitando a solubilização de compostos de Zn não disponíveis.

Os solos mais arenosos (LV3, LVA1 e LVA3) apresentaram as maiores taxas de recuperação para o Zn aplicado para os quatro extratores utilizados, independentemente da calagem, como indicado pelas declividades do Zn recuperado/Zn adicionado (Quadro 9) e pelas elevadas correlações negativas entre teores de argila nos solos e as declividades (Quadro 10), indicando que os quatro extratores extraem mais Zn de solos com menores teores de argila. Nos solos mais argilosos, geralmente ocorre um desgaste maior dos extratores ácidos como observado para P (Novais & Smyth, 1999), enquanto para os extratores que atuam por quelação torna-se mais difícil extrair o elemento em ligações mais estáveis, óxidos de ferro e alumínio principalmente, encontrados em maiores concentrações nesses solos (Quadro 2).

Os resultados evidenciaram que o extrator DTPA foi o que apresentou maior sensibilidade à mudança de pH, semelhantemente aos resultados obtidos por Abreu & Raij (1997) e Menezes (1997). Os extratores Mehlich-1 e EDTA não foram sensíveis à mudança na disponibilidade de Zn decorrente da

QUADRO 9. Zinco extraído por Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3), DTPA e EDTA de amostras de seis solos de Minas Gerais em três doses do micronutriente e dois níveis de calagem e as respectivas declividades Zn recuperado/Zn adicionado ($\text{mg dm}^{-3}/\mu\text{mol cm}^{-3}$)

Solo	Dose μmolcm^{-3}	M-1		M-3		DTPA		EDTA	
		mg dm^{-3}	Decliv.	mg dm^{-3}	Decliv.	mg dm^{-3}	Decliv.	mg dm^{-3}	Decliv.
Sem calagem									
LV1	0,00	1,46		0,26		0,29		0,33	
	0,30	16,59		11,27		6,59		7,62	
	0,60	30,81	48,91	24,54	40,47	16,75	27,45	15,18	24,76
LV2	0,00	0,77		0,00		0,05		0,13	
	0,30	16,20		11,74		8,30		9,77	
	0,60	34,56	56,31	25,93	43,22	22,37	37,20	21,46	35,54
LV3	0,00	0,71		0,00		0,13		0,18	
	0,30	21,84		13,98		10,14		13,03	
	0,60	43,62	71,52	25,86	43,11	24,84	41,19	30,38	50,34
LVA1	0,00	1,22		0,09		0,34		0,24	
	0,30	23,28		17,89		13,89		15,02	
	0,60	41,30	66,81	39,85	66,27	33,29	54,92	31,01	51,28
LVA2	0,00	0,70		0,00		0,06		0,02	
	0,30	17,01		9,56		8,33		10,35	
	0,60	33,24	54,23	23,16	38,61	21,00	34,91	20,29	33,78
LVA3	0,00	2,75		0,53		0,85		1,19	
	0,30	30,52		21,36		12,10		19,24	
	0,60	54,17	85,69	39,51	64,96	29,26	47,37	38,92	62,89
Média		20,60	64,08	14,75	49,44	11,59	40,50	13,02	43,10
C.V.		5,95		7,69		11,61		6,80	
Com calagem									
LV1	0,00	1,51		0,17		0,33		0,90	
	0,30	16,33		9,70		6,10		10,56	
	0,60	32,01	50,83	22,34	36,96	14,99	24,44	20,55	32,75
LV2	0,00	0,88		0,78		0,00		0,54	
	0,30	18,59		9,90		5,44		11,87	
	0,60	36,33	59,08	20,39	32,68	15,63	26,05	27,15	44,36
LV3	0,00	0,87		0,00		0,01		0,36	
	0,30	21,60		11,77		7,70		11,21	
	0,60	41,08	67,03	27,16	45,27	21,79	36,30	25,58	42,03
LVA1	0,00	2,31		0,93		0,25		1,00	
	0,30	22,42		16,00		9,77		15,56	
	0,60	42,05	66,24	31,85	51,54	17,32	28,46	35,85	58,09
LVA2	0,00	0,64		0,00		0,00		0,32	
	0,30	16,21		10,21		3,99		7,51	
	0,60	33,55	54,85	17,92	29,86	10,85	18,08	13,87	22,59
LVA3	0,00	2,09		0,70		0,92		1,77	
	0,30	29,98		18,54		16,39		21,10	
	0,60	43,93	69,74	35,75	58,41	34,40	55,79	44,94	71,94
Média		20,13	61,29	13,01	42,45	9,21	31,52	13,92	45,29
C.V.		5,88		13,14		13,51		9,40	

QUADRO 10. Coeficientes de correlação linear simples entre características do solo e declividades recuperado/adicionado de Zn, Cu e Mn pelo Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3), DTPA e EDTA, para dois níveis de calagem

	M-1			M-3			DTPA			EDTA		
	Zn	Cu	Mn	Zn	Cu	Mn	Zn	Cu	Mn	Zn	Cu	Mn
Sem Calagem												
PH	-0,18 ^{NS}	0,00 ^{NS}	0,56*	-0,58*	-0,33 ^{NS}	-0,22 ^{NS}	-0,58*	0,08 ^{NS}	0,22 ^{NS}	-0,30 ^{NS}	0,80**	-0,46 ^{NS}
C.O.	0,71**	-0,79**	-0,09 ^{NS}	0,50 ^{NS}	-0,41 ^{NS}	0,41 ^{NS}	0,20 ^{NS}	-0,73**	-0,72**	0,58*	0,00 ^{NS}	0,74**
P-rem	-0,01	0,69**	0,01 ^{NS}	0,53*	0,96**	0,00 ^{NS}	0,61**	0,76**	0,36 ^{NS}	0,16 ^{NS}	-0,56*	0,25 ^{NS}
Argila	-0,89**	-0,15 ^{NS}	-0,51*	-0,85**	-0,34 ^{NS}	-0,46 ^{NS}	-0,88**	-0,06 ^{NS}	0,20 ^{NS}	-0,93**	-0,08 ^{NS}	-0,84**
CTC	-0,23 ^{NS}	-0,83**	-0,33 ^{NS}	0,18 ^{NS}	-0,34 ^{NS}	0,20 ^{NS}	-0,24 ^{NS}	-0,56 ^{NS}	-0,54*	0,07 ^{NS}	-0,14 ^{NS}	0,40 ^{NS}
Com Calagem												
PH	-0,37 ^{NS}	0,60**	-0,30 ^{NS}	-0,20 ^{NS}	0,27 ^{NS}	-0,54**	-0,57*	-0,49*	-0,70**	-0,14 ^{NS}	0,17 ^{NS}	-0,38 ^{NS}
C.O.	0,43 ^{NS}	-0,76**	0,86**	0,63*	0,02 ^{NS}	0,97**	0,86**	0,64**	0,95**	0,65*	0,12 ^{NS}	0,86**
P-rem	0,22 ^{NS}	0,64**	0,03 ^{NS}	0,33 ^{NS}	0,68**	-0,25 ^{NS}	-0,20 ^{NS}	-0,06 ^{NS}	-0,37 ^{NS}	0,25 ^{NS}	0,63**	-0,01 ^{NS}
Argila	-0,95**	-0,20 ^{NS}	-0,52*	-0,85**	-0,69**	-0,52*	-0,78**	-0,79**	-0,39 ^{NS}	-0,94**	-0,90**	-0,82**
CTC	-0,58*	-0,03 ^{NS}	-0,34 ^{NS}	-0,66**	-0,62*	-0,23 ^{NS}	-0,33 ^{NS}	-0,48**	-0,30 ^{NS}	-0,33 ^{NS}	-0,45 ^{NS}	-0,28 ^{NS}

**,* Significativo a 1 e 5%, respectivamente; ^{NS} Não significativo.

reação do solo. Nesse particular, o extrator Mehlich-1 tem recebido diversas críticas quanto à possibilidade de extrair formas de nutrientes não disponíveis ligados a sítios de adsorção específica e, em decorrência de sua acidez elevada, extrair Zn ligado a hidróxidos e carbonatos e, portanto, não disponíveis às plantas, o que limitaria sua aplicabilidade a solos ácidos. Quanto ao EDTA, é possível que a concentração utilizada neste e em outros trabalhos (Lantman & Meurer, 1982; Bataglia & Raij, 1994) seja muito elevada, principalmente para solos com baixos teores de Zn, com perda de sensibilidade em relação às mudanças de pH. Há, também, a possibilidade de extração de formas não disponíveis do micronutriente devido à elevada concentração do complexante, inclusive pela dissolução de óxidos de ferro (Borggaard, 1979). Haynes & Swift (1983) destacam que o efetivo uso de agentes quelantes na estimativa da disponibilidade de micronutrientes em solos envolve um balanço entre uma concentração do quelato alta o bastante para prevenir competição secundária entre os outros íons em solução, mas o suficiente baixa para estimar apenas a fração disponível às plantas.

Para o Cu, ao contrário do Zn, não houve correlação significativa entre os teores de argila dos solos e as declividades para recuperação do elemento pelos métodos estudados nos solos sem calagem (Quadro 10), provavelmente em virtude das diferenças em teores de matéria orgânica entre os solos e a maior afinidade entre Cu e complexos orgânicos relativamente às superfícies dos minerais, como observado por Narwal & Singh (1998). Nessa condição, as declividades para Cu recuperado/Cu adicionado são melhor relacionadas ao P-remanescente, uma medida que expressa melhor a qualidade e a quantidade da argila do solo, em relação a adsorção, que simplesmente seus teores. Nos solos corrigidos, as declividades Cu recuperado/Cu adicionado são correlacionadas negativamente com os teores de Cu pelos extratores Mehlich-3, DTPA e EDTA, mas não com o Mehlich-1, indicando que a taxa de recuperação de Cu por esse extrator foi pouco sensível aos teores de argila.

Nos solos não submetidos à calagem, o Mehlich-1, o Mehlich-3 e o DTPA extraíram teores relativamente baixos de Cu do LVA3, húmico

(Quadro 11), demonstrando estabilidade maior das ligações do Cu com a matéria orgânica que a observada para Zn. Quando é feita a calagem, no entanto, observa-se uma extração elevada de Cu pelo DTPA e EDTA para esse solo, sugerindo que esses extratores competem fortemente com a matéria orgânica pela complexação do Cu em pH mais elevado, devido ao fato de que a estabilidade dos complexos micronutrientes-quelatos ser altamente dependente do pH (Inskeep & Baham, 1983; Stevenson & Fitch, 1989).

No caso do Mn (Quadro 12), os maiores teores obtidos por todos os extratores estão relacionados aos teores totais de Mn dos solos, mostrando pouca dependência a características relacionadas à capacidade tampão como deduzido dos menores coeficientes de variação obtidos relativamente à extração de Zn (Quadro 9) e de Cu (Quadro 11) para solos com ou sem calagem. Para o Mn, os extratores mais sensíveis à mudança de pH foram o DTPA e o Mehlich-3, resultado que está em discordância com o apresentado por Abreu et al. (1994) que não encontraram diminuição na extração de Mn pelo DTPA com o aumento do pH, mas de acordo com Shuman & Anderson (1974) que observaram esta dependência. Nos solos com calagem, os teores de Mn recuperados por todos os extratores foram diretamente correlacionados com os teores de matéria orgânica (Quadro 10), indicando sua participação na disponibilização de Mn em solos com pH mais elevado.

Um fato interessante observado para o Mn, mas não para o Zn ou Cu, é que o Mehlich-1 extraiu maiores teores nos solos com calagem. Isso ocorreu para todos os solos e doses e mesmo para os solos onde não houve adição de Mn (Quadro 12). Esse comportamento inesperado poderia ser explicado pela distribuição do Mn entre as frações do solo (Quadro 6). Em solos ácidos 21,8 mg kg⁻¹ de Mn, em média, estava ligado a óxidos de ferro cristalinos, os quais possivelmente são menos susceptíveis ao ataque ácido do Mehlich-1; quando foi feita a calagem, o teor de Mn nos óxidos cristalinos diminuiu para apenas 5,6 mg kg⁻¹, enquanto que nos óxidos de ferro amorfo e de manganês, bem como na fração orgânica, aumentaram de 7,7, 15,6 e 30,0 mg kg⁻¹ para, respectivamente, 16,8, 19,1 e 35,1 mg kg⁻¹. Ou seja, em pH mais alto o Mn

QUADRO 11. Cobre extraído por Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3), DTPA e EDTA de amostras de seis solos de Minas Gerais em três doses do micronutriente e dois níveis de calagem e as respectivas declividades Cu recuperado/Cu adicionado ($\text{mg dm}^{-3}/\mu\text{mol cm}^{-3}$)

Solo	Dose μmolcm^{-3}	M-1		M-3		DTPA		EDTA	
		mg dm^{-3}	Decliv.	mg dm^{-3}	Decliv.	mg dm^{-3}	Decliv.	mg dm^{-3}	Decliv.
Sem calagem									
LV1	0,00	0,96		1,76		1,31		1,42	
	0,30	10,83		10,16		8,98		11,92	
	0,60	22,02	35,09	21,79	33,38	18,55	28,73	23,28	36,43
LV2	0,00	7,62		4,44		5,55		7,59	
	0,30	21,28		14,27		13,59		18,86	
	0,60	40,81	55,32	24,79	33,92	24,50	31,58	35,66	46,79
LV3	0,00	10,19		6,89		7,87		11,21	
	0,30	29,67		17,59		16,54		25,47	
	0,60	45,07	58,12	24,78	29,81	25,21	28,89	44,54	55,54
LVA1	0,00	0,57		0,66		0,62		16,58	
	0,30	20,34		14,61		9,83		14,67	
	0,60	41,71	68,56	34,18	55,86	22,67	36,75	1,20	25,63
LVA2	0,00	0,46		0,60		0,28		0,62	
	0,30	9,80		6,08		5,17		13,04	
	0,60	22,94	37,47	14,43	23,04	12,90	21,04	20,18	32,60
LVA3	0,00	0,38		0,31		0,52		0,47	
	0,30	4,91		8,25		3,43		14,59	
	0,60	12,58	20,33	15,97	26,10	11,35	18,06	23,79	38,87
Média		16,79	45,81	12,31	33,68	10,49	27,51	15,84	39,31
C.V.		9,47		13,30		10,66		13,04	
Com calagem									
LV1	0,00	0,20		1,15		0,87		2,14	
	0,30	7,14		9,39		5,18		16,74	
	0,60	17,39	28,64	21,65	34,16	14,28	22,35	31,09	40,25
LV2	0,00	6,66		5,38		3,74		10,20	
	0,30	22,19		14,78		7,58		26,73	
	0,60	38,66	53,33	24,22	31,40	17,29	22,59	45,82	59,38
LV3	0,00	9,46		6,34		5,64		10,23	
	0,30	27,30		16,96		14,11		28,16	
	0,60	39,10	49,41	32,45	43,52	27,59	36,59	45,46	58,71
LVA1	0,00	1,49		1,15		0,29		0,62	
	0,30	25,49		14,58		8,28		22,09	
	0,60	37,33	59,73	29,70	47,59	16,49	27,00	47,98	78,94
LVA2	0,00	0,23		0,30		0,35		0,37	
	0,30	7,47		8,56		3,00		12,20	
	0,60	18,47	30,39	14,40	23,51	10,42	16,78	25,94	42,62
LVA3	0,00	0,18		0,65		0,75		0,48	
	0,30	3,76		10,29		10,45		15,26	
	0,60	10,81	17,71	23,52	38,12	24,85	40,16	39,80	65,53
Média		15,18	36,92	13,08	36,38	9,51	27,58	21,18	57,57
C.V.		14,24		9,80		14,02		5,42	

QUADRO 12. Manganês extraído por Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3), DTPA e EDTA de amostras de seis solos de Minas Gerais em três doses do micronutriente e dois níveis de calagem e as respectivas declividades Mn recuperado/Mn adicionado ($\text{mg dm}^{-3}/\mu\text{mol cm}^{-3}$)

Solo	Dose μmolcm^{-3}	M-1		M-3		DTPA		EDTA	
		mg dm^{-3}	Decliv.	mg dm^{-3}	Decliv.	mg dm^{-3}	Decliv.	mg dm^{-3}	Decliv.
Sem calagem									
LV1	0,00	39,83		28,42		21,01		33,67	
	0,30	55,41		47,46		42,21		59,42	
	0,60	63,28	39,08	65,66	62,05	54,41	55,68	72,65	64,96
LV2	0,00	35,98		26,82		15,19		61,12	
	0,30	48,81		50,88		38,65		77,89	
	0,60	66,96	51,63	74,29	79,12	60,41	75,36	101,82	67,82
LV3	0,00	53,33		44,08		21,71		108,74	
	0,30	74,57		65,17		33,52		135,36	
	0,60	92,88	65,92	72,12	46,73	48,54	44,72	147,86	65,21
LVA1	0,00	7,83		5,63		5,86		3,63	
	0,30	20,28		23,03		22,01		32,35	
	0,60	35,33	45,84	44,84	65,34	41,05	58,64	55,38	86,24
LVA2	0,00	3,43		1,38		1,13		1,38	
	0,30	13,16		14,38		10,70		20,50	
	0,60	23,56	33,56	30,47	48,49	21,47	33,89	36,90	59,20
LVA3	0,00	17,84		7,92		1,38		5,60	
	0,30	31,02		32,70		5,72		37,10	
	0,60	45,56	46,20	53,02	75,17	13,36	19,97	65,75	100,25
Média		40,50	47,04	38,24	62,82	25,46	48,04	58,73	73,95
C.V.		5,06		4,81		7,75		5,54	
Com calagem									
LV1	0,00	50,10		14,67		8,17		17,40	
	0,30	68,05		25,89		13,86		41,38	
	0,60	82,17	53,45	42,39	46,21	18,68	17,51	56,23	64,72
LV2	0,00	81,04		28,25		4,91		42,05	
	0,30	102,23		41,35		5,13		65,50	
	0,60	103,48	37,39	53,06	41,36	7,16	3,75	86,42	73,95
LV3	0,00	87,06		36,26		8,21		109,38	
	0,30	97,91		45,16		12,49		132,09	
	0,60	105,43	30,61	59,74	39,14	15,74	12,55	150,28	68,17
LVA1	0,00	10,33		5,16		1,63		2,23	
	0,30	29,67		17,01		7,10		31,30	
	0,60	50,08	66,24	33,31	46,91	10,01	13,96	52,17	83,27
LVA2	0,00	4,80		0,12		0,61		1,52	
	0,30	19,46		16,13		8,48		17,78	
	0,60	34,92	50,20	28,41	47,14	20,10	32,47	39,46	63,24
LVA3	0,00	29,81		6,67		5,90		3,98	
	0,30	60,30		30,05		29,64		38,01	
	0,60	92,38	104,27	55,14	80,78	53,69	79,66	71,88	113,16
Média		61,62	57,03	29,93	50,26	12,86	26,65	53,28	77,76
C.V.		3,19		5,72		11,23		6,39	

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 as formas trocável e matéria orgânica. Isto indica uma inadequabilidade do uso do Mehlich-1 para avaliação da disponibilidade de Mn em solos submetidos a calagem.

O conhecimento da distribuição de micronutrientes entre as frações do solo possibilitada pelo fracionamento pode ser útil à identificação das formas dos elementos extraídos por diferentes métodos de extração e na discriminação das deficiências ou vantagens de cada método em particular.

Em termos gerais, as menores correlações foram obtidas para as frações consideradas mais estáveis (óxidos de ferro cristalino e residual) para todos os extratores e para os três micronutrientes (Quadro 13), o que demonstra um adequado espectro de frações potencialmente disponíveis acessadas pelos extratores. Como citado por Shuman (1988), micronutrientes ligados a óxidos de ferro cristalinos encontram-se em grande parte oclusos, enquanto que aqueles relacionados à fração residual podem estar associados a minerais silicatados, sulfetos resistentes e materiais orgânicos refratários (Narwal & Singh, 1998), sendo ambas as formas química e biologicamente estáveis.

Para o Zn disponível nos solos sem calagem, as melhores correlações foram obtidas para as frações trocável, óxido de manganês e matéria orgânica, não havendo correlação com a fração óxido de ferro cristalino (Quadro 13), tendência comum aos quatro extratores. As correlações entre os teores obtidos pelos extratores e as frações de Zn diminuem na ordem da seqüência do fracionamento, o que é desejável, visto que na mesma ordem decresce a biodisponibilidade.

Nos solos onde foi feita a calagem, todos os extratores apresentaram diminuição para a correlação com a fração trocável e aumento para a correlação com a fração matéria orgânica. Nesse aspecto, os extratores se igualaram. Com a calagem, no entanto, a transferência de Zn ocorreu tanto para a fração matéria orgânica quanto para os óxidos de ferro amorfos (Quadro 3) e essa transferência foi mais bem detectada pelo Mehlich-3 e DTPA; o

QUADRO 13. Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de cobre, zinco e manganês por Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3), DTPA e EDTA e as frações desses micronutrientes (Tr - trocável, MO - matéria orgânica, OxMn - óxido de manganês, OxFeA - óxido de ferro amorfo, OxFeC - óxido de ferro cristalino, R - residual e T - total) de amostras de seis solos, para dois níveis de calagem

Extrator	Calagem	Tr	MO	OxMn	OxFeA	OxFeC	R	T
Zinco								
M-1	S/C	0,95**	0,79**	0,84**	0,65**	0,22 ^{NS}	-0,04 ^{NS}	0,49**
	C/C	0,64**	0,94**	0,74**	0,53**	0,47**	0,02 ^{NS}	0,44**
M-3	S/C	0,95**	0,74**	0,80**	0,60**	0,24 ^{NS}	-0,09 ^{NS}	0,42**
	C/C	0,65**	0,96**	0,66**	0,75**	0,63**	-0,03 ^{NS}	0,43**
DTPA	S/C	0,92**	0,65**	0,72**	0,49**	0,18 ^{NS}	-0,05 ^{NS}	0,42**
	C/C	0,75**	0,89**	0,66**	0,75**	0,63**	-0,03 ^{NS}	0,43**
EDTA	S/C	0,96**	0,77**	0,81**	0,63**	0,17 ^{NS}	-0,06 ^{NS}	0,47**
	C/C	0,60**	0,93**	0,65**	0,65**	0,52**	-0,03 ^{NS}	0,40**
Cobre								
M-1	S/C	0,70**	0,78**	0,76**	0,61**	0,23 ^{NS}	0,47**	0,66**
	C/C	0,35**	0,46**	0,93**	0,69**	0,06 ^{NS}	0,47**	0,62**
M-3	S/C	0,71**	0,91**	0,65**	0,61**	0,35**	0,28*	0,54**
	C/C	0,42**	0,80**	0,76**	0,75**	0,42**	0,32**	0,61**
DTPA	S/C	0,58**	0,84**	0,77**	0,72**	0,35*	0,50**	0,71**
	C/C	0,33**	0,83**	0,66**	0,58**	0,65**	0,36**	0,66**
EDTA	S/C	0,16 ^{NS}	0,53**	0,67**	0,75**	0,54**	0,59**	0,75**
	C/C	0,38**	0,75**	0,78**	0,76**	0,43**	0,34**	0,62**
Manganês								
M-1	S/C	0,58**	0,68**	0,73**	0,84**	0,28*	0,62**	0,68**
	C/C	0,41**	0,78**	0,68**	0,85**	-0,12 ^{NS}	0,73**	0,78**
M-3	S/C	0,73**	0,56**	0,57**	0,68**	0,30*	0,53**	0,60**
	C/C	0,59**	0,69**	0,52**	0,65**	-0,14 ^{NS}	0,58**	0,63**
DTPA	S/C	0,46**	0,15 ^{NS}	0,39**	0,43**	0,45**	0,41**	0,45**
	C/C	0,87**	0,27 ^{NS}	-0,20 ^{NS}	0,26 ^{NS}	0,35**	-0,23 ^{NS}	-0,17 ^{NS}
EDTA	S/C	0,48**	0,72**	0,86**	0,89**	0,13 ^{NS}	0,77**	0,81**
	C/C	0,36**	0,81**	0,43**	0,65**	-0,30**	0,76**	0,80**

* **Significativo a 5 e 1%, respectivamente; ^{NS} Não significativo
S/C Sem calagem; C/C Com calagem

Mehlich-3 apresentou, ainda, a melhor correlação com a fração matéria orgânica, principal responsável pelo reservatório de Zn nos solos submetidos à calagem. Zhu & Alva (1993) encontraram correlação alta entre o Zn ligado à matéria orgânica e o extraído pelo Mehlich-1 e Mehlich-3, enquanto LeClaire et al. (1984) reportaram estreita correlação entre o Zn extraído pelo DTPA e a soma das frações solúvel e matéria orgânica.

Independentemente da calagem, a quantidade de Zn extraída pelo Mehlich-1 e Mehlich-3 (Quadro 9) foram maiores que as obtidas para a fração matéria orgânica (Quadro 3), enquanto para os extratores quelantes, DTPA e EDTA, essas quantidades são menores ou muito próximas, sugerindo possível competição entre esses extratores e a matéria orgânica pela complexação do micronutriente. Foi observado decréscimo no Zn extraído por DTPA (Quadro 9) para solos com maiores teores de carbono orgânico, relativamente ao Zn encontrado na fração matéria orgânica, tal como observado por Narwal & Singh (1998). Esses autores sugeriram que o Zn forma complexos estáveis com a matéria orgânica, o que reduz a capacidade de extração do micronutriente pelo DTPA naquelas condições.

Para o Cu, a fração matéria orgânica foi a que apresentou melhor correlação com os teores extraídos pelo Mehlich-3 e DTPA na presença ou ausência de calagem (Quadro 13), o que evidencia, indiretamente, que o Cu está sendo solubilizado principalmente dessa fração pelos dois extratores, o que estaria de acordo com a expectativa da matéria orgânica como reservatório de Cu biodisponível (McLaren & Crawford, 1973a). Nos solos com calagem, entretanto, o Mehlich-3 foi mais sensível à transferência de Cu para as frações óxido de ferro amorfo e óxido de manganês, relativamente ao DTPA. O Mehlich-1 não apresentou seletividade na extração de Cu para nenhuma fração em particular, com coeficientes de correlação semelhantes entre as frações para os solos sem calagem; para os solos com calagem, ele extraiu Cu ligado principalmente a óxidos de manganês e de ferro amorfo, devido, provavelmente, à sua acidez elevada. O EDTA apresentou comportamento

semelhante ao Mehlich-1, mas mais bem correlacionado com o Cu na fração matéria orgânica nos solos com calagem.

Nos solos não submetidos à calagem, o Mn encontra-se predominantemente em forma trocável (Quadro 6). Nessa condição, o Mehlich-3 foi o extrator que apresentou a melhor correlação com essa fração; no entanto, para a fração matéria orgânica a correlação com esse extrator foi menor que as obtidas pelo Mehlich-1 e EDTA (Quadro 13). Quando é feita a calagem, condição em que a matéria orgânica e os óxidos de ferro amorfo e de manganês passam, juntamente com a fração trocável, a reter o Mn, as melhores correlações com essas frações são obtidas pelo Mehlich-1. O DTPA, com exceção da fração trocável nos solos com calagem, foi o extrator que apresentou as menores correlações com as frações de manganês.

Os extratores apresentaram-se, em geral, bem correlacionados entre si (Quadro 14), sendo encontradas baixas correlações entre o DTPA e os outros extratores para os teores de Mn dos solos corrigidos.

QUADRO 14. Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de cobre, zinco e manganês pelos extratores Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3), DTPA e EDTA para seis amostras de solos, em dois níveis de calagem

	Calagem	M-3	DTPA	EDTA	M-3	DTPA	EDTA	M-3	DTPA	EDTA	
			Cobre			Zinco			Manganês		
M-1	S/C	0,93**	0,93**	0,66**	0,97**	0,96**	0,99**	0,94**	0,79**	0,94**	
	C/C	0,87**	0,73**	0,88**	0,97**	0,91**	0,93**	0,91**	0,33*	0,83**	
M-3	S/C		0,95**	0,53**		0,98**	0,97**		0,86**	0,89**	
	C/C		0,92**	0,98**		0,94**	0,97**		0,52**	0,86**	
DTPA	S/C			0,69**			0,96**			0,70**	
	C/C			0,91**			0,96**			0,24 ^{NS}	

*: **Significativo a 5 e 1%, respectivamente; ^{NS} Não significativo
S/C Sem calagem; C/C Com calagem

4.3. Dessorção dos micronutrientes

A resina catiônica não dessorveu teores detectáveis de Cu em nenhum dos solos ou doses adicionadas. Isso parece indicar que as pequenas concentrações de Cu trocável no solo estão em equilíbrio com formas de Cu especificamente adsorvidas (McLaren & Crawford, 1973a,b), não dessorvíveis pela resina. Lehmann & Harter (1984) demonstraram que o Cu adicionado ao solo em doses de até $1,6 \mu\text{mol cm}^{-3}$, portanto 2,7 vezes superior a mais alta dose utilizada neste estudo, foi adsorvido preferencialmente em sítios de alta energia, evidenciando reações lentas entre o Cu adicionado e o solo.

A adsorção de Cu tem sido demonstrada ser largamente irreversível ou de lenta reversibilidade (McLaren et al., 1983; Hogg et al., 1993). Wu et al. (1999) encontraram substancial histerese no processo sorção-dessorção de Cu em frações de argila e matéria orgânica do solo, sugerindo que o Cu forma complexos de alta estabilidade com a matéria orgânica e ligações fortes com a superfície dos minerais silicatados. Os poucos trabalhos sobre dessorção de Cu encontrados na literatura utilizam concentrações do elemento na faixa de baixa cobertura de superfície de adsorção, onde o efeito da histerese é mais acentuado; quando as concentrações são mais elevadas, como no trabalho de Atanassova & Okazaki (1997), que utilizaram doses de 150 a 2600 mg kg^{-1} de Cu, foram obtidas dessorções de 2 a 88% do Cu adicionado. Essas observações são corroboradas pelas pequenas quantidades de Cu nas frações dos solos quando comparadas com a capacidade máxima de adsorção do elemento, já comentada neste trabalho, e com a muito maior energia de ligação do Cu ao solo (Quadro 4), relativamente ao Zn, por exemplo.

Para os solos sem calagem, os maiores teores de Zn dessorvido, para todas as doses e períodos de dessorção, foram obtidos para os solos LVA3, LVA2 e LVA1 (Figura 1), os quais, de acordo com os dados do fracionamento, apresentaram a maior parte do Zn retido nas frações trocável e

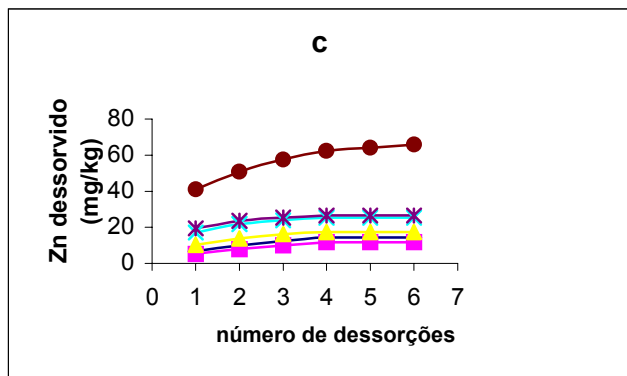
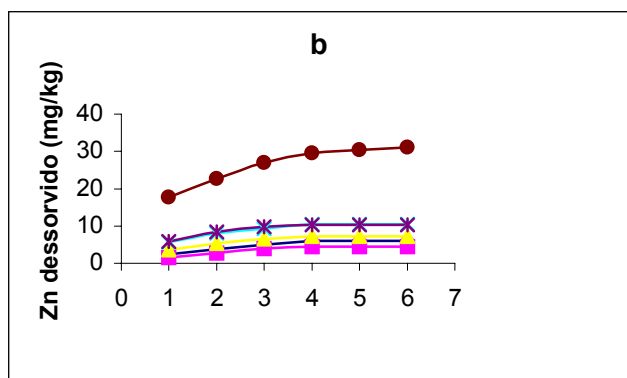
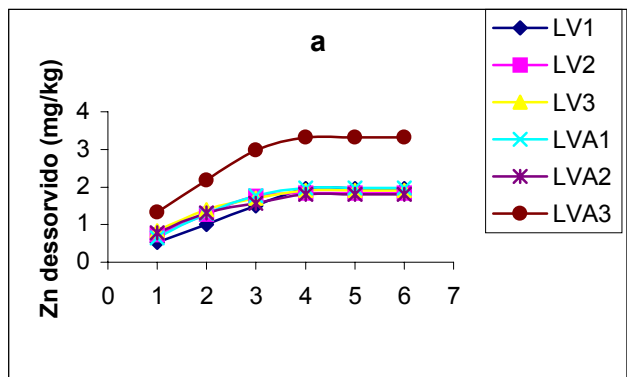


FIGURA 1. Dessorção cumulativa de zinco, em resina de troca catiônica, em seis amostras de solos nas doses 0,0 (a), 0,30 (b) e 0,60 (c) $\mu\text{mol cm}^{-3}$ do elemento, para solos sem calagem.

matéria orgânica. Os menores teores foram observados para os solos LV2, LV1 e LV3 que apresentaram menores teores de Zn adsorvido a essas frações, indicando, portanto, as principais frações responsáveis pelo fornecimento de Zn à solução. As concentrações recuperadas pela resina foram proporcionalmente maiores com o aumento da dose aplicada, sendo os maiores teores, para todas as doses, obtidos para o LVA3 (Quadro 15), o que demonstra a capacidade da matéria orgânica em suprir Zn para a solução e indica que a maior parte do elemento ligado a essa fração encontra-se em forma lábil.

Com a calagem, que elevou o pH dos solos para valores superiores a 6,0, não houve dessorção de Zn para nenhum solo ou dose utilizada, provavelmente em decorrência da drástica diminuição dos teores trocáveis, precipitação de Zn em compostos de baixa solubilidade e aumento da adsorção específica do elemento, como sugere Barrow (1985). Além disso, segundo Agbenin et al. (1999), a calagem pode provocar competição entre Zn e Ca pelos sítios de troca na resina, diminuindo-lhe ainda mais o poder de extração.

Quanto à calagem, é importante observar que em pH mais elevado a maior parte do Zn e do Cu em solução encontra-se em forma complexada, com apenas uma pequena proporção presente na forma iônica livre (McLaren & Blasiak, 1979; Sanders, 1982) a qual poderia ser adsorvida pela resina. Para Mn, a forma iônica é a predominante em solução para uma ampla faixa de pH; isto é verdade para Zn em pH abaixo de 6,0, mas acima desse valor a quantidade de Zn^{2+} decresce acentuadamente (Sanders, 1983). Esses fatos suportam os resultados obtidos neste trabalho quanto à dessorção desses elementos pela resina, a qual é dependente da presença do elemento em sua forma iônica livre.

O fato de a dessorção de Zn ter sido altamente influenciada pela calagem tem, logicamente, claras implicações sobre a absorção do elemento pelas plantas. No entanto, os resultados de dessorção para o Zn, bem como para os outros micronutrientes, apesar de proporcionarem uma efetiva medida da labilidade, podem subestimar a absorção, pois fatores como espécie

QUADRO 15. Zinco recuperado por extrações sucessivas com resina catiônica para três doses do elemento aplicadas a amostras dos solos sem calagem

Solo	Dose ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$)	Extração						Total
		1	2	3	4	5	6	
		mg kg^{-1}						
LV1	0,00	0,53	0,47	0,49	0,46	0,00	0,00	1,95
	0,30	2,42	1,41	1,17	1,03	0,00	0,00	6,03
	0,60	6,69	3,26	2,58	1,91	0,00	0,00	14,43
LV2	0,00	0,73	0,54	0,49	0,08	0,00	0,00	1,85
	0,30	1,59	1,16	1,13	0,64	0,00	0,00	4,52
	0,60	5,27	2,82	1,83	1,85	0,00	0,00	11,78
LV3	0,00	0,84	0,55	0,32	0,19	0,00	0,00	1,90
	0,30	3,59	1,75	1,24	0,68	0,00	0,00	7,26
	0,60	10,19	3,55	2,48	1,32	0,00	0,00	17,54
LVA1	0,00	0,64	0,65	0,48	0,20	0,00	0,00	1,97
	0,30	5,75	2,39	1,12	1,15	0,00	0,00	10,42
	0,60	17,17	4,57	2,20	1,58	0,00	0,00	25,51
LVA2	0,00	0,78	0,53	0,25	0,24	0,00	0,00	1,80
	0,30	5,91	2,57	1,24	0,64	0,00	0,00	10,36
	0,60	19,50	4,13	1,88	1,00	0,00	0,00	26,50
LVA3	0,00	1,33	0,85	0,80	0,34	0,00	0,00	3,33
	0,30	17,64	5,07	4,31	2,56	0,83	0,68	31,09
	0,60	41,11	9,70	6,67	4,68	1,88	1,80	65,86

e sua influência sobre o ambiente radicular estão envolvidas na aquisição desses micronutrientes.

Quanto ao Mn, as quantidades desorvidas foram superiores às de Zn (Quadro 16), fato esperado devido a sua menor interação com os sítios de ligação mais fortes do solo. Para os solos não submetidos à calagem, os maiores teores recuperados pela resina foram obtidos para o LV1 (doses 0,0 e 0,30 $\mu\text{mol cm}^{-3}$) e pelo LVA3 (dose 0,60 $\mu\text{mol cm}^{-3}$), enquanto que para a calagem a resina desorveu mais Mn do LV3 (doses 0,0 e 0,30 $\mu\text{mol cm}^{-3}$) e do LVA3 (dose 0,60 $\mu\text{mol cm}^{-3}$) (Figura 2). Quando se comparam esses dados com aqueles do fracionamento (Quadro 6), percebe-se que o Mn recuperado pela resina foi quase inteiramente composto pelo Mn trocável, pois os solos em que a desorção foi maior são os mesmos que retiveram Mn em maior proporção na fração trocável. Com o aumento do pH, há acentuada

QUADRO 16. Manganês recuperado por extrações sucessivas com resina catiônica para três doses do elemento aplicadas a amostras de solos, para dois níveis calagem

Solo	Dose $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$	Extrações						Total
		1	2	3	4	5	6	
mg kg^{-1}								
Sem calagem								
LV1	0,00	12,96	8,69	4,49	3,48	1,48	0,67	31,77
	0,30	28,39	13,84	6,70	3,31	1,64	0,75	54,64
	0,60	41,27	13,42	8,41	4,19	1,57	0,56	69,43
LV2	0,00	5,69	5,56	3,33	1,68	0,63	0,24	17,13
	0,30	19,16	14,25	7,11	3,71	1,63	0,69	46,55
	0,60	39,24	16,62	8,65	4,39	1,91	1,00	71,81
LV3	0,00	13,44	7,98	2,48	0,00	0,00	0,00	23,91
	0,30	30,97	11,49	5,19	1,35	0,00	0,00	49,00
	0,60	48,65	13,05	6,67	2,07	0,72	0,00	71,16
LVA1	0,00	2,45	1,88	0,70	0,00	0,00	0,00	5,03
	0,30	11,39	6,73	2,60	0,64	0,00	0,00	21,37
	0,60	27,89	8,63	3,40	1,10	0,00	0,00	41,01
LVA2	0,00	1,31	0,78	0,09	0,00	0,00	0,00	2,18
	0,30	15,49	3,44	1,06	0,00	0,00	0,00	19,99
	0,60	34,87	2,68	0,87	0,00	0,00	0,00	38,42
LVA3	0,00	9,09	1,70	1,92	0,42	0,00	0,00	13,13
	0,30	37,52	4,55	3,98	1,68	0,50	0,00	48,23
	0,60	68,61	7,39	5,79	2,42	4,52	0,49	89,22
Com calagem								
LV1	0,00	1,57	0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	2,40
	0,30	2,88	1,12	0,08	0,00	0,00	0,00	4,09
	0,60	4,70	1,63	0,77	0,00	0,00	0,00	7,10
LV2	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40
	0,30	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51
	0,60	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,64
LV3	0,00	2,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,73
	0,30	6,12	0,63	0,15	0,00	0,00	0,00	6,90
	0,60	9,10	1,88	1,01	0,57	0,00	0,00	12,57
LVA1	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,53
	0,30	1,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,06
	0,60	1,91	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	2,68
LVA2	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
	0,30	4,98	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	5,20
	0,60	12,20	2,83	2,42	0,00	0,00	0,00	17,45
LVA3	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,80
	0,30	4,99	0,89	0,70	0,13	0,00	0,00	6,70
	0,60	9,93	4,23	3,68	1,40	0,00	0,00	19,24

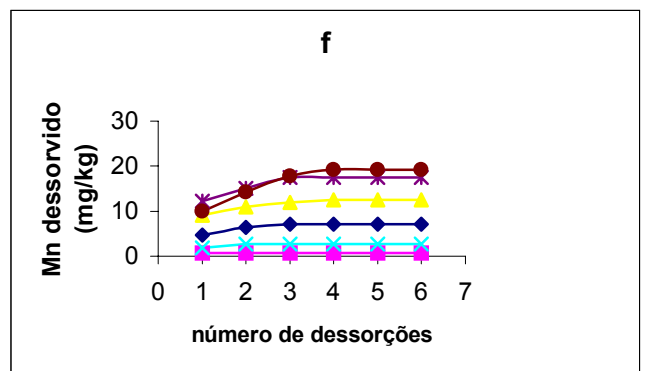
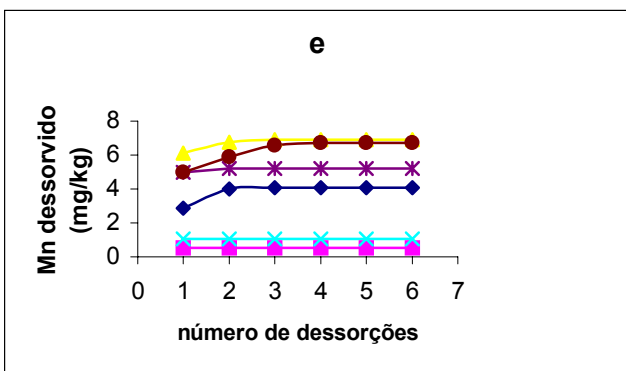
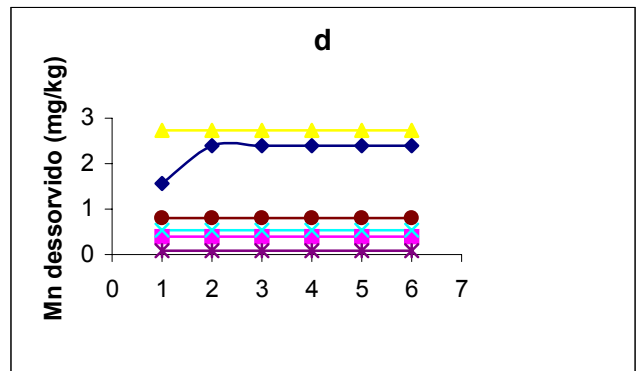
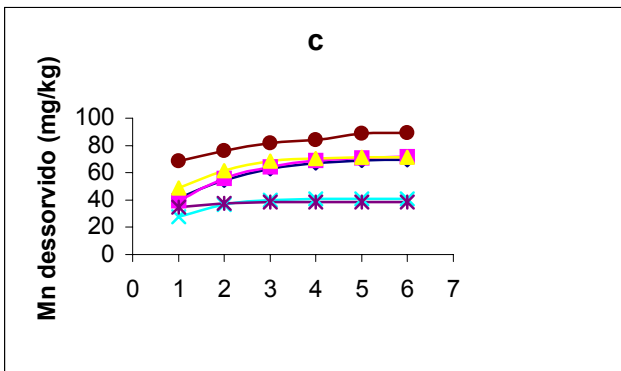
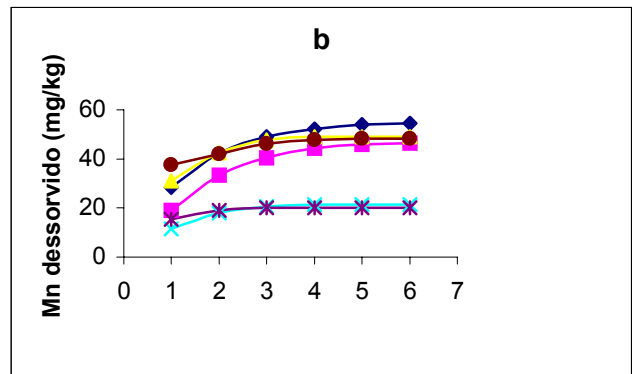
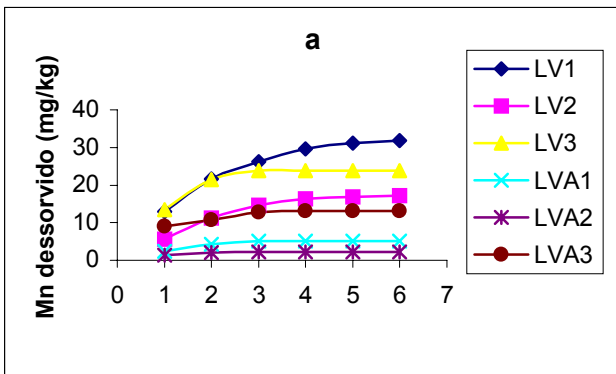


FIGURA 2. Dessorção cumulativa de manganês, em resina de troca catiônica, em seis amostras de solos nas doses 0,0, 0,30 e 0,60 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ em solos sem (a, b e c) e com calagem (d, e, f).

diminuição dos teores de Mn dessorvidos para todos os solos e doses, indicando a passagem do elemento para formas de menor solubilidade, precipitadas ou ligadas a óxidos, como indicado pelo fracionamento.

As elevadas correlações entre as frações de Zn trocável e ligado à matéria orgânica com o Zn dessorvido (Quadro 17) corroboram a afirmação de que essas frações são o principal reservatório de Zn prontamente disponível (Shuman, 1985; Sims, 1986) e também suas altas correlações com as concentrações extraídas pelos extratores químicos neste (Quadro 13) e em outros trabalhos (Chowdhury et al., 1997; Oliveira et al., 1999). Correlações altas foram, também, obtidas para as frações óxidos de manganês e de ferro amorfo, sugerindo a possibilidade de equilíbrio entre essas frações e o Zn em solução. Para o Mn, a fração trocável apresentou elevada correlação com os teores recuperados pela resina (Quadro 17), confirmando a clara predominância dessa fração no suprimento de Mn à solução do solo, como comentado anteriormente, independentemente da reação do solo.

Com relação aos extratores químicos do disponível, o Zn total dessorvido dos solos sem calagem mostrou-se mais bem correlacionado com o extrator EDTA, seguido pelo Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, embora as correlações entre os três primeiros extratores sejam muito próximas para permitir alguma conclusão quanto ao melhor. Este resultado deve-se à elevada correlação de todos os extratores testados com a fração de Zn trocável (Quadro 13), principal fonte do Zn dessorvido pela resina. Apesar de não se ter as correlações para a situação com calagem, existiu tendência, também observada em outros trabalhos (Bataglia & Raij, 1994; Abreu & Raij, 1997; Menezes, 1998), de maior eficiência do DTPA em discriminar o efeito da calagem sobre a disponibilidade de zinco. Isto pode estar relacionado à capacidade desse extrator em estimar a transferência de Zn para a fração ferro amorfo quando é feita a calagem (Quadro 13) e a aparente labilidade dessa fração detectada pela sua correlação com os teores dessorvidos (Quadro 17).

QUADRO 17. Correlações lineares simples entre os teores totais de Zn e Mn dessorvidas as frações e teores extraídos dos extratores químicos Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3), DTPA e EDTA em seis amostras de solos submetidos a três doses dos micronutrientes sem e com calagem

Fração e Extrator	Zn dessorvido	Mn dessorvido
		Sem calagem
Trocável	0,93**	0,95**
M.O.	0,93**	0,49**
ÓxidoMn	0,88**	0,23 ^{NS}
ÓxidoFeA	0,86**	0,41**
ÓxidoFeC	0,39**	0,22 ^{NS}
Residual	- 0,31*	0,18 ^{NS}
Total	0,29 ^{NS}	0,27 ^{NS}
M-1	0,82**	0,75**
M-3	0,80**	0,87**
DTPA	0,75**	0,67**
EDTA	0,84**	0,63**
		Com calagem
Trocável	-	0,89**
M.O.	-	0,21*
ÓxidoMn	-	- 0,27*
ÓxidoFeA	-	0,14 ^{NS}
ÓxidoFeC	-	0,10 ^{NS}
Residual	-	- 0,11 ^{NS}
Total	-	- 0,07 ^{NS}
M-1	-	0,25 ^{NS}
M-3	-	0,51**
DTPA	-	0,82**
EDTA	-	0,36**

* **Significativo a 5 e 1%, respectivamente; ^{NS} Não significativo;
- Zn não detectado.

Para o Mn nos solos sem calagem, a melhor correlação foi obtida para o Mehlich-3, enquanto que após a calagem, o DTPA foi o único extrator a estimar satisfatoriamente o Mn dessorvido pela resina (Quadro 17), devido à capacidade de cada um desses extratores, em cada situação, ser melhor correlacionado com o Mn trocável (Quadro 13) e, portanto, representar o teor lábil do elemento. O Mehlich-1 não apresentou correlação com o Mn dessorvido nos solos que receberam calagem, novamente indicando que esse extrator não é capaz de discriminar os teores de Mn lábil em solos corrigidos.

Embora os resultados apresentados não possam refletir a real capacidade de dessorção dos micronutrientes em condições de cultivo, onde a exaustão provocada pelas raízes provavelmente proporcionaria maiores extrações dos micronutrientes, as resinas de troca, por apresentarem um grande potencial para a extração simultânea de elementos (Searle, 1988; McKean & Warren, 1996) e para avaliação da labilidade de micronutrientes (Liang & Schoenau, 1996; Esnaola & Millán, 1998) podem se tornar bastante úteis na avaliação da dessorção e da disponibilidade dos nutrientes em solos. Tentativas nesse sentido têm-se mostrado promissoras para avaliação conjunta de P, K, Ca e Mg (McLaughlin et al., 1994) e são adotadas como método padrão por alguns laboratórios (Raij & Quaggio, 1983) mas, até o momento, mostram-se inadequadas para a avaliação da disponibilidade de micronutrientes (Agbenin et al., 1999).

Neste trabalho foi observada pouca eficiência da resina na extração de Zn e Cu, principalmente em condições de calagem. Este resultado não invalida a possibilidade de sua utilização na análise dos micronutrientes. Entretanto, há a necessidade de estudos que incluam modificações nos métodos, tais como a utilização de outros sistemas resina-ligantes com grupos funcionais mais eficientes na dessorção dos micronutrientes que o utilizado neste trabalho, além de maiores informações sobre as concentrações dos elementos extraídos por resinas de troca e suas correlações com resultados de bioensaios.

5. CONCLUSÕES

1. Com a aplicação dos micronutrientes nos solos, Zn, Cu e Mn foram retidos, principalmente, nas frações trocável e matéria orgânica. De modo geral, a calagem provocou redução nos teores trocáveis e aumento nas frações óxidos de ferro e de manganês.
2. Para os solos sem calagem, a fração Zn trocável foi altamente correlacionada com todos os extratores. Para o Cu, a fração matéria orgânica foi a principal responsável pelos teores obtidos pelos extratores, com exceção do EDTA. Apenas o Mehlich-3 apresentou boa correlação com o Mn na fração trocável.
3. Nos solos com calagem, todos os extratores apresentaram elevada correlação com o Zn na fração orgânica. O Cu ligado à matéria orgânica foi melhor correlacionado com os teores obtidos pelo DTPA e Mehlich-3. Para o Mn, o DTPA apresentou a maior seletividade para a fração trocável, enquanto o Mehlich-1 foi o menos seletivo em relação as frações extraídas.
4. Nos solos sem calagem, a labilidade das frações de Zn decresceu na seguinte ordem: $Tr = MO > OxMn > OxFeA \gg OxFeC$, com os extratores EDTA, Mehlich-1 e Mehlich-3 apresentando as melhores correlações com

o total dessorvido. Para o Mn a ordem de labilidade apresentada foi $Tr \gg MO > OxFeA$, sendo o Mehlich-3 o melhor extrator a indicar os teores lábeis do elemento. Não houve dessorção de Cu pela resina.

5. A calagem provocou forte decréscimo nos teores de Mn dessorvidos e ausência de dessorção para o Zn. Nessa condição, o DTPA foi o único extrator a estimar adequadamente a labilidade do Mn nos solos.

6. BIBLIOGRAFIA

- ABREU, C.A. & RAIJ, B. van. Efeito da reação do solo no zinco extraído pelas soluções de DTPA e Mehlich-1. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. Anais. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. (CD-ROM).
- ABREU, C.A. de; ABREU, M.F. de; RAIJ, B. van & SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. R. Bras. Ci. Solo, 19:463-468, 1995.
- ABREU, C.A.; NOVAIS, R.F.; RAIJ, B. van & RIBEIRO, A.C. Influência da reação do solo na extração de manganês por diferentes extratores químicos. R. Bras. Ci. Solo 18:91-99, 1994.
- AGBENIN, J.O.; ABREU, C.A. & RAIJ, B. van. Extraction of phytoavailable trace metals from tropical soils by mixed ion exchange resin modified with inorganic and organic ligands. The Sci. Total Environ., 227:187-196, 1999.
- ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J., ed. Heavy Metals in Soils. New York, John Wiley & Sons Inc., 1990. p. 29-39.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. B. Inf. SBCS, 25:21-32, 2000.
- ATANASSOVA, I. & OKAZAKI, M. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions. Water, Air and Soil Poll., 98: 213-228, 1997.

- BAKER, D.E. Copper. In: ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. John Wiley & Sons Inc. New York, 1990. p. 151-196.
- BARAK, P. & HELMKE, P.A. The chemistry of zinc. In: ROBSON, A.D. (ed.). Zinc in soils and plants. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 1-14.
- BARROW, N.J. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. Adv. Agron., 38:183-230, 1985.
- BARROW, N.J. Mechanisms of reaction of zinc with soil and soil components. In: ROBSON, A.D. (ed.). Zinc in soils and plants. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 15-31.
- BATAGLIA, O.C. & RAIJ, B. van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. R. Bras. Ci. Solo, 18:457-461, 1994.
- BIBAK, A. Competitive sorption of copper, nickel, and zinc by an oxisol. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 28:927-937, 1997.
- BORGGAARD, O.K. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a Danish sandy loam. J. Soil Sci., 30:727-734, 1979.
- BRAY, R.H. Requirements for successful soil tests. Soil Sci., 66: 83-89, 1948.
- BRUMMER, G.; TILLER, K.G.; HERMS, U. & CLAYTON, P.M. Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. Geoderma, 31:337-354, 1983.
- CAVALLARO, N. & McBRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. Soil Sci. Soci. Am. J., 48:1050-1054, 1984.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Sci. Soci. Am. J., 47:224-232, 1983.
- CHOWDHURY, A.K.; McLAREN, R.G.; CAMERON, K.C. & SWIFT, R.S. Fractionation of zinc in some New Zealand soils. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 28:301-312, 1997.
- De FILIPPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (metodologia – 2ª edição). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1997. 26 p.

- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.
- ESNAEOLA, M.V. & MILLÁN, E. Evaluation of heavy metal lability in polluted soils by a cation exchange batch procedure. *Environ. Poll.*, 99:79-86, 1998.
- HAQ, A.U. & MILLER, M.H. Prediction of available soil Zn, Cu and Mn using chemical extractants. *Agron. J.*, 64: 779-782, 1972.
- HARTER, R.D. Micronutrient adsorption-desorption reactions in soils. In: MORTVERDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., Eds. *Micronutrients in the agriculture*, Madison, SSSA, 1991. p. 59-88.
- 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.
- HOGG, D.S.; McLAREN, R.G. & SWIFT, R.S. Desorption of copper from some New Zealand Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:361-366, 1993.
- INSKEEP, W.P. & BAHAM, J. Competitive complexation of Cd and Cu by water-soluble organic ligands and Na-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:1109-1115, 1983.
- IYENGAR, S.S.; MARTENS, D.C. & MILLER, W.P. Distribution and plant availability of zinc soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45: 735-739, 1981.
- JARVIS, S.C. Copper sorption by soils at low concentration and relation to uptake by plants. *J. Soil Sci.*, 32:257-269, 1981.
- JEFFERY, G.H.; BASSET, J.; MENDHAM, J. & DENNEY, R.C. VOGEL - Análise química quantitativa. Rio de Janeiro, Editora LCT S.A., 1989. 712 p.
- JEFFREY, J.J. & UREN, N.C. Copper and zinc species in the soil solution and the effects of soil pH. *Aust. J. Soil Res.*, 21:479-488, 1983.
- KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J., ed. *Heavy Metals in Soils*. New York, John Wiley & Sons Inc., 1990. p. 261-279.
- LANTMANN, A.F. & MEURER, E.J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para o milho. *R. Bras. Ci. Solo*, 6:131-135, 1982.

- LeCLAIRE, J.P.; CHANG, A.C.; LEVESQUE, C.S. & SPOSITO, G. Trace metal chemistry and arid-zone field soils amended with sewage-sludge: IV. Correlation between zinc uptake and soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 509-513, 1984.
- LEHMANN, R.G. & HARTER, R.D. Assessment of copper-soil bond strength desorption kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:768-772, 1984.
- LEVESQUE, M.P. & MATHUR, S.P. Soil tests for copper, iron, manganese, and zinc in histosols: 1. The influence of soil properties, iron, manganese, and zinc on the level and distribution of copper. *Soil Sci.*, 142:153-162, 1986.
- LIANG, J. & SCHOENAU, J.J. Speciation in metal contaminated soils as revealed by an ion exchange resin membrane fractionation procedure. *Comm. Soil Sci. Plant. Anal.*, 27:3013-3026, 1996.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428, 1978.
- MA, Y.B. & UREN, N.C. The fate and transformations of zinc added to soils. *Aust. J. Soil Res.*, 35:727-738, 1997.
- MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. The effect of pH on the forms of cadmium in four west Australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, 31:255-270, 1993.
- McBRIDE, M.B. & BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:866-870, 1979.
- McBRIDE, M.B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., Eds. *Minerals in soil environments*. Madison, SSSA, 1989. p. 35-84.
- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1994. 406 p.
- McKEAN, S.J. & WARREN, G.P. Determinations of phosphate desorption characteristics in soils using successive resin extractions. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 27:2397-2417, 1996.
- McLAREN, R.G. & BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:866-870, 1979.
- McLAREN, R.G. & CRAWFORD, D.V. Studies of soil copper. I. Fractionation of copper in soils. *J. Soil. Sci.*, 24:172-181, 1973a.

- McLAREN, R.G. & CRAWFORD, D.V. Studies of soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil. Sci.*, 24: 445-452, 1973b.
- McLAREN, R.G.; WILLIAMS, J.G. & SWIFT, R.S. Some observations on the adsorption and distribution behavior of copper with soil components. *J. Soil Sci.*, 34:325-331, 1983.
- McLAUGHLIN, M.J.; LANCASTER, P.A.; SALE, P.G.; UREN, N.C. & PEVERILL, K.I. Comparison of cation/anion exchange resin methods for multi-element testing of acidic soils. *Aust. J. Soil Res.*, 32:229-240, 1994.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15:1409-1416, 1984.
- MENEZES, A.A. Disponibilidade de zinco, para milho, pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA. Viçosa, UFV:MG, 1998. 147 p. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa.
- MESQUITA, M.E. Copper and zinc competitive adsorption in schistic and granitic acid soils. *Agrochimica*, 17: 235-244, 1998.
- MSAKY, J.J. & CALVET, R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Sci.*, 150:513-522, 1990.
- NARWAL, R.P. & SINGH, B.R. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in alumi shale soil. *Water, Air and Soil Poll.*, 103:405-421, 1998.
- NORVELL, W.A. Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., Eds. *Micronutrients in agriculture*, Madison, SSSA, 1991. p. 187-228.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Editora UFV, 1999. 399 p.
- OKAZAKI, M., TAKAMIDOH, K. & YAMANE, I. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crystallinities. *Soil Sc. Plant Nutr.*, 3:523-533, 1986.
- OLIVEIRA, M.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; VASCONCELOS, C.A. & ALVES, V.M. Relação entre o zinco “disponível”, por diferentes

- extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. R. Bras. Ci. Solo 23:827-836, 1999.
- PICKERING, W.F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. Crit. Rev. Anal. Chem., 12:233-266, 1981.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas: Instituto Agrônômico, 1983. 31 p. (Boletim, 81).
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C. & BRAGA, J.M. Mineralogia de latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. R. Bras. Ci. Solo, 11:1-23, 1987.
- RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I. & KAMINSKI, J. Depleção de fósforo inorgânico de diferentes frações provocada pela extração sucessiva com resina em diferentes solos e manejos. R. Bras. Ci. Solo, 24(2):345-354, 2000.
- SANDERS, J.R. The effects of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. J. Soil Sci. 33:679-689, 1982.
- SANDERS, J.R. The effects of pH on the total and free ionic concentrations of manganese, zinc and cobalt in soil solutions. J. Soil Sci. 34:315-323, 1983.
- SCHEIDEGGER, A. M. & SPARKS, D.L. A critical assesment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. Soil Sci., 161(12):813-831, 1996.
- SEARLE, P.L. The determination of phosphate-extractable sulphate in soil with an anion-exchange membrane. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 19(13):1477-1493, 1988.
- SHUMAN, L.M. & ANDERSON, O.E. Evaluation of six extractants for their ability to predict manganese concentrations in wheat and soybeans. Soil Sc. Soc. Am. Proc., 38:788-790, 1974.
- SHUMAN, L.M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 39:454-458, 1975.
- SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. Soil Sci., 140:11-22, 1985.
- SHUMAN, L.M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions. Soil Sci.Soc. Am. J., 50:1236-1240, 1986.

- SHUMAN, L. M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci.*, 146(3):192-198, 1988.
- SHUMAN, L.M. Chemical forms of micronutrients in soils. In: MORTVERDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., Eds. *Micronutrients in agriculture*, Madison, SSSA, 1991. p. 113-144.
- SILVIERA, D.J. & SOMMERS, L.E. Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 6:47-52, 1977.
- SIMS, J.L. & PATRICK, W.H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:258-262, 1978.
- SIMS, J.T. & JOHNSON, G.V. Micronutrients soil tests. In: MORTVERDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., Eds. *Micronutrients in agriculture*, Madison, SSSA, 1991. p. 427-472.
- SIMS, J.T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, iron and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 367-373, 1986.
- STEVENSON, F.J. & FITCH, A. Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In: HUNG, P.M., SCHNITZER, M. (Eds). *Interactions of soil minerals with natural organic and microbes*, Madison, SSSA, 1989. P. 29-58.
- STEVENSON, F.J. Micronutrients soil tests. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., eds. *Micronutrients in agriculture*, Madison, SSSA, 1991. p. 427-472.
- SWIFT, R.S. & McLAREN, R.G. Micronutrient sorption by soils and soil colloids. In: BOLT, G.H., ed. *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. Dordrecht, Kluwer Academic Publi., 1991, p. 257-292.
- TACK, F.M.G. & VERLOO, M.G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 59:225-238, 1993.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851, 1979.

- URE, A. M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. New York, John Wiley & Sons Inc., 1990. p. 40-80.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7).
- WU, J.; LAIRD, D.A. & THOMPSON, M.L. Sorption and desorption of copper on soil clay components. J. Environ. Qual., 28:334-338, 1999.
- XIANG, H.F.; TANG, H.A. & YING, Q.H. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. Geoderma, 66:121-135, 1995.
- YUAN, G. & LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc, and cadmium in response to simulated changes in soils properties. Comm. Soil Sci. Plant. Anal., 28:571-587, 1997.
- ZHU, B. & ALVA, A.K. The chemical forms of Zn and Cu extractable by Mehlich-1, Mehlich-3, and ammonium bicarbonate-DTPA extractions. Soil Sci., 156:251-258, 1993.