

RODINEI FACCO PEGORARO

**FLUXO DIFUSIVO DE MICRONUTRIENTES CATIÔNICOS EM RESPOSTA A  
ADIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS AO SOLO**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2003

RODINEI FACCO PEGORARO

**FLUXO DIFUSIVO DE MICRONUTRIENTES CATIÔNICOS EM RESPOSTA A  
ADIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS AO SOLO**

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

APROVADA: 04 de agosto de 2003

---

Prof. Eduardo de Sá Mendonça  
(Conselheiro)

---

Prof. Víctor Hugo Alvarez V.

---

Prof. Reinaldo Bertola Cantarutti

---

Prof. Paulo Roberto G. Pereira

---

Prof. Ivo Ribeiro da Silva  
(Orientador)

Aos meus pais, Valdir e Tereza

Aos meus irmãos, Tarciano e Ronaldo

A minha avó, Adelina....

....à quem dedico esta realização!

## AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, que me concedeu o privilégio desta oportunidade.

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

Ao Prof. Ivo Ribeiro da Silva, pela orientação, pelos ensinamentos e pela amizade construídos e transmitidos nos momentos bons e ruins deste percurso.

Aos conselheiros Roberto Ferreira de Novais e Eduardo de Sá Mendonça, pela colaboração e dedicação.

Ao Prof. Nairam Felix de Barros, pela concessão do Laboratório de Solos Florestais para realização das análises químicas dos experimentos.

Aos laboratoristas Cardoso e Beto; às secretárias Luciana, Júnia e Sônia, pela colaboração e amizade.

Ao estagiário e colega Frederico, aos colegas de pesquisa Fabrício, Flancer, Jackson, Guilherme, Guilherme Jesus, Augusto, César, Michelle e Dalton, pelo auxílio e amizade.

Aos funcionários Carlinhos, Pedro Lelis, Ciro e Tião, pela prontidão e amizade nos seus serviços prestados.

Aos professores com os quais tive a oportunidade de cursar disciplinas, pelos conhecimentos transmitidos.

À toda a família, que mesmo distante, sempre esteve do meu lado, ajudando-me e dando-me força para continuar firme na caminhada do dia-dia.

Aos velhos e aos novos amigos, que nos churrascos afora, compartilharam com um pouco da minha e eu das suas vidas.

E a todos que, de alguma forma, tiveram contribuição na realização deste trabalho.

..... que Deus lhes recompense um dia pelos seus atos!

..... Meu muito obrigado!

## CONTEÚDO

	Página
<b>RESUMO</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	01
1. <i>BIBLIOGRAFIA</i> .....	03
<b>EXPERIMENTO 1</b>	
<b>EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DE BAIXO PESO MOLECULAR SOBRE O FLUXO DIFUSIVO DE MICRONUTRIENTES CATIÔNICOS NO SOLO</b> .....	04
1. <i>RESUMO</i> .....	04
2. <i>SUMMARY</i> .....	06
3. <i>INTRODUÇÃO</i> .....	07
4. <i>MATERIAL E MÉTODOS</i> .....	08
5. <i>RESULTADOS</i> .....	13
5.1. <i>Fluxo difusivo</i> .....	13
5.2. <i>Micronutrientes extraíveis com resinas aniônica e catiônica</i> .....	18
5.3. <i>Micronutrientes hidrossolúveis</i> .....	23
5.4. <i>Micronutrientes extraíveis por Mehlich 1</i> .....	25
5.5. <i>Relação entre fluxo difusivo e teores extraíveis do solo</i> .....	26
6. <i>DISCUSSÃO</i> .....	28
7. <i>CONCLUSÕES</i> .....	32
8. <i>BIBLIOGRAFIA</i> .....	33
<b>EXPERIMENTO 2</b>	
<b>EFEITO DA ADIÇÃO DE MATERIAIS VEGETAIS SOBRE O FLUXO DIFUSIVO DE MICRONUTRIENTES CATIÔNICOS NO SOLO</b> .....	36
1. <i>RESUMO</i> .....	36
2. <i>SUMMARY</i> .....	37
3. <i>INTRODUÇÃO</i> .....	38
4. <i>MATERIAL E MÉTODOS</i> .....	39
5. <i>RESULTADOS</i> .....	42
5.1. <i>Fluxo difusivo</i> .....	42
5.2. <i>Micronutrientes extraíveis com resinas aniônica e catiônica</i> .....	46
5.3. <i>Micronutrientes hidrossolúveis</i> .....	50

	<b>Página</b>
5.4. <i>Micronutrientes extraíveis por Mehlich 1</i> .....	52
5.5. <i>pH do solo</i> .....	54
5.6. <i>Relação entre fluxo difusivo e teores extraíveis do solo</i> .....	55
6. <i>DISCUSSÃO</i> .....	56
7. <i>CONCLUSÕES</i> .....	61
8. <i>BIBLIOGRAFIA</i> .....	62
<b>CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	<b>64</b>
<b>APÊNDICE</b> .....	<b>65</b>

## RESUMO

PEGORARO, Rodinei Facco, M.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2003. **Fluxo difusivo de micronutrientes catiônicos em resposta a adição de compostos orgânicos ao solo.** Orientador: Ivo Ribeiro da Silva. Conselheiros: Roberto Ferreira de Novais e Eduardo de Sá Mendonça.

A presença de ácidos orgânicos em solos vem sendo muito estudada quanto aos efeitos de complexação com os elementos catiônicos, mas pouco ainda se sabe sobre a sua capacidade em aumentar o transporte de Zn, Cu, Fe e Mn por fluxo difusivo até as raízes das plantas, que é fundamental para os solos de clima tropical que apresentam baixa concentração desses micronutrientes na solução do solo. Sendo assim, o presente estudo visou avaliar se a adição de alguns ácidos orgânicos comumente encontrados no solo/rizosfera e se a incorporação de materiais vegetais ao solo podem interferir no fluxo difusivo dos micronutrientes Zn, Cu, Mn e Fe. Para isto, foram montados dois experimentos com câmaras de difusão. No primeiro, adicionaram-se doses crescentes de ácido acético e cítrico (0, 250, 500, 1.000 e 2.000  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ) em dois solos com texturas distintas, um solo com textura argilosa (LVdf) e um com textura média (LVAd), previamente corrigidos com calagem e com 10  $\text{mg dm}^{-3}$  dos micronutrientes catiônicos. No segundo, adicionaram-se doses crescentes (0, 9, 18, 36  $\text{t ha}^{-1}$  base de matéria seca (MS)) de feijão guandu (*Cajanus cajan*) ou de milho (*Pennisetum americanum*) num solo com textura argilosa (LVdf), por diferentes períodos de incubação (0, 15, 25, 35, 45, 55 dias antes da montagem da câmara de difusão). O fluxo difusivo foi avaliado por meio da incubação de uma resina trocadora de ânions e uma trocadora de cátions durante 15 dias na câmara de difusão. A dessorção dos micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn e ácidos orgânicos adsorvidos às resinas foi realizada com HCl 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ . Determinaram-se os micronutrientes catiônicos por espectrofotometria de absorção atômica e os ácidos orgânicos por cromatografia de íons. Ao final dos experimentos foram coletadas amostras de solo para a determinação dos teores de Zn, Cu, Fe e Mn extraídos por Mehlich 1, extraíveis por resina iônica e água (fração hidrossolúvel). Os resultados indicaram um aumento do fluxo difusivo do Zn, do Cu, do Fe e do Mn com o aumento das doses de ácido orgânico e do Cu e do Fe com o aumento das doses de material vegetal. O aumento do tempo de incubação dos materiais vegetais no segundo experimento aumentou o fluxo difusivo do Zn e do Mn e

reduziu o do Cu. O fluxo difusivo do Zn e do Mn ocorreu principalmente para a resina catiônica e o do Cu e do Fe para a resina aniônica. O ácido cítrico foi mais eficiente que o ácido acético em manter maior fluxo difusivo de Zn, Cu e Fe, assim como o milheto em relação ao guandu. A extração dos micronutrientes hidrossolúveis, por Mehlich 1 e por resina de troca iônica, de maneira geral, não oferecem uma boa indicação do potencial de fluxo difusivo dos micronutrientes, especialmente na presença de ligantes orgânicos. Assim, a utilização de práticas de manejo que mantenha um maior aporte de materiais vegetais na superfície do solo pode contribuir para o aumento de compostos orgânicos de baixo peso molecular que favorece a formação de ligações com os micronutrientes catiônicos, podendo aumentar seu transporte para a superfície das raízes.



## ABSTRACT

PEGORARO, Rodinei Facco, M.S., Universidade Federal de Viçosa, August of 2003. **Diffusive flux of cationic micronutrients in response to addition of organic compounds to soil.** Adviser: Ivo Ribeiro da Silva. Committee members: Roberto Ferreira de Novais and Eduardo de Sá Mendonça.

The presence of organic acids in soils has been extensively studied regarding effects of complexation with cationic elements. However, their capacity to increase the transport of Zn, Cu, Fe and Mn by diffusive flux to the plant roots is not well known. However, this capacity is fundamental in tropical soils that have low concentration of these micronutrients in the soil solution. Thus, the current study aimed to evaluate the influence of the addition of some organic acids, which are usually found in soil/rhizosphere, and the incorporation of vegetal materials on the diffusive flux of Zn, Cu, Mn and Fe in the soil. Two experiments were carried out with diffusion chambers. In the first, increasing levels of acetic and citric acid (0, 250, 500, 1,000 and 2,000  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ) were added to two soils with distinct textures: a clayey Dark Red Latossol (LVdf, Oxisol) and a loamy Red Yellow Latossol (LVAd, Oxisol). These two soils were previously limed and received 10  $\text{mg dm}^{-3}$  of the cationic micronutrients. In the second experiment, increasing doses (0, 9, 18, 36  $\text{t ha}^{-1}$ , dry matter basis) of guandu bean (*Cajanus cajan*) or millet (*Pennisetum americanum*) were incubated with the clayey soil (LVdf) for different periods (0, 15, 25, 35, 45 and 55 days before the assemble of the diffusion chamber). The diffusive flux was evaluated through the incubation of an anion exchange resin membrane and a cation exchange resin membrane for 15 days in the diffusion chamber. The desorption of the micronutrients Zn, Cu, Fe, Mn and organic acids absorbed from the resin membranes was performed with HCl 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ . In the extracts, cationic micronutrients were determined by atomic absorption spectroscopy and the organic acids by ion chromatography. At the end of the experiments, soil samples were collected to determine Zn, Cu, Fe and Mn extracted with Mehlich 1, ionic resins and water (hydrosoluble fraction). The obtained results indicated an increase of the diffusive flux of Zn, Cu, Fe and Mn with the increase in the levels of organic acids. Furthermore, the results indicated an increase of the diffusive flux of Cu and Fe with the increase in the level of vegetal material. Increasing the incubation time of the vegetal materials resulted in greater diffusive flux of Zn and Mn and reduced the diffusive flux of Cu. The

diffusive flux of Zn and Mn occurred mainly to the cationic resin, while diffusion of Cu and Fe were mainly to the anionic resin. The citric acid was more efficient than the acetic acid in maintaining a greater diffusive flow of Zn, Cu and Fe, as well as millet in comparison to guandu. The extraction of micronutrients with water, Mehlich 1 and ion exchange resin, in general, does not offer a good indication of the potential diffusive flow of micronutrients, specially in the presence of organic ligands. Thus, use of management practices that keep a large amount of vegetal materials on the soil surface can contribute to increase the low molecular weight organic compounds, facilitating the formation of bonds with the cationic micronutrients and increasing their transport to the root surface.

## INTRODUÇÃO GERAL

O cerrado brasileiro ocupa 25 % do território nacional, com 21 milhões de km<sup>2</sup> (Pereira et al., 1997). Grande parte desses solos caracteriza-se por apresentar intemperismo elevado e baixa disponibilidade de micronutrientes. Estima-se que, aproximadamente, 95 e 70 % desses solos apresentam teores de Zn e Cu abaixo do nível crítico de 1 mg dm<sup>-3</sup> pelo extrator Mehlich 1. Para Mn, 37,3 % dos solos apresentam teores abaixo do nível crítico de 5,0 mg dm<sup>-3</sup>. Por outro lado, o Fe apresenta teor considerado suficiente para o crescimento e desenvolvimento das principais culturas (Lopes, 1984). A expansão de áreas agrícolas no País e o aumento da produtividade decorrente do uso de técnicas mais avançadas, como a utilização de maiores doses de calcário, têm contribuído para o aumento da ocorrência de deficiência de micronutrientes para as plantas, acarretando queda no rendimento das culturas (Marques et al., 2002).

Na solução do solo são encontrados ácidos orgânicos mono, di e tricarbônicos de baixa massa molecular (Ströbel, 2001). Os ânions orgânicos como o citrato, acetato e malato podem ser provenientes de exudados radiculares e da decomposição do tecido vegetal pela ação de microrganismos do solo. Esses apresentam capacidade de formar ligações com a fase sólida do solo e complexar micronutrientes na solução do solo, sendo, em geral, maior nos compostos com maior número de grupamentos carboxílicos. Esses efeitos podem aumentar seu transporte no solo e contribuir para sua maior disponibilidade para as plantas. Jones & Brassington (1998) relatam que a adsorção de ácidos orgânicos pelo solo depende da concentração e do tipo de ânion, na seguinte ordem decrescente de energia de ligação: oxalato>citrato>malato>>acetato.

A formação de complexos organo-metálicos na rizosfera pode incrementar a concentração de Zn, Fe e Mn na solução do solo de duas a dez vezes (Jones, 1998). Isso é de grande importância, principalmente em solos de ambientes tropicais, como nos Latossolos, onde é muito comum a ocorrência de deficiência de micronutrientes em plantas.

A adição de compostos orgânicos ao solo tem como um de seus efeitos a alteração do pH do meio (Myazawa et al., 1993). Devido à presença de radicais carboxílicos e fenólicos, que na maioria dos casos contribuem para aumentar a carga líquida negativa superficial do solo e, com isso, aumentar a capacidade do

solo em reter cátions numa forma disponível para as plantas (Peixoto, 2000). Em sistemas de cultivo conservacionistas, como o plantio direto, devido à maior deposição de resíduos das culturas na camada superficial do solo, pode-se observar a maior capacidade do solo em adsorver cátions.

A complexação dos micronutrientes por ácidos orgânicos de baixo peso molecular e por substâncias húmicas reduz a adsorção de micronutrientes catiônicos por óxidos de Fe e Al (Almås et al., 1999; van Hees et al., 2003). Também, a dissolução de alguns minerais pelos compostos orgânicos pode aumentar o teor de alguns nutrientes como Fe e Mn na solução do solo (Hue et al., 2001).

Nesse contexto, a adoção de práticas culturais que beneficiem o aporte contínuo de resíduos orgânicos e, como consequência, o fluxo difusivo dos micronutrientes catiônicos no solo tornam-se de fundamental importância para o estabelecimento de uma agricultura sustentável.

Essa capacidade de formar ligações organo-metálicas e serem transportados por difusão pode ser avaliada por meio de técnicas que simulem a absorção de nutrientes pela planta. Isso é possível pela utilização de resinas de troca iônica em contato com o solo (Oliveira et al., 2000). Todavia, estudos desse tipo com solos tropicais, são ainda, bastante limitados.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de alguns ácidos orgânicos e de alguns materiais vegetais no fluxo difusivo do Zn, Cu, Mn e Fe no solo.

## 1. BIBLIOGRAFIA

- ALMÁS, Á. SINGH, B.R. & SALBU, B. Mobility of cadmium-109 and zinc-65 in soil influenced by equilibration time, temperature, and organic matter. *J. Environ. Qual.* 28:1742-1750, 1999.
- BARBER, S. A. Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach. 2 ed. New York, John Wiley and Sons, 1995. 414p.
- HUE, N.V.; VEGA, S. & SILVA, J.A. Manganese toxicity in a Hawaiian Oxisol affected by soil pH and organic amendments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:153-160, 2001.
- JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere – A critical review. *Plant Soil*, 205:25-44, 1998.
- JONES, D.L. & BRASSINGTON, D.S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *Europ. J. Soil Sci.*, 49:447-455, 1998.
- LOPES, A.S. Solos sob “cerrado”: Características, propriedades e manejo. Piracicaba, Instituto da Potassa e do Fosfato, Instituto Internacional da Potassa, 1984. 162p.
- MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N. & SCHULZE, D.G. Trace elements in cerrado soils. In: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V. & COSTA, L.M. eds. Tópicos em ciência do solo, Viçosa, v.2. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2002. p.103-142.
- MIYAZAWA, M; PAVAN & CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 17:411-416, 1993.
- OLIVEIRA, F.H.; NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. & NEVES, J.C. Aluminum diffusion in Oxisols as influenced by soil water matric potential, pH, lime, gypsum, potassium chloride, and calcium phosphate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31:2523-2533, 2000.
- PEIXOTO, R.T.G. Conseqüências do uso e manejo do solo no teor de matéria orgânica e na capacidade de troca iônica. In: 1º SIMPÓSIO SOBRE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS NO SISTEMA PLANTIO DIRETO. Ponta Grossa-PR, 2000. p.26-54.
- PEREIRA, G.; AGUIAR, L.L.; MOREIRA, L. & BEZERRA, H.S. Área e população do cerrado. *Pesq. Agrop. Bras.*, 32:759-763, 1997.
- STROBEL, B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - A review. *Geoderma*, 99:169-198, 2001.
- van HEES, P.A.W.; VINOGRADOFF, A.C.; EDWARDS, A.C.; GODBOLD, D.L. & JONES, D.L. Low molecular weight organic acid adsorption in forest soils: Effects on soil solution concentrations and biodegradation rates. *Soil Biol. Bioch.*, 35:1015-1026, 2003.

## EXPERIMENTO 1

### EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS DE BAIXO PESO MOLECULAR SOBRE O FLUXO DIFUSIVO DE MICRONUTRIENTES CATIÔNICOS NO SOLO

#### 1. RESUMO

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular com um ou mais grupamentos carboxílicos podem, no solo, ser originários da lixiviação de plantas, decomposição do "litter", exudação radicular e atividade microbiana. A sua presença no solo pode favorecer a formação de complexos organo-metálicos e ajudar no transporte de Zn, Cu, Fe e Mn para a raiz da planta. Solos brasileiros, principalmente os do cerrado, apresentam elevado grau de intemperização resultando em uma baixa concentração dos micronutrientes catiônicos na solução do solo. Nessa situação, o principal mecanismo de transporte desses micronutrientes é a difusão. O presente estudo visou simular se a liberação de alguns compostos orgânicos no solo/rizosfera pode interferir no fluxo difusivo dos micronutrientes Zn, Cu, Mn e Fe. Para isso, foi adicionado em dois Latossolos, um com textura argilosa (LVdf) e outro com textura média (LVAd), dois ácidos orgânicos, o ácido acético e o ácido cítrico, nas doses 0; 250; 500; 1.000 e 2.000  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ . Para a avaliação do fluxo difusivo utilizou-se uma resina de troca aniônica e uma de troca catiônica na forma de membrana, incubadas junto ao solo, em câmaras de difusão, durante quinze dias. A dessorção de Zn, Cu, Fe e Mn e dos ácidos orgânicos foi realizada com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Ao final do experimento coletaram-se amostras de solo para a determinação dos teores de Zn, Cu, Fe e Mn extraídos por Mehlich 1, extraíveis por resina iônica e fração hidrossolúvel. Os resultados obtidos demonstraram que houve aumento do fluxo difusivo dos micronutrientes catiônicos com o incremento das doses de ácido orgânico. O fluxo difusivo do Zn e o do Mn ocorreu principalmente para a resina catiônica, já o do Cu e do Fe ocorreu principalmente para a resina aniônica, mostrando que os efeitos de dissolução e complexação dos micronutrientes adsorvidos à fase sólida ou na solução do solo, mais a formação de ligações entre o solo e os ácidos orgânicos adicionados podem ter contribuído para a obtenção desses resultados. O ácido cítrico foi mais eficiente que o ácido acético em

manter maior fluxo difusivo de Zn, Cu e Fe. A extração dos micronutrientes hidrossolúveis, com resina de troca iônica e Mehlich 1, de maneira geral, não oferece uma boa indicação do potencial de fluxo difusivo dos micronutrientes, especialmente na presença de ligantes orgânicos.

## **2. SUMMARY**

### **EXPERIMENT 1**

#### **EFFECT OF LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS ADDITION ON THE DIFFUSIVE FLUX OF CATIONIC MICRONUTRIENTS IN THE SOIL**

Low molecular weight organic acids with one or more carboxylic groups in the soil can be originated from leaching of plants, "litter" decomposition, plant roots exudation and microbial activity. Their presence in the soil may favor the formation of organo-metallic complexes and improve Zn, Cu, Fe and Mn transport to the plant root. Brazilian soils, mainly those of the cerrado, are highly weathered, resulting in a low concentration of cationic micronutrients in the soil solution. In this situation, the main mechanism of transport of these micronutrients is diffusion. The current study aimed to simulate if the release of some organic compounds in the soil/rhizosphere can interfere in the diffusive flux of the micronutrients Zn, Cu, Mn and Fe. In order to accomplish that, two organic acids were added to two soils: a clayey (LVdf, Oxisol) and a loamy (LVAd, Oxisol) Latossol. The organic acids used were acetic and citric acid, in the doses of 0; 250; 500; 1,000 and 2,000  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ . To evaluate the diffusive flux it was employed an anion and a cation exchange resin membranes, both incubated with the soil in diffusion chambers for fifteen days. The desorption of Zn, Cu, Fe, Mn and organic acids was performed with HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. At the end of the experiment soil samples were collected to determine the concentration of Zn, Cu, Fe and Mn extractable by Mehlich 1, ionic resin and water. The results demonstrated that the cationic micronutrients diffusive flow increased with the increment of organic acids dose. The diffusive flux of Zn and Mn occurred mostly to the cationic resin whereas the diffusive flux of Cu and Fe occurred mostly to the anionic resin. This shows that the effects of dissolution and complexation of micronutrients adsorbed to the solid phase or in the soil solution, besides the bounding between the soil and the added organic acids could have contributed to the obtained results. Citric acid was more efficient than acetic acid in maintaining a larger diffusive flux of Zn, Cu and Fe. In general, the extraction of micronutrients with water, ion exchange resins and Mehlich 1 does not offer a good indication of the micronutrients diffusive flow potential, specially in the presence of organic ligands.



### 3. INTRODUÇÃO

Ácidos orgânicos são compostos de baixo peso molecular que fazem parte de todos os organismos e são caracterizados por possuírem um ou mais grupamentos carboxílicos. Dependendo das propriedades de dissociação e número destes grupamentos carboxílicos, os ácidos orgânicos apresentam carga líquida negativa, permitindo a complexação de cátions na solução e, por conseguinte, favorecem o deslocamento de ânions da matriz do solo (Jones, 1998).

Alguns estudos demonstram a capacidade dos ácidos orgânicos em complexar  $Al^{3+}$  e diminuir sua toxidez para as plantas (Jones et al, 1996; Silva et al, 2001; Heynes & Mokolobate, 2001) e em aumentar a mobilidade de Ca no perfil do solo (Franchini et al., 2001). No solo, os ácidos orgânicos podem ser originários da lavagem das plantas, decomposição do "litter", esudação radicular e microbiana (Lundström, 2000).

Esses compostos são capazes de complexar micronutrientes metálicos formando um importante componente da reserva lábil destes elementos no solo. Complexos organo-metálicos constituem, freqüentemente, a principal forma de micronutrientes na solução do solo e ajudam no seu transporte para as raízes (Duxbury, 1989, Jones & Darrah, 1994). Além da complexação de micronutrientes por ácidos orgânicos, considera-se importante o efeito de dissolução dos óxidos de Fe e Mn, proporcionando aumento da concentração desses micronutrientes na solução do solo (Hue et al., 2001).

Esses efeitos positivos são maximizados quando os compostos orgânicos são liberados pelas plantas na região da rizosfera. A complexação de metais na rizosfera é atribuída à liberação de ácidos orgânicos como citrato e malato, e fitosideróforos. Em algumas espécies como tremoço, alfafa e colza, esses ácidos atuam por meio de um aumento da dissolução de metais da fase sólida do solo e subsequente aumento na mobilidade dos nutrientes próximos à raiz (Hinsinger, 1998). Ácidos orgânicos também podem ligar-se aos sítios de troca dos argilominerais do solo e alterar suas características adsorptivas, podendo diminuir a adsorção direta entre o micronutriente e o solo e, com isso, manter maior concentração de micronutrientes lábeis para as plantas (van Hees et al., 2003), principalmente em solos de clima tropical.

Em relação à maioria dos solos brasileiros, o seu elevado intemperismo e sua natureza predominantemente oxídica, principalmente dos solos do cerrado, resultam em alta capacidade de adsorver os micronutrientes catiônicos, presentes em baixa concentração na solução do solo. Nessa situação, o principal mecanismo de movimentação dos nutrientes no solo é a difusão (Barber, 1995). Portanto, a presença de compostos orgânicos de baixo peso molecular pode desempenhar função fundamental nessa fase.

As plantas, de modo geral, em condições adversas de disponibilidade dos nutrientes apresentam capacidade de liberar ácidos orgânicos via esudatos radiculares e formar um ambiente modificado na rizosfera onde alterações no pH e aumento da dissolução e complexação dos nutrientes, favorecem o aumento do fluxo difusivo desses até a superfície radicular (Marschner, 1995). Por serem estas variações muito específicas para cada nutriente e espécie de planta, é difícil adotar técnicas analíticas de rotina que possam contemplar essa interface solo/raíz (rizosfera) da planta. No entanto, o entendimento das reações dos micronutrientes com os compostos orgânicos, em particular, ácidos orgânicos, é essencial para se adequar o manejo nutricional das plantas nos diversos ambientes de cultivo.

A utilização da resina iônica incubada no solo incubado como simuladora da raiz parece ser uma alternativa teórica para trabalhos de pesquisa, por apresentar capacidade em adsorver o nutriente lábil (livre na solução do solo e trocável com a fase sólida do solo) e, entre esses, formas organo-metálicas oriundas de complexação por compostos orgânicos presentes em esudatos radiculares, da lixiviação de algum resíduo vegetal adicionado ou da própria mineralização desses por microrganismos.

O presente estudo visou verificar se a adição de ácidos orgânicos comumente encontrados no solo/rizosfera pode interferir no fluxo difusivo de Zn, Cu, Mn e Fe.

#### **4. MATERIAL E MÉTODOS**

O experimento constou de um fatorial 2 x 2 x 5, correspondendo, respectivamente, a dois solos, dois ácidos orgânicos alifáticos (ácidos acético e

cítrico) aplicados em cinco doses (0, 250, 500, 1.000 e 2.000  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ). Foram utilizadas quatro repetições, arranjadas inteiramente ao acaso.

Utilizaram-se amostras de dois solos: um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) de textura argilosa, do município de São Sebastião, MG e um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), textura média, do município de Três Marias, MG. Optou-se por esses solos devido às distintas características texturais e teor dos micronutrientes catiônicos extraíveis por Mehlich 1.

Os solos foram coletados a uma profundidade de 0 a 20 cm, secos ao ar, destorroados, passados em peneira de malha de 2 mm, e homogeneizados. Retiraram-se sub-amostras para a caracterização química e física (Quadro 1).

QUADRO 1. Características físicas e químicas de amostra do Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e do Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd)

Características	LVdf	LVAd
Umidade ( $\text{kg kg}^{-1}$ ) <sup>1</sup>	0,223	0,137
Areia Grossa (%) <sup>1</sup>	6	40
Areia Fina (%) <sup>1</sup>	24	22
Argila (%) <sup>1</sup>	47	35
Silte (%) <sup>1</sup>	23	3
Densidade TFSA ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,26	1,30
pH <sup>2</sup>	5,06	4,72
P ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) <sup>3</sup>	0,9	1,3
K ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) <sup>3</sup>	20,7	25
Ca <sup>2+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>4</sup>	0,58	0,17
Mg <sup>2+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>4</sup>	0,24	0,00
Al <sup>3+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>4</sup>	0,3	1,3
H + Al ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>5</sup>	4,7	4,2
SB ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>6</sup>	0,87	0,23
t ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>7</sup>	1,17	1,53
T ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) <sup>8</sup>	5,57	4,43
V (%) <sup>9</sup>	15,6	5,19
m (%) <sup>10</sup>	25,6	85,0
C O ( $\text{dag kg}^{-1}$ ) <sup>11</sup>	1,49	0,98
P-rem ( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>12</sup>	4,2	20,2
Zn ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) <sup>3</sup>	16,59	17,82
Fe ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) <sup>3</sup>	54,33	84,10
Mn ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) <sup>3</sup>	55,23	8,17
Cu ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) <sup>3</sup>	10,42	7,31

<sup>1</sup> -30 kPa, Embrapa (1997); <sup>2</sup> pH em água – relação 1:2,5; <sup>3</sup> Extrator Mehlich 1; <sup>4</sup> Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; <sup>5</sup> Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH=7,0; <sup>6</sup> Soma de Bases; <sup>7</sup> Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; <sup>8</sup> Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0; <sup>9</sup> Índice de Saturação por bases; <sup>10</sup> Índice de Saturação de Alumínio; <sup>11</sup> Walkley-Black; <sup>12</sup> Fósforo Remanescente (Alvarez V. et al., 2000).

Os solos receberam carbonatos de cálcio e de magnésio (relação 4:1), em quantidade suficiente para tratar de elevar a saturação por bases a 60 %. Em seguida, a umidade dos solos foi ajustada para a capacidade de campo (potencial = -30 kPa), sendo essa determinada pela curva de retenção de umidade (Embrapa, 1997). Após 15 d de incubação em sacos de polietileno, vedados para não ocorrer a perda de água, foi efetuada a secagem do solo e coleta das amostras para realização da análise química. Posteriormente, o solo recebeu Zn, Cu, Mn e Fe nas doses de 10 mg dm<sup>-3</sup>, utilizando-se solução contendo sais de sulfato. Os outros nutrientes foram aplicados conforme sugerido por Novais et al. (1991). A umidade do solo foi novamente elevada à capacidade de campo, e os solos incubados por mais 15 dias em sacos de polietileno. Durante todos os períodos de incubação preliminares a montagem do experimento os sacos de polietileno foram periodicamente abertos (a cada dois dias) e os solos revolvidos para que as reações químicas não ocorressem em condições anaeróbias

Após esse período de incubação, os solos foram novamente secos ao ar, passados em peneira de 2 mm e incubados em câmaras de difusão com doses crescentes de ácidos acético e cítrico. Os ácidos orgânicos foram aplicados via solução aquosa e incorporados no volume total de solo, nas doses de 0, 250, 500, 1.000 e 2.000 µmol dm<sup>-3</sup> de solo, após o pH das soluções terem sido ajustados com NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>) para valores equivalentes àqueles dos solos (pH ± 6,2).

#### *Avaliação do fluxo difusivo*

As câmaras de difusão foram construídas com tubos de PVC com 10 cm de diâmetro e 5 cm de altura, vedadas na parte inferior com uma placa de isopor, com um volume de 0,393 dm<sup>3</sup> de solo (Figura 1.1).

Para a montagem da câmara foi adicionado metade do solo e, em seguida, foram acomodadas as lâminas de resina aniônica e catiônica cortadas em tamanho de 2,5 x 4 cm, com capacidade de adsorção nas duas faces, correspondendo, assim, a uma área total de 20 cm<sup>2</sup>, e sobre estas, o restante do solo. A utilização da resina trocadora de cátions tipo ácido forte CR 61 CZR (Ionics Inc., E.U.A) e da resina trocadora de ânions tipo base forte 204U2ARA (Ionics Inc., E.U.A) avaliam o fluxo difusivo do Zn, Fe, Cu e Mn, pois essas servem de dreno para os micronutrientes da solução do solo gerando um

gradiente de concentração e, portanto, simulando a presença de uma raiz para onde podem ser transportadas e adsorvidas formas inorgânicas e complexos organo-metálicos.

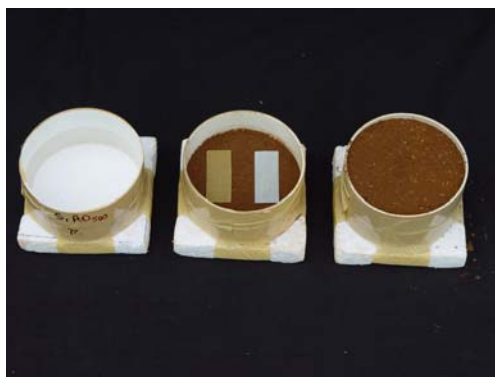


Figura 1.1. Disposição das lâminas de resinas de troca catiônica e aniônica na câmara de difusão.

Durante o período experimental, as amostras de solo foram mantidas com umidade correspondendo à capacidade de campo (-30 kPa), por meio do envolvimento de toda a coluna com filme de PVC. As câmaras foram mantidas em laboratório com temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Após 15 d de incubação, as lâminas de cada câmara foram retiradas, lavadas com água deionizada para retirar as partículas maiores de solo e agitadas em frascos plásticos durante 30 min com água ultrapura (milli-Q) para retirada de possíveis partículas de solo mais difíceis de serem removidas por água corrente e, então, colocadas em solução de dessorção ( $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) onde ficaram em agitação por 1,5 h (Raij & Quaggio, 1983). Os teores de Cu, Fe, Zn e Mn dessorvidos foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Os ácidos orgânicos dessorvidos das resinas foram determinados por cromatografia de íons, utilizando-se um detector eletroquímico, após ter sido feita a remoção do excesso de cloreto com cartucho On Guard Ag (Dionex, Sunnyvale, Califórnia) (Silva et al., 2001).

#### *Extração do Zn, Cu, Fe e Mn por resina iônica*

Após o término da avaliação do fluxo difusivo, coletaram-se amostras de solo das câmaras de difusão que foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de malha (TFSA). Para a extração dos micronutrientes com a resina aniônica e catiônica coletou-se  $2,5 \text{ cm}^3$  de TFSA em erlenmeyer de 125 mL, adicionaram

25 mL de água deionizada (relação solo:solução de 1:10) e as resinas aniônica e catiônica, permanecendo em agitação constante durante um período de 16 h, sendo utilizadas resinas em forma de lâmina, anteriormente descritas na avaliação do fluxo difusivo. Após esse período, realizou-se a lavagem das resinas em água deionizada e a dessorção com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em frascos de plástico agitados a 150 rpm, durante 1,5 h. Ao final realizou-se a determinação de Zn, Fe, Cu e Mn nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica.

#### *Extração do Zn, Cu, Fe e Mn hidrossolúveis*

Após a avaliação do fluxo difusivo, pesou-se uma massa de solo úmido equivalente a 5 cm<sup>3</sup>. As amostras foram colocadas em erlenmeyer de 125 mL, foram adicionados 15 mL de água deionizada e, agitou-se durante 15 min a uma velocidade de 150 rpm. Posteriormente, por meio de centrifugação (35 g) e filtragem lenta (membrana de 0,45 µm) foi coletado o filtrado para a determinação do teor de Zn, Cu, Fe e Mn por espectrofotometria de absorção atômica.

#### *Extração do Zn, Cu, Fe e Mn por Mehlich 1.*

Para extração de Zn, Cu, Fe e Mn utilizou-se solução extratora de HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup> (relação solo:solução 1:10), agitando-se durante 5 min a uma velocidade de 150 rpm (Galvão & Souza, 1985) e deixando-se a solução extratora em contato com o solo em repouso por 16 h. No sobrenadante, determinou-se os micronutrientes por espectrofotometria de absorção atômica.

#### *Análise estatística*

Os resultados foram submetidos à análise de variância, utilizando o programa estatístico SAEG (Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas). Para os fatores quantitativos foi realizada análise de regressão e, quando pertinente, correlação linear simples.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Fluxo difusivo

O fluxo difusivo de Cu, Fe e Mn para a resina aniônica (RA) foi influenciado significativamente pelos ácidos orgânicos aplicados aos solos ( $p < 0,001$ ;  $p < 0,001$  e  $p < 0,05$ , respectivamente) e Zn e Mn para a resina catiônica (RC) ( $p < 0,001$  e  $p < 0,1$ ). Houve maior efeito do ácido cítrico em favorecer o fluxo difusivo do Cu e Fe ( $p < 0,001$ ) para a resina aniônica em relação ao ácido acético (Figuras 1.2 e 1.3) e uma mesma tendência para o fluxo difusivo do Zn (Figura 1.2) para a resina catiônica.

Em termos gerais, verificou-se que, predominantemente, o Zn e o Mn foram transportados por fluxo difusivo nos dois solos sob formas catiônicas ou sob complexos orgânicos com carga líquida positiva: o Zn com 100 % do total do transportado e o Mn com 96 % do total nos dois solos. Já o transporte do Cu e do Fe ocorreu principalmente na forma de complexos com carga líquida negativa: o Cu com 81,8 % do total do transportado no solo argiloso e com 78,8 % no solo de textura média e, o Fe com 72 % do total transportado nos dois solos (Quadro 2).

Os solos apresentaram diferenças no transporte de Zn, Cu e Mn. Para ambos os ácidos orgânicos, o Zn teve maior fluxo no solo textura média (LVAd) para a resina catiônica (Quadro 2). Já o Cu, para a resina aniônica, obteve-se maior fluxo no solo argiloso, assim como, para Mn em ambas as resinas. Para o fluxo difusivo de Fe não se obteve diferença significativa ( $p > 0,1$ ) entre os dois solos tanto para a RA quanto para a RC e Cu para a RC.

Quadro 2. Fluxo difusivo (média dos dois ácidos orgânicos) de Zn, Cu, Fe e Mn para o solo de textura argilosa (LVdf) e para o solo de textura média (LVAd)

Solo	Zn		Cu		Fe		Mn	
	FDRA <sup>1</sup>	FDRC <sup>2</sup>	FDRA <sup>1</sup>	FDRC <sup>2</sup>	FDRA <sup>1</sup>	FDRC <sup>2</sup>	FDRA <sup>1</sup>	FDRC <sup>2</sup>
	----- $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ -----							
LVdf	ND	0,163	2,100	0,467	11,643	4,553	2,133	53,443
LVAd	ND	1,587	1,900	0,510	11,563	4,497	1,727	36,647
Média	ND	0,875	2,000	0,489	11,603	4,525	1,930	45,045

<sup>1</sup> fluxo difusivo para resina aniônica; <sup>2</sup> fluxo difusivo para resina catiônica; ND: abaixo do limite de detecção.

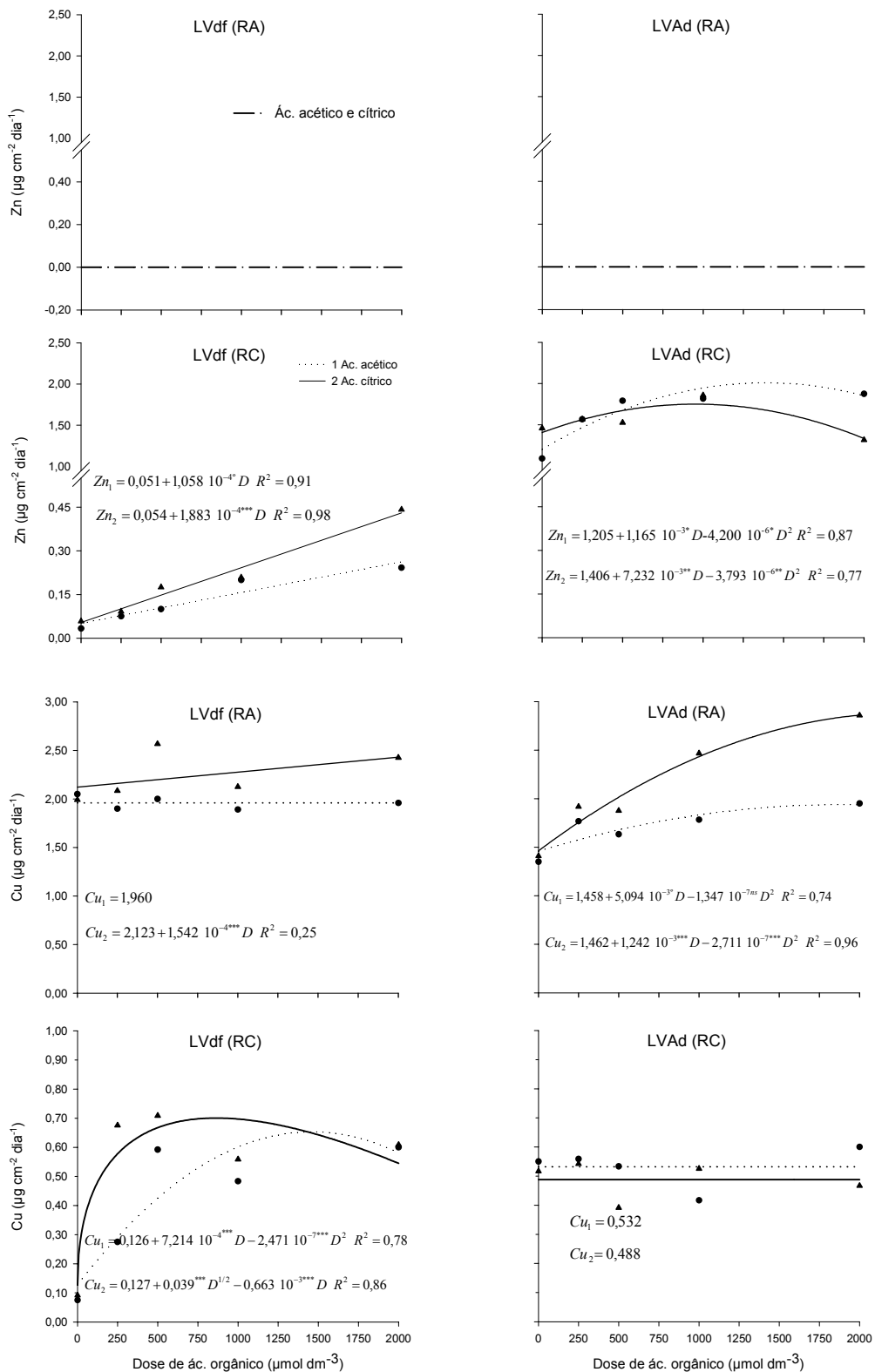


Figura 1.2. Fluxo difusivo de Zn e Cu para as resinas aniônica (RA) e catiônica (RC) sob influência de doses crescentes dos ácidos acético e cítrico no solo argiloso (LVdf) e textura média (LVAd).



Entre os micronutrientes estudados, o Mn foi o que apresentou o maior fluxo difusivo para a resina catiônica (Figura 1.3). As doses de ácido orgânico proporcionaram aumentos no fluxo difusivo de Mn no solo argiloso para ambas as resinas. Já no solo textura média observou-se um comportamento quadrático para a resina catiônica e linear com resposta crescente para a resina aniônica somente para o ácido acético. Os resultados obtidos demonstram uma maior eficiência do ácido cítrico em aumentar o fluxo difusivo de Mn para ambas as resinas no solo argiloso, com um efeito quadrático.

Dos ácidos orgânicos adicionados ao solo (Figura 1.4), verificou-se apenas a presença de ácido cítrico na resina aniônica nas maiores doses aplicadas (1.000 e 2.000  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ) para o solo com textura média e, também, de outros ligantes como o fosfato e o sulfato. A maior superfície de adsorção do solo argiloso e a maior facilidade de decomposição do ácido acético são as possíveis causas responsáveis para tal comportamento. Para a resina catiônica, verificou-se apenas a presença de sulfato na dose zero de ácido orgânico.

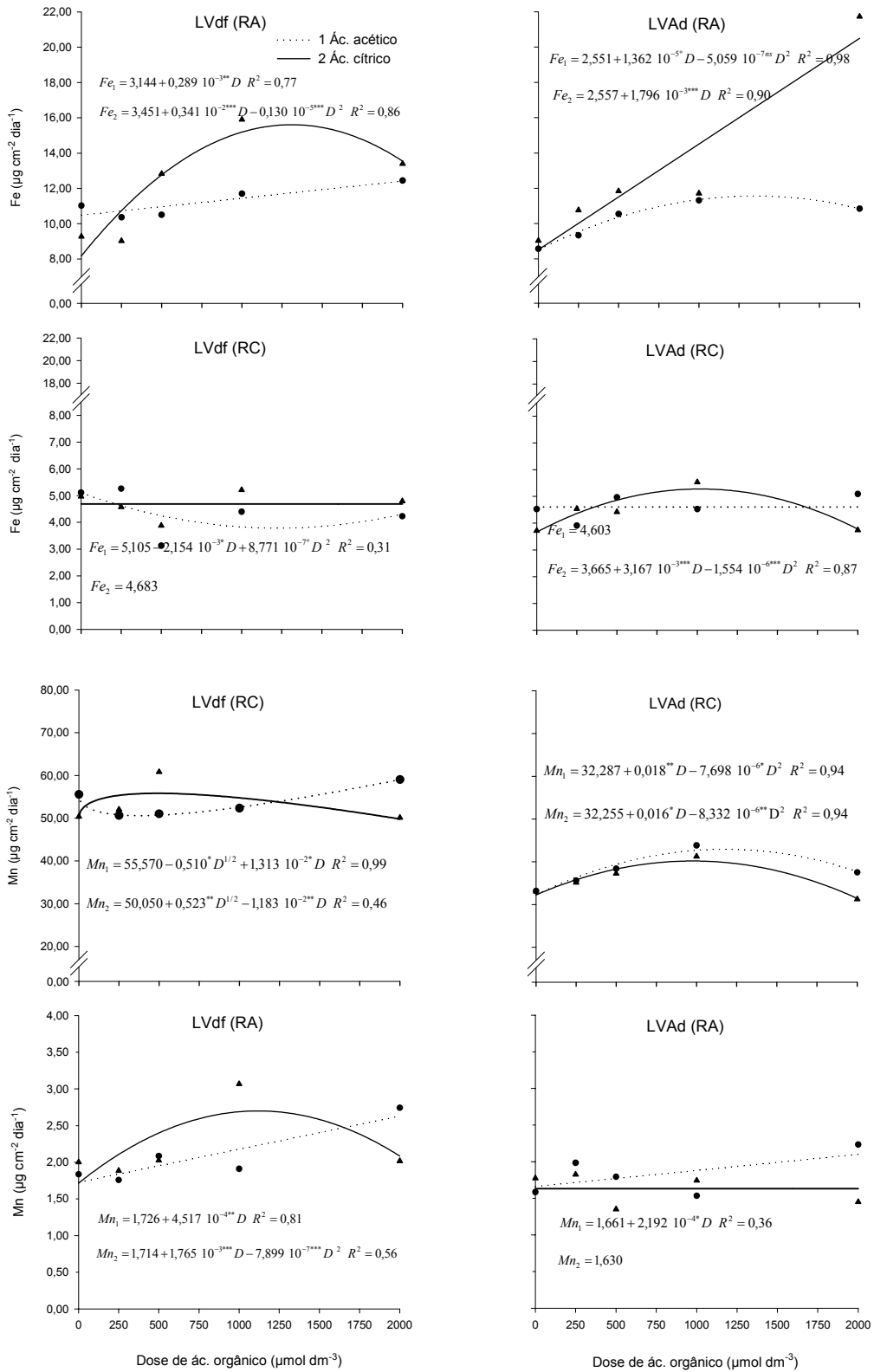


Figura 1.3. Fluxo difusivo de Fe e Mn para as resinas aniônica (RA) e catiônica (RC) sob influência de doses crescentes dos ácidos acético e cítrico para o solo argiloso (LVdf) e para o de textura média (LVAd).

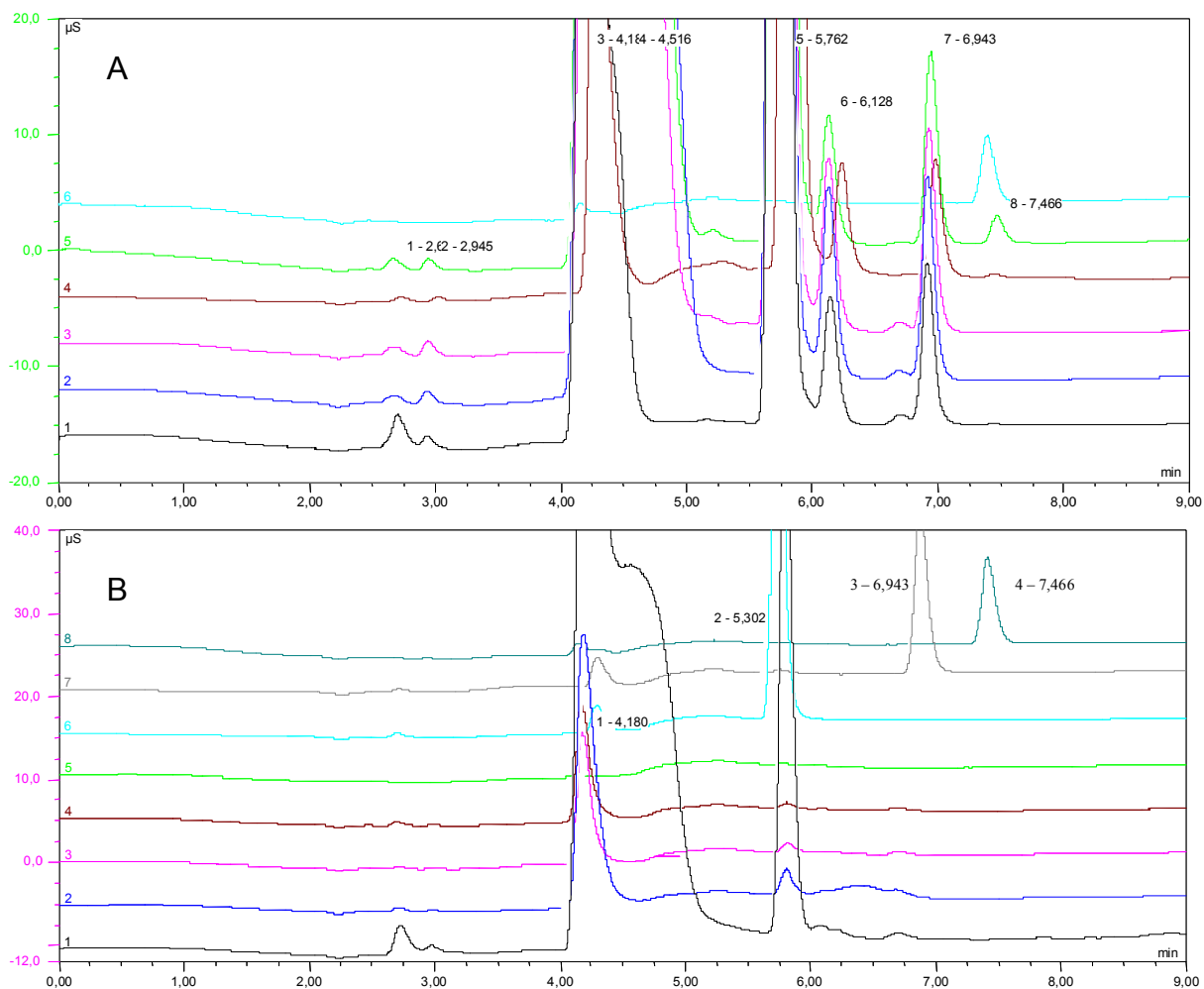


Figura 1.4. Cromatogramas indicando a presença de citrato, em extrato da resina aniônica (A, linha 5, pico nº 8) e sua ausência na resina catiônica (B, linha 5) para o solo de textura média. **A** e **B** - linhas 1, 2, 3, 4 e 5 correspondem à dose 0; 250; 500; 1.000 e 2.000  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  de ácido cítrico, respectivamente. **B** - Linhas 6 (pico nº 2), 7 (pico nº 3) e 8 (pico nº 4) correspondem ao padrão de sulfato, fosfato e citrato, respectivamente.

## 5.2. Micronutrientes extraíveis com resinas aniônica e catiônica

A aplicação de doses crescentes dos ácidos orgânicos proporcionou alterações significativas no teor dos micronutrientes catiônicos extraíveis pelas resinas iônicas nos solos estudados. No entanto, os efeitos foram bem menos pronunciados do que aqueles observados para o fluxo difusivo.

Os teores e as formas de Zn, Fe, Mn e Cu extraíveis por resina iônica foram significativamente afetados pelo tipo de solo ( $p < 0,05$ ). Ambas as resinas extraíram maiores quantidades de Zn no solo textura média do que no solo argiloso (Quadro 3). Por outro lado, maiores teores de Fe, Mn e Cu foram verificados no solo argiloso.

Quadro 3. Teores médios (média dos dois ácidos orgânicos) de Zn, Cu, Fe e Mn extraíveis pelas resinas de troca aniônica (ERA) e catiônica (ERC) para o solo de textura argilosa (LVdf) e textura média (LVAd).

Solo	Zn		Cu		Fe		Mn	
	ERA <sup>1</sup>	ERC <sup>2</sup>	ERA <sup>1</sup>	ERC <sup>2</sup>	ERA <sup>1</sup>	ERC <sup>2</sup>	ERA <sup>1</sup>	ERC <sup>2</sup>
LVdf	0,057	0,111	0,852	ND <sup>3</sup>	2,048	0,478	0,299	8,688
LVAd	0,093	0,255	0,346	ND	1,678	0,360	0,256	6,043
Média	0,075	0,183	0,599	ND	1,863	0,419	0,278	7,366

<sup>1</sup> Teores pela resina aniônica; <sup>2</sup> Teores pela resina catiônica; <sup>3</sup> Abaixo do limite de detecção.

A resina catiônica, da mesma forma que a aniônica, extraiu mais Zn quando na presença de doses crescentes de ácido cítrico no solo argiloso ( $p < 0,001$ ) e menor para o solo textura média ( $p < 0,01$ ). A adição de ácido acético apresentou alterações significativas no teor de Zn somente para o solo argiloso ( $p < 0,01$ ) (Figura 1.5), como mencionado anteriormente para o fluxo difusivo.

Não se observou diferença consistente para o teor de Fe extraível pela resina aniônica em resposta a adição dos ácidos orgânicos (Figura 1.5). A resina catiônica (Figuras 1.5) extraiu mais Fe na presença das maiores doses dos ácidos orgânicos para o solo argiloso ( $p < 0,001$ ) e uma redução do seu transporte no solo textura média ( $p < 0,001$ ) quando se adicionou ácido cítrico, e quadrático quando se adicionou ácido acético. Para o solo argiloso (Figura 1.5), o ácido cítrico proporcionou maior teor de Fe que o ácido acético. Para o solo textura média (Figura 1.5) ocorreu o contrário, ou seja, o teor de Fe nos tratamentos com o ácido acético foi maior que nos tratamentos com o ácido cítrico.

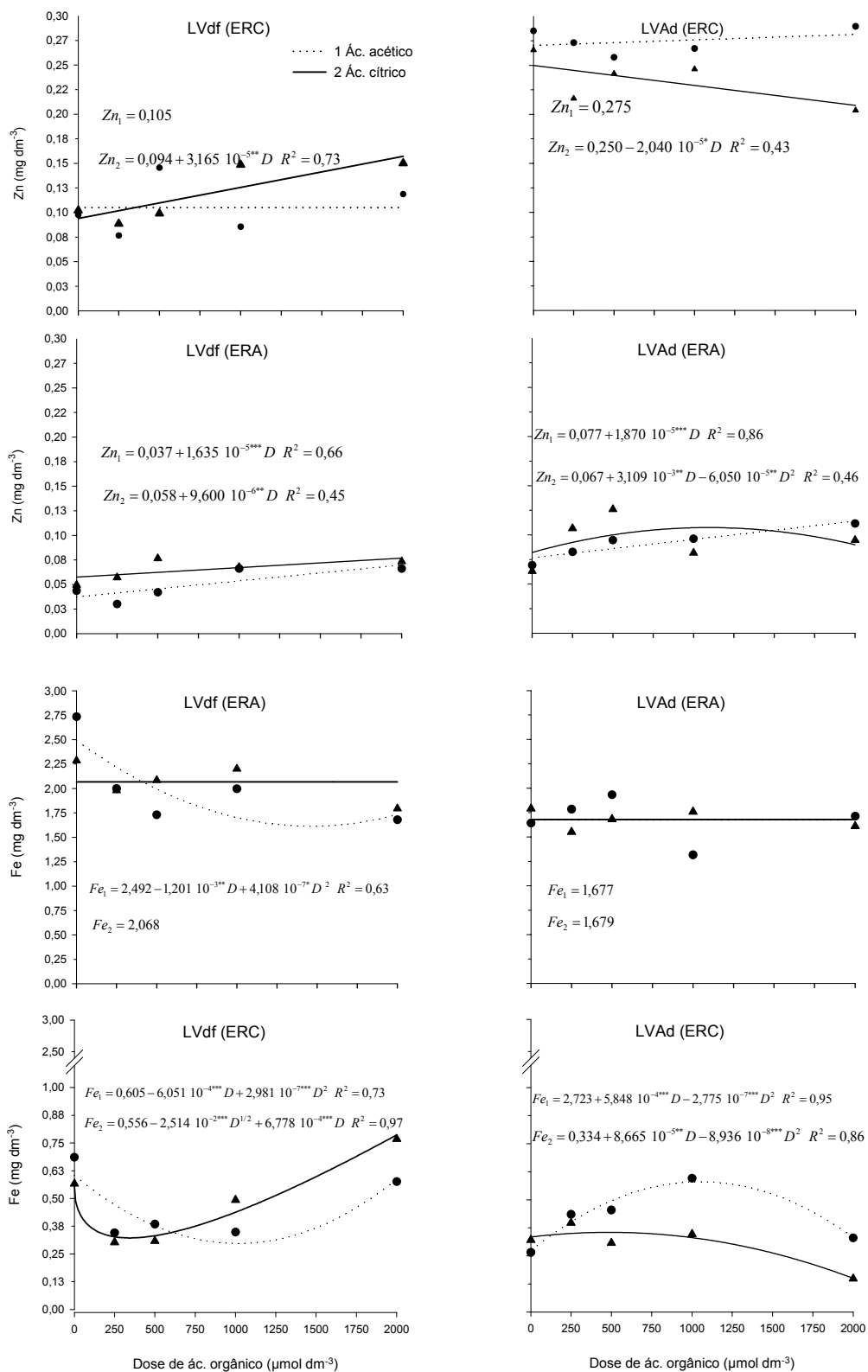


Figura 1.5. Teores de Zn e Fe extraível por resinas aniônica (ERA) e catiônica (ERC) sob influência de doses crescentes dos ácidos acético e cítrico no solo argiloso (LVdf) e textura média (LVAd).

O teor de Mn extraível pelas resinas aniônica e catiônica (Figura 1.6) mostrou-se pouco influenciado pela adição dos ácidos orgânicos, mas ocorreu um pequeno acréscimo nos teores extraídos pela resina aniônica com o aumento das doses de ambos os ácidos orgânicos, não havendo diferença significativa entre eles. O teor de Mn extraído de ambos os solos pela resina aniônica foi bem inferior ao extraível pela resina catiônica, mostrando que, diferentemente do Fe e do Cu, o Mn está sendo extraído do solo predominantemente em formas catiônicas. Esses resultados sugerem que a formação de ligações organo-metálicas podem ter menor importância para o aumento da disponibilidade desse elemento na solução do solo, bem como o seu fluxo difusivo.

O Cu apresentou teor acima do limite de detecção apenas nos extratos da resina aniônica (Figura 1.6), mostrando novamente uma maior importância da formação de complexos organo-metálicos na manutenção de Cu trocável ou na solução do solo. O teor extraível pela resina catiônica não refletiu os resultados obtidos para o fluxo difusivo, ou seja, os ácidos orgânicos não causaram aumento do teor de Cu do solo.

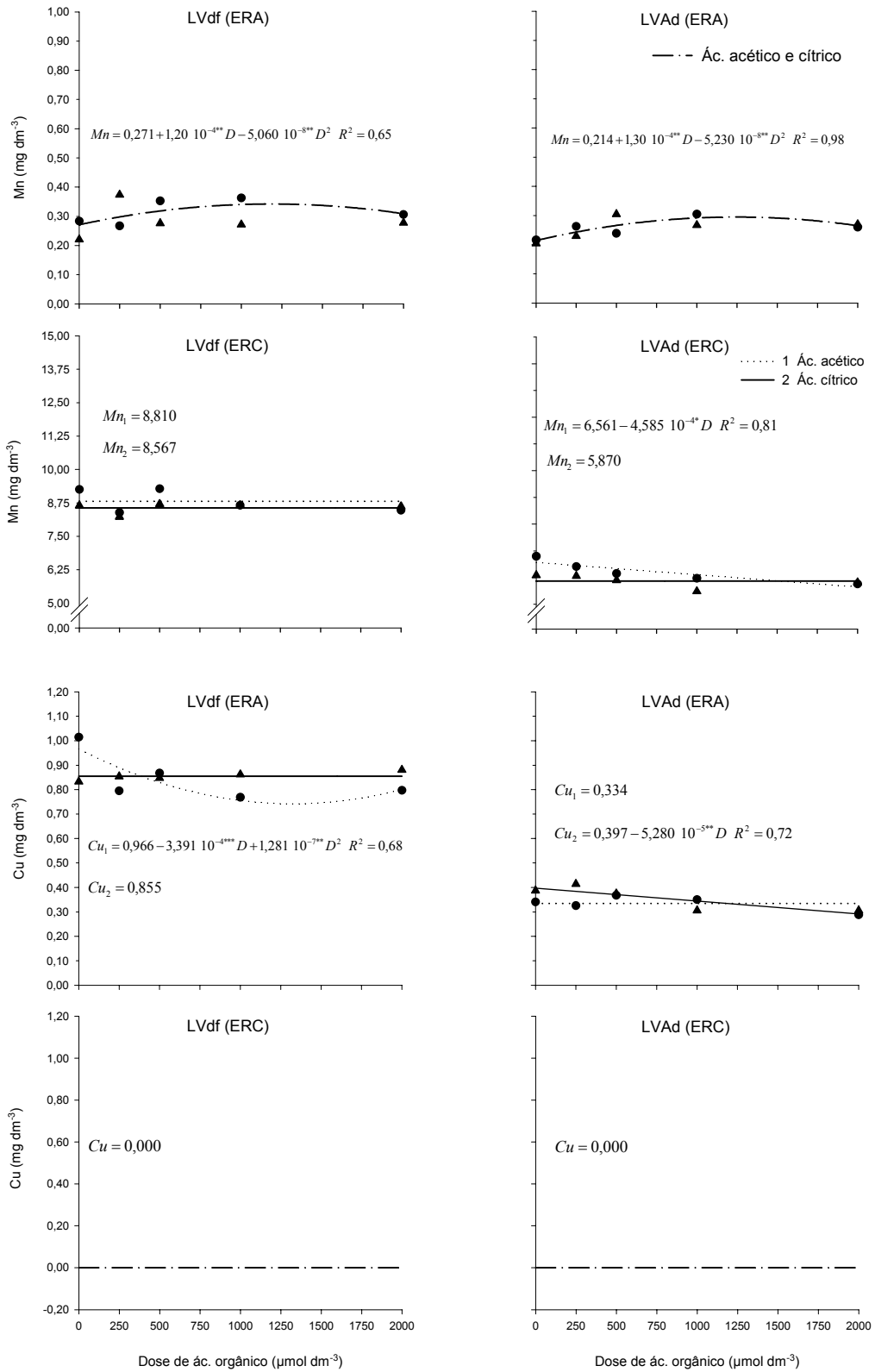


Figura 1.6. Teores de Mn e Cu extraível por resinas aniônica (ERA) e catiônica (ERC) sob a influência de doses crescentes dos ácidos acético e cítrico no solo argiloso (LVdf) e textura média (LVAd).

### **5.3. Micronutrientes hidrossolúveis**

Os teores de Zn, Fe e Mn solúveis em água foram significativamente afetados pelo tipo de solo (Figura 1.7) ( $p < 0,001$ ,  $p < 0,001$  e  $p < 0,05$ ), com o solo textura média ( $\bar{y} = 0,106$ ; 2,425 e 0,338 mg dm<sup>-3</sup>, respectivamente) apresentando teores superiores aos do solo argiloso ( $\bar{y} = 0,028$ ; 1,387 e 0,308 mg dm<sup>-3</sup>, respectivamente), o que expressa a maior capacidade do solo argiloso em adsorver esses nutrientes e mantê-los em baixas concentrações na solução, mesmo na presença de agentes complexantes como os ácidos orgânicos. O teor de Cu hidrossolúvel foi o mais baixo entre todos os micronutrientes, sendo que, suas concentrações nos extratos se mantiveram abaixo do limite de detecção em todos os tratamentos.

Houve um efeito significativo dos tratamentos para Zn, Fe e Mn, sendo que a adição de ácido cítrico causou aumento do teor de Zn hidrossolúvel no solo de textura média e de Fe no solo argiloso e no de textura média (Figura 1.7). O ácido acético proporcionou aumento no teor de Zn e de Mn no solo de textura média (Figuras 1.7). Por outro lado à adição dos ácidos orgânicos reduziu o teor de Zn solúvel em água no solo argiloso (Figura 1.7). Esse fato se deve, possivelmente, à formação de maior número de ligações entre o solo, o ácido orgânico e o micronutriente, ou seja, a maior presença de óxidos neste solo favorece a formação de ligações mais estáveis entre esses três componentes, diminuindo o teor de Zn na solução do solo. Isso provavelmente não reduz a disponibilidade do nutriente para as plantas, já que o possível aumento da formação de complexos organo-metálicos com o citrato pode aumentar o Zn presente no complexo de troca.

Os teores de Mn hidrossolúvel foram os menos alterados pela aplicação dos ácidos orgânicos nos solos, sendo estes semelhantes para ambos os solos, mas aumentando significativamente nas maiores doses dos ácidos acético e cítrico no solo textura média (Figuras 1.7).



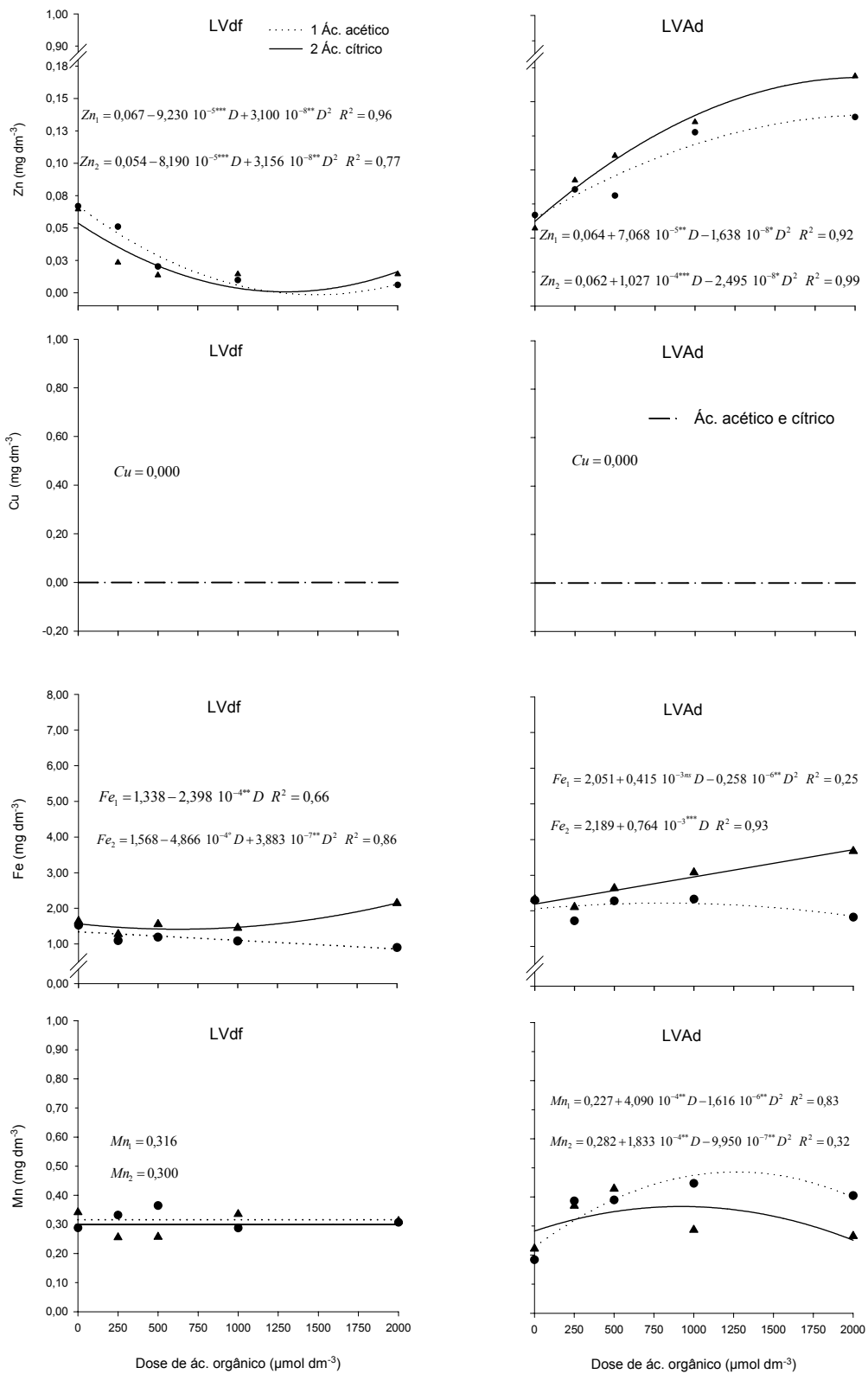


Figura 1.7. Teores de Zn, Cu, Fe e Mn hidrossolúveis sob influência de doses crescentes dos ácidos acético e cítrico adicionadas ao solo argiloso (LVdf) e textura média (LVAd).

#### **5.4. Micronutrientes extraíveis por Mehlich 1**

Os teores de Cu, Fe, Zn e Mn extraíveis por Mehlich 1 (Figura 1.8) foram superiores àqueles obtidos pelas resinas iônicas e aos da fração hidrossolúvel.

Os teores de Mn, Cu e Fe extraídos por Mehlich 1 foram influenciados pelo tipo de solo ( $p < 0,05$ ,  $p < 0,001$  e  $p < 0,001$ , respectivamente). O solo argiloso (Figura 1.8) apresentou teores de Mn e Cu superior ao do solo textura média (Figura 1.8) e, em contrapartida, maior teor de Fe foi encontrado no solo com textura média. Para Zn não se verificou diferença ( $p > 0,1$ ) entre os dois solos.

Em termos gerais, verificou-se que os teores de Zn e Fe extraídos por Mehlich 1 no solo de textura média aumentaram ( $p < 0,1$ ) após a adição de doses crescentes dos ácidos orgânicos, enquanto que para o solo argiloso e para o Mn e o Cu essas diferenças não ocorreram (Figura 1.8). Apenas a dose de  $2000 \mu\text{mol dm}^{-3}$  de ácido acético afetou de forma positiva o teor de Mn extraído do solo argiloso ( $p < 0,05$ ), sugerindo a menor sensibilidade do extrator em extrair somente as formas mais lábeis desses nutrientes no solo.

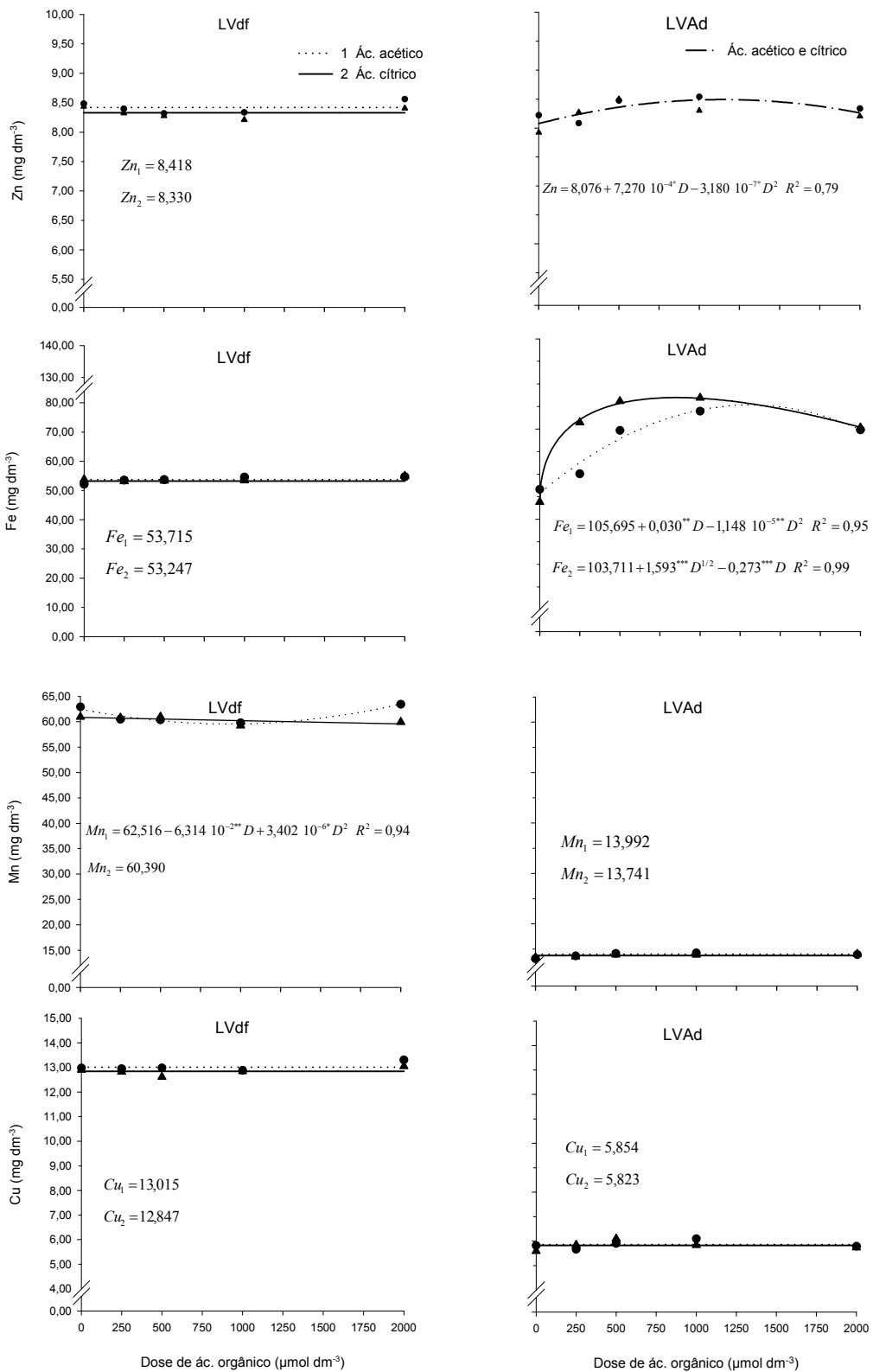


Figura 1.8. Teores de Zn, Fe, Mn e Cu por Mehlich 1 sob influência de doses crescentes dos ácidos acético e cítrico adicionadas no solo argiloso (LVdf) e no textura média (LVAd).

Algumas diferenças encontradas para os teores dos micronutrientes extraídos do solo, como o maior teor de Fe no solo textura média e menor no solo argiloso (Figura 1.8) ( $p < 0,001$ ) podem estar associadas aos constituintes originais desses solos e, também, ao maior desgaste do extrator no LVdf. Sendo assim, a capacidade de dissolução e troca de algumas formas do micronutriente pelo extrator ácido pode ser reduzida em comparação aos solos mais arenosos. Os maiores teores de Mn e Cu no solo argiloso provavelmente se deveram a maior riqueza da rocha máfica que lhe deu origem.

### **5.5. Relação entre fluxo difusivo e teores extraíveis do solo**

Observou-se elevada correlação entre o fluxo difusivo do Zn e o Zn extraível pela resina catiônica ( $r=0,87^{***}$ ), aniônica ( $r=0,72^{***}$ ) e o Zn hidrossolúvel ( $r=0,76^{***}$ ) (Quadro 4). Já para o Zn extraível pelo Mehlich 1, obtiveram-se correlações positivas muito baixas ou até negativas, mas não significativa, com todas as outras variáveis testadas.

Ao contrário do Zn, o fluxo difusivo do Cu e do Fe não apresentaram correlação com a mesma significância com as outras variáveis testadas. Apenas o Cu extraível por resina aniônica mostrou correlação negativa ( $r=-0,95^{***}$ ) com Cu extraível por Mehlich 1 e ocorreu elevada correlação positiva ( $r=0,83^{***}$ ) entre Fe hidrossolúvel e Fe extraível por Mehlich 1 (Quadro 4).

O fluxo difusivo de Mn para a resina catiônica teve melhor correlação com Mn extraível por resina catiônica ( $r=0,75^{***}$ ) e com Mn por Mehlich 1 ( $r=0,83^{***}$ ). Também o Mn pela resina catiônica correlacionou-se positivamente com o Mn pelo Mehlich 1 ( $r=0,91^{***}$ ), demonstrando que a extração por resina catiônica e por Mehlich 1 tem uma associação bastante próxima com o fluxo difusivo do nutriente para a resina catiônica.

Quadro 4. Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os vários resultados obtidos relativos ao fluxo difusivo e aos métodos de extração

Zn						
	FDRC <sup>2</sup>	ERA <sup>3</sup>	ERC <sup>4</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>5</sup>	M <sup>6</sup>	
ERA	0,719 <sup>***</sup>	-	-	-	-	-
ERC	0,873 <sup>***</sup>	0,610 <sup>***</sup>	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O	0,755 <sup>***</sup>	0,584 <sup>***</sup>	0,642 <sup>***</sup>	-	-	-
M	-0,115 <sup>ns</sup>	0,059 <sup>ns</sup>	-0,150 <sup>*</sup>	-0,053 <sup>ns</sup>	-	-
Cu						
	FDRA <sup>1</sup>	FDRC <sup>2</sup>	ERA <sup>3</sup>	M <sup>6</sup>		
FDRC	0,074 <sup>ns</sup>	-	-	-	-	-
ERA	0,225 <sup>*</sup>	-0,180 <sup>*</sup>	-	-	-	-
M	0,229 <sup>*</sup>	-0,114 <sup>ns</sup>	-0,952 <sup>***</sup>	-	-	-
Fe						
	FDRA <sup>1</sup>	FDRC <sup>2</sup>	ERA <sup>3</sup>	ERC <sup>4</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>5</sup>	M <sup>6</sup>
FDRC	-0,026 <sup>ns</sup>	-	-	-	-	-
ERA	0,019 <sup>ns</sup>	0,041 <sup>ns</sup>	-	-	-	-
ERC	-0,138 <sup>ns</sup>	0,202 <sup>*</sup>	0,208 <sup>*</sup>	-	-	-
H <sub>2</sub> O	0,369 <sup>***</sup>	-0,018 <sup>ns</sup>	-0,276 <sup>*</sup>	-0,296 <sup>***</sup>	-	-
M	0,027 <sup>ns</sup>	0,008 <sup>ns</sup>	-0,450 <sup>***</sup>	-0,349 <sup>***</sup>	0,825 <sup>***</sup>	-
Mn						
	FDRA <sup>1</sup>	FDRC <sup>2</sup>	ERA <sup>3</sup>	ERC <sup>4</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>5</sup>	M <sup>6</sup>
FDRC	0,340 <sup>***</sup>	-	-	-	-	-
ERA	0,158 <sup>*</sup>	0,302 <sup>***</sup>	-	-	-	-
ERC	0,394 <sup>***</sup>	0,749 <sup>***</sup>	0,291 <sup>**</sup>	-	-	-
H <sub>2</sub> O	0,017 <sup>ns</sup>	-0,041 <sup>ns</sup>	-0,066 <sup>ns</sup>	-0,191 <sup>*</sup>	-	-
M	0,426 <sup>***</sup>	0,828 <sup>***</sup>	0,276 <sup>**</sup>	0,906 <sup>***</sup>	-0,186 <sup>o</sup>	-

<sup>ns</sup>, <sup>o</sup>, <sup>\*</sup>, <sup>\*\*</sup>, <sup>\*\*\*</sup> - não significativo, significativo a p < 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente; <sup>1</sup> fluxo difusivo para resina aniônica; <sup>2</sup> fluxo difusivo para resina catiônica; <sup>3</sup> extração por resina aniônica; <sup>4</sup> extração por resina catiônica; <sup>5</sup> hidrossolúvel; <sup>6</sup> extração por Mehlich 1.

## 6. DISCUSSÃO

O fluxo difusivo dos micronutrientes Fe, Cu e Mn para a resina aniônica e Zn, Cu e Mn para a resina catiônica foi aumentado nos dois solos pela adição dos ácidos acético e cítrico. Os efeitos de complexação (Kuiters e Mulder, 1991, Lundström, et al., 2000) e dissolução de minerais contendo micronutrientes (Jones, 1998; Almás et al., 1999; Strobel, 2001) mais o capeamento dos sítios de troca dos óxidos de Fe e Al (Xue e Huang, 1995; van Hees et al., 2003) proporcionado pelos ácidos orgânicos podem ter contribuído em diferentes proporções para a obtenção desse resultado. Jones et al. (1996) observaram aumento de Fe em solução após duas horas da adição de  $500 \mu\text{mol L}^{-1}$  de malato ou citrato em 20 ml de solução do solo, resultado da rápida dissolução de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e formação de complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  com o ácido orgânico. White et al. (2003) mencionaram que o aumento da concentração de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, bem como EDTA, podem provocar a formação de ligações com os cátions adsorvidos com maior energia ou que estão menos fortemente adsorvidos a matriz do solo, possibilitando a dissolução e incremento de Fe e Mn oriundos dos óxidos e de Zn do complexo de troca para a solução do solo.

Por exemplo, o ácido cítrico apresenta adsorção específica com os sítios dos óxidos de Fe, deslocando hidroxilas e provocando a liberação de Fe para a solução, aumentando o teor de  $\text{Fe}^{3+}$  sujeito a complexação com o próprio ácido orgânico do meio (Marchi, 2001) ou sua redução e absorção pelas plantas como  $\text{Fe}^{2+}$  (Jones, 1998; Barber, 1995).

O Mn foi o nutriente que apresentou maior fluxo difusivo devido a sua maior disponibilidade natural nos solos, e seu transporte, a exemplo do Zn, foi menos dependente da formação de complexos organo-metálicos. Além disso, acredita-se que o aumento da “disponibilidade” do Zn e, possivelmente, do Mn (Figura 1.6), no solo argiloso após a adição de doses crescentes dos ácidos orgânicos, esteja relacionado à capacidade desse último em interagir com os sítios de troca dos colóides do solo (Hue, 1991; Iyamuremye & Dick, 1996; Jones & Brassington, 1998; Ahumada et al., 2001), favorecendo uma menor adsorção do Zn pelos óxidos de Fe e Al.

A adição dos ácidos orgânicos aumentou o Zn transportado por difusão e o teor de Zn extraível por resina catiônica para o solo textura argilosa embora se tenha verificado menor teor de Zn hidrossolúvel. A presença de ácido cítrico

durante a formação de óxidos de Fe e Al decresce o PCZ (ponto de carga zero) e incrementa as cargas negativas dos óxidos formados e, conseqüentemente, incrementa a capacidade e a taxa de adsorção de Zn, indicando que o grupamento carboxílico do citrato é complexado com o Fe ou o Al. O óxido, quando na ausência do citrato adsorve Zn por coordenação com dois grupamentos hidroxila de superfície e, assim, reduz o teor de Zn lábil no solo (Xue e Huang, 1995). De fato, esses autores ao extrair Zn por DTPA observaram um aumento significativo no teor do elemento no tratamento onde se adicionou ácido cítrico em comparação com o tratamento que não recebeu o ácido orgânico.

O ácido cítrico mostrou-se mais eficiente na complexação e aumento do fluxo difusivo de Fe e Cu, principalmente para a resina aniônica, sugerindo que o fluxo difusivo desses micronutrientes como complexos organo-metálicos com carga líquida negativa é de grande importância para o seu transporte. Isso é suportado pela presença de ácido cítrico na mesma resina aniônica, mas não na catiônica. Essa maior eficiência do ácido cítrico em complexar alguns íons metálicos pode estar associada ao seu maior número de grupamentos carboxílicos (três) em comparação ao ácido acético (um). Segundo Strobel (2001), compostos orgânicos de baixo peso molecular apresentam diferentes capacidades de formar ligações com a fase sólida do solo, bem como de formar complexos com os micronutrientes, sendo maior nos ácidos com maior número de grupamentos carboxílicos.

Avaliando o efeito dos ácidos orgânicos na dessorção de Cu em solos contaminados, Gao et al. (2002) observaram a seguinte ordem de dessorção: citrato > tartarato > lactato > acetato. A adição ou presença do citrato e do lactato incrementam a solubilidade do Cu e afetam a distribuição de suas formas químicas no solo, enquanto que a incorporação de acetato incrementa a quantidade de Cu associado à matéria orgânica do solo (Ahumada et al., 2001). Além disso, estudo feito por Jones et al. (1996) demonstrou que a adição de malato a um solo ácido além de favorecer preferencialmente o aumento da complexação do  $Al^{3+}$ , pode incrementar de duas a dez vezes a concentração dos micronutrientes Zn, Fe e Mn, quando em baixos teores na solução do solo.

O Cu apresentou teor acima do limite de detecção apenas nos extratos da resina aniônica (Figura 1.6). Hodgson et al. (1966) citam que, aproximadamente, mais de 60% do Zn e 90% do Cu encontram-se na solução do solo sob formas

complexadas, sugerindo que para solos com pH próximo a neutralidade, baixos teores de  $\text{Cu}^{2+}$  encontram-se susceptíveis a reações de adsorção. Os dados de literatura indicam que o Cu é o micronutriente que tem maior afinidade com a matéria orgânica do solo (Temminghoff et al., 1997), e que não pode ser facilmente extraído do solo dada a sua forte ligação também com os argilominerais.

Em relação à determinação de Zn, Cu, Fe e Mn, verificou-se maior capacidade do Mehlich 1 em extrair esses micronutrientes no solo mas, em contrapartida, o efeito dos ácidos orgânicos, como verificado no fluxo difusivo, foi obscuro. Por ser um extrator ácido, o Mehlich 1 atua por dissolução dos minerais (Wu et al., 1991) e com isso, muitas formas não-lábeis são extraídas, removendo os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos a fase sólida do solo (Abreu et al., 2002).

O método de extração por resinas iônicas apresentou maior sensibilidade que o Mehlich 1 para determinação de formas lábeis de Zn, Cu, Fe e Mn. O que mais chamou a atenção foi à obtenção de maior teor de Cu e de Fe extraível pela resina aniônica em comparação ao da resina catiônica, o que está condizente com os resultados de fluxo difusivo deste micronutriente, indicando que uma das principais fontes do nutriente para as plantas apresenta-se, predominantemente, na forma de complexo com caráter aniônico. Mesmo assim, a resina apresentou pouca relação com os resultados de fluxo difusivo. A determinação do teor desses micronutrientes 15 dias após a adição dos ácidos orgânicos (tempo necessário para a avaliação do fluxo difusivo) pode ter reduzido o efeito dos tratamentos. Sabe-se que a adição de ácidos orgânicos ao solo aumenta a atividade microbiana do meio (Jones, 1998) e a ação desses microrganismos pode, rapidamente, degradar grande parte desses compostos adicionados ao solo (Lündstrom, 2000). Mesmo assim, obtiveram-se algumas correlações positivas entre o fluxo difusivo do Zn e do Mn, principalmente com o processo de extração por resina catiônica e, também, do primeiro com a fração hidrossolúvel, demonstrando que o aumento do fluxo difusivo no solo após a adição de doses crescentes dos ácidos orgânicos está associada ao aumento de formas trocáveis para Zn e Mn, e hidrossolúveis para Zn.

O fluxo difusivo do Mn para a resina catiônica e o extraído por esta resina também apresentaram correlações significativas com o extrator Mehlich 1, o que o



diferenciou dos demais micronutrientes, possivelmente pela maior disponibilidade natural no solo, principalmente sob formas catiônicas. Isso demonstra que nessas condições o extrator pode dar uma indicação do fluxo difusivo do Mn para a resina catiônica, embora a magnitude dos valores sejam bem diferentes. Já para o Cu e o Fe essas mesmas correlações não foram observadas, podendo-se sugerir que para essas condições experimentais o fluxo difusivo destes micronutrientes não refletiu os valores das frações extraídas por Mehlich 1 e resina iônica.

Outros compostos orgânicos além daqueles abordados no presente estudo também apresentam grande importância em estudos com micronutrientes. Hue et al. (2001) observaram que após 24 h da aplicação de 16 ligantes orgânicos nas concentrações de 0; 25; 50 e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em um Oxisol do Hawaí, ocorreu aumento no teor de Mn extraído por 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KCl. Esse efeito ocorreu principalmente com ligantes orgânicos que possuíam dois grupos fenólicos (OH funcional) na sua cadeia constituinte, como catechol e seus derivados (ácidos gálico e tânico) e, em menor proporção, os que tiveram grupamentos carboxílicos como o ácido cítrico, pois estes aumentaram o teor de  $\text{Mn}^{2+}$  na solução do solo por dissolução de  $\text{MnO}_2$ .

O presente estudo demonstrou que a utilização de resina aniônica além da catiônica na avaliação do fluxo difusivo, teve contribuição primordial para o entendimento do papel dos ácidos orgânicos no transporte de micronutrientes à curta distância em solos tropicais, principalmente para o Cu e o Fe.

## **7. CONCLUSÕES**

Na presença dos ácidos cítrico e acético, o fluxo difusivo do Cu e Fe pode ocorrer principalmente como complexos orgânico-metálicos de carga líquida negativa, enquanto que o Zn e o Mn são transportados em maior proporção na forma catiônica.

O ácido cítrico é mais eficiente que o ácido acético em aumentar o fluxo difusivo principalmente de Zn, Cu e Fe.

A extração dos micronutrientes com água, com resinas de troca iônica e Mehlich 1, de maneira geral, não oferece uma boa indicação do potencial de fluxo difusivo dos micronutrientes, especialmente na presença de ligantes orgânicos.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F. & BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V. & COSTA, L.M. eds. Tópicos em ciência do solo, Viçosa, v.2. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2002. p.645-692.
- AHUMADA, I.; MENDOZA, J.; ESCUDERO, P. & ASCAR, L. Effect of acetate, citrate, and lactate incorporation on distribution of cadmium and copper chemical forms in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32:771-785, 2001.
- ALMÁS, Á. SINGH, B.R. & SALBU, B. Mobility of cadmium-109 and zinc-65 in soil influenced by equilibration time, temperature, and organic matter. *J. Environ. Qual.* 28:1742-1750, 1999.
- ALVAREZ, V.V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. *Boletim Informativo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa*, 25:27-32, 2000.
- BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., eds. *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais & subtropicais*. Gênese, Porto Alegre, 1999. 487p.
- BARBER, S. A. *Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach*. 2 ed. New York, John Wiley e Sons, 1995, 414p.
- BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. *R. Ceres*, 21:73-85, 1974.
- DEFELIPO, A.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo. 2<sup>a</sup> ed. (Boletim de extensão). Universidade Federal de Viçosa, MG, 1997. 26p.
- DUXBURY, J.M.; SMITH, M.S.; AND DORAN, J.W. WITH JORDAN, C.; SZOTT, LARRY, & VANCE, E. Chapter 2. Soil organic matter as a source and a sink of plant nutrient In: COLEMAN, D.C; OADES, J.M. & UEHARA, G. eds. *Dynamics of Soil Organic Matter in Tropical Ecosystems*. NifTAL Project, University of Hawaii, USA, 1989. p.33-67.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.
- FRANCHINI, J.C. GONZALEZ-VILA, F.J. CABRERA, F. MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A.. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. *Plant Soil*, 231:55-63, 2001.
- GAO, Y.Z.; HE, J.Z.; LING, W.T.; HU, H.Q. & LIU, F. Effect of organic acids on Cu desorption in contaminated soils. *China Envir. Sci.*, 22:244-248, 2002.
- HAYNES, R.J. & MOKOLOBATE, M.S. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: A critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutr. Cycl. Agroec.* 59: 47-63, 2001.
- HUE, N.V. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Sci.*, 152:463-471, 1991.

- HUE, N.V.; VEGA, S. & SILVA, J.A. Manganese toxicity in a Hawaiian Oxisol affected by soil pH and organic amendments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:153-160, 2001.
- HINSINGER, P. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron.*, 64:225-265, 1998.
- HODGSON, J.F.; LINDSAY, W.L. & TRIERWEILER, J.F. Micronutrient cation complexing in soil solution: II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30:723-726, 1966.
- IYAMUREMYE, F. & DICK, R.P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. *Adv. Agron.*, 56:139-185, 1996.
- JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere – A critical review. *Plant Soil*, 205:25-44, 1998.
- JONES, D.L. & BRASSINGTON, D.S. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *Europ. J. Soil Sci.*, 49:447-455, 1998.
- JONES, D.L. & DARRAH, R. Role of root derived organic acids in mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant Soil*, 166:247-257, 1994.
- JONES, D.L.; PRABOWO, A.M. & KOCHIAN, L.V. Aluminium-organic acid interactions in acid soils: II. Influence of solid phase sorption on organic acid-Al complexation and Al rhizotoxicity. *Plant Soil*, 182: 229-237, 1996.
- JONES, D.L.; DARRAH, P.R. & KOCHIAN, L.V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. *Plant Soil*, 180:57-66, 1996.
- LUNDSTRÖM, U.S.; van BREEMEN, N. & BAIN, D. The podzolization process. A review. *Geoderma*, 94:91-107, 2000.
- MARCHNER, H. *Mineral Nutrition of Higher plants*. London, Academic Press, 1995. 889p.
- MARCHI, G. Interações de ânions orgânicos e inorgânicos com solos de carga variável. Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG (Tese de Mestrado), 2001. 75p.
- MELARATO, M. Micronutrientes no sistema plantio direto. In: 1º SIMPÓSIO SOBRE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS NO SISTEMA PLANTIO DIRETO. Anais. Ponta Grossa-PR, 2000. 161-174p.
- NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L. & BARROS, N.F. Ensaio em ambiente controlado. In: OLIVEIRA, A.J. de; GARRIDO, W.E.; ARAUJO, J.D. de & LOURENÇO, S. Métodos de pesquisa em fertilidade do solo. EMBRAPA-SEA, Brasília, 1991, p.189-254.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J. A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade (Boletim técnico nº 81). Campinas, 1983. 31p.
- SILVA, F.C. & RAIJ, B. van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesq. agropec. bras.*, 34:267-288, 1999.
- SILVA, I.R.; SMYTH, T.J.; RAPER, C.D.; CARTER, T.E. & RUFTY, T.W. Differential aluminum tolerance in soybean: An evaluation of the role of organic acids. *Physiol. Plant.*, 112:200-210, 2001.

- STROBEL, B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - A review. *Geoderma*, 99:169-198, 2001.
- TEMMINGHOFF, E.J.M.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. & DE HAAN, F.A.M. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31:1109-1115, 1997.
- van HEES, P.A.W.; VINOGRADOFF, A.C.; EDWARDS, A.C.; GODBOLD, D.L. & JONES, D.L. Low molecular weight organic acid adsorption in forest soils: Effects on soil solution concentrations and biodegradation rates. *Soil Biol. Bioch.*, 35:1015-1026, 2003.
- XUE, J. & HUANG, P.M. Zinc adsorption-desorption on short-range ordered iron oxide as influenced by citric acid during its formation. *Geoderma*, 64:343-356, 1995.
- WU, X.; AASEN, I. & SELMER-OLSEN, A.R. A study of extraction methods for assessing soil zinc availability: I. Soil zinc extractability and soil zinc buffering capacity in relation to soil properties. *Norwegian J. Agric. Sci.*, 5:89-107, 1991.
- WHITE, J.C.; MATTINA, M.J.I.; LEE, W.Y.; EITZER, B.D. & BERGER, W.L. Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered *p,p'*-DDE by *Cucurbita pepo*. *Env. Pol.*, 124:71-80, 2003.

## EXPERIMENTO 2

### EFEITO DA ADIÇÃO DE MATERIAIS VEGETAIS SOBRE O FLUXO DIFUSIVO DE MICRONUTRIENTES CATIÔNICOS NO SOLO

#### 1. RESUMO

Os solos brasileiros, principalmente aqueles do cerrado, apresentam-se bastante intemperizados e pobres em alguns micronutrientes catiônicos na solução do solo. A utilização de técnicas de manejo como a adubação verde pode aumentar o teor de matéria orgânica desses solos favorecendo os fenômenos de dissolução e complexação de Zn, Cu, Fe e Mn no solo. A ciclagem de compostos orgânicos, em especial os de baixo peso molecular, pode favorecer a formação de complexos organo-metálicos e aumentar o fluxo difusivo do Zn, Cu, Fe e Mn para as raízes das plantas, visto que a difusão é o principal mecanismo de transporte desses micronutrientes. O presente experimento visou avaliar se a incorporação de materiais vegetais distintos a um Latossolo Vermelho distroférico argiloso modifica o fluxo difusivo dos micronutrientes Zn, Cu, Mn e Fe. Para tanto, foram incorporados dois materiais vegetais largamente cultivados como adubo verde: feijão guandu (*Cajanus cajan*) ou milheto (*Pennisetum americanum*) por diferentes períodos (0, 15, 25, 35, 45 e 55 dias) e doses (0, 9, 18 e 36 t ha<sup>-1</sup>). Para a avaliação do fluxo difusivo utilizou-se resina de troca aniônica e de troca catiônica na forma de lâmina, incubadas junto ao solo em câmaras de difusão durante quinze dias. Também se efetuou a determinação dos teores de Zn, Cu, Fe e Mn no solo por Mehlich 1, resina iônica e fração hidrossolúvel. Os resultados obtidos demonstraram que houve aumento do fluxo difusivo do Cu e do Fe com o aumento das doses de material vegetal, principalmente no início do período de incubação, e maior fluxo desses dois micronutrientes para a resina aniônica em relação à catiônica, possivelmente por ser o seu transporte no solo mais dependente da formação de complexos organo-metálicos com carga líquida negativa. Já para Zn e Mn, o fluxo difusivo foi maior para a resina catiônica. O aumento do tempo de incubação favoreceu o fluxo difusivo de Mn e Zn e reduziu o do Cu e Fe. Os extratores Mehlich 1 e resina iônica mostraram-se pouco sensíveis como indicadores do fluxo difusivo dos quatro micronutrientes estudados na presença de materiais vegetais.

## 2. SUMMARY

### EXPERIMENT 2

#### EFFECT OF PLANT MATERIAL ADDITION ON THE DIFFUSIVE FLUX OF CATIONIC MICRONUTRIENTS IN THE SOIL

Brazilian soils, mainly those of cerrado region, are highly weathered and are poor in some cationic micronutrients in the soil solution. The utilization of management practices such as the use of green manures can increase organic matter content of these soils, favoring the phenomenon of dissolution and complexation of Zn, Cu, Fe and Mn in the soil. The cycling of organic compounds, particularly those of low molecular weight, can favor the formation of organo-metallic complexes and increase the diffusive flux of Zn, Cu, Fe and Mn to the plant roots since diffusion is the main mechanism of transport of these micronutrients. The present experiment aimed to evaluate if the incorporation of distinct plant materials to a clayey Red Latossol (LVdf, Oxisol) modify the diffusive flux of the micronutrients Zn, Cu, Mn and Fe. In order to accomplish that, two largely cultivated green manures: guandu bean (*Cajanus cajan*) or millet (*Pennisetum americanum*) were incorporated into the soil for different periods (0, 15, 25, 35, 45 and 55 days) and doses (0, 9, 18 and 36 t ha<sup>-1</sup>, dry matter basis). To evaluate the diffusive flux, two membranes (an anionic and a cationic exchange resin) were incubated with the soil in diffusion chamber during fifteen days. At the end of the experiment it was also determined the contents of Zn, Cu, Fe and Mn in the soil extractable with Mehlich 1, ionic resins and water. The obtained results demonstrated that there was an increment in the diffusive flux of Cu and Fe with the increase in the doses of plant residues, mostly in the beginning of the incubation period. The results also showed a larger flux of these two micronutrients to the anionic resin compared with the cationic resin. This probably occurred because the transport of Cu and Fe in the soil depends on the formation of organo-metallic complexes with net negative charge. Regarding Zn and Mn, the diffusive flux was larger to the cationic resin. The increase in the incubation time favored the diffusive flux of Mn and Zn and decreased those of Cu and the Fe. The extractors Mehlich 1 and ionic resins were less sensitive as indicators of diffusive flux of the four studied micronutrients when in the presence of plant residues.

### **3. INTRODUÇÃO**

Em solos de clima tropical brasileiro observa-se uma baixa fertilidade e uma necessidade de adubação corretiva para a maioria dos cultivos comerciais. Para essas condições, os solos podem funcionar muito mais como dreno do que propriamente como fonte de micronutrientes para as plantas. Assim, em adição a fertilização regular são necessárias práticas de manejo que beneficiem o aporte constante de compostos orgânicos que aumentam a estabilidade das formas mais solúveis de micronutrientes catiônicos na solução do solo. Esses compostos orgânicos podem complexar esses micronutrientes e favorecer o seu fluxo difusivo para a superfície das raízes (Barber, 1995).

Várias práticas agrícolas que visam o aumento da produtividade e “sustentabilidade” estão sendo adotadas com maior frequência nos últimos anos no Brasil. Uma delas é a adubação verde que, aliada a sistemas conservacionistas como o plantio direto, tem proporcionado um maior aporte de resíduos vegetais e, conseqüentemente, um aumento no conteúdo de matéria orgânica dos solos (Rheinheimer et al., 1998; Alcântara et al., 2000).

Entre os efeitos da adubação verde sobre a fertilidade do solo estão o aumento do teor de matéria orgânica, a maior disponibilidade de nutrientes, a maior capacidade de troca de cátions efetiva do solo, além do favorecimento da produção de ácidos orgânicos, os quais são de fundamental importância para a solubilização de minerais e a diminuição do teor de Al trocável através de sua complexação (Alcântara et al., 2000).

Vários compostos orgânicos interagem com os micronutrientes no solo, principalmente naqueles bastante intemperizados onde predominam óxidos de Fe e Al com cargas variáveis. A matéria orgânica nesses solos liga-se aos sítios de troca dos óxidos, diminuindo a possibilidade destes formarem ligações de caráter covalente com os micronutrientes catiônicos (Stevenson, 1994). A liberação de compostos orgânicos pela mineralização de resíduos vegetais também colabora para a formação de complexos estáveis com os micronutrientes na solução do solo, podendo aumentar sua mobilidade e disponibilidade para as plantas (Silva e Pasqual, 1999; Miyazawa et al., 2000).

Portanto, a adição de resíduos vegetais ao solo promove um aumento na concentração de micronutrientes catiônicos na solução do solo principalmente pelos efeitos de dissolução e complexação (Ochs, 1996; Hue et al., 2001;



Temminghoff et al., 1997), por alterar o pH do solo (Franchini et al., 1999) e por favorecer a formação de ligações com a superfície dos colóides do solo (Jones, 1998).

Visto que uma grande proporção dos micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn na solução do solo encontra-se ligada a compostos orgânicos, e que a difusão é o principal mecanismo de transporte desses para a superfície das raízes das plantas, o presente estudo visou avaliar se a incorporação de materiais vegetais distintos ao solo modifica a difusão dos micronutrientes Zn, Cu, Mn e Fe no solo.

#### **4. MATERIAL E MÉTODOS**

O experimento constou de um fatorial 2 x 4 x 6, correspondendo, respectivamente, a dois materiais vegetais incubados ao solo em quatro doses e seis períodos de tempo, com quatro repetições, num delineamento inteiramente ao acaso, totalizando 192 unidades experimentais.

Neste experimento foi utilizado um Latossolo Vermelho distroférrico argiloso (LVdf). Os procedimentos para coleta, preparo e análise do solo antes da aplicação dos tratamentos foram os mesmos descritos anteriormente para o experimento 1.

Utilizaram-se dois materiais vegetais largamente cultivados como adubo verde: feijão guandu (*Cajanus cajan*) e milheto (*Pennisetum americanum*). Os materiais vegetais foram coletados em pleno crescimento vegetativo, secos em estufa a 50°C por 72 h, moídos em moinho com peneira de 0,5 mm e então incorporados ao solo por diferentes períodos (0, 15, 25, 35, 45, 55 dias), nas doses equivalentes a 0; 9; 18 e 36 t ha<sup>-1</sup> de matéria seca, aplicadas, primeiramente, no período de 55 dias. O solo foi incubado com os materiais vegetais em sacos de polietileno, vedados para que a umidade fosse mantida constante, mas esses foram abertos e revolvidos semanalmente para que o material vegetal não fosse decomposto sob condições anaeróbias.

Os micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn foram adicionados ao solo 15 dias antes da avaliação do fluxo difusivo, nas doses de 10 mg dm<sup>-3</sup>, utilizando solução contendo sais de sulfato.

### *Montagem da câmara de difusão e avaliação do fluxo difusivo*

As câmaras de difusão foram construídas com tubos de PVC com 10 cm de diâmetro e 5 cm de altura, vedadas na parte inferior com uma placa de isopor, proporcionando um volume de 0,393 dm<sup>3</sup>.

Para a montagem da câmara foi adicionado metade do solo com o material vegetal e, em seguida, foram acomodadas as lâminas de resina aniônica e catiônica (2,5 x 4 cm; 10 cm<sup>2</sup> por face), e sobre estas, o restante do solo. A utilização da resina trocadora de cátions (CR 61 CZR, Ionics Inc., E.U.A.) e da resina trocadora de ânions (204U2ARA, Ionics Inc., E.U.A.) teve o objetivo de avaliar o fluxo difusivo do Zn, Fe, Cu e Mn, pois essas servem de dreno para os micronutrientes e, portanto, simulam a presença de uma raiz para onde podem ser transportadas e adsorvidas formas inorgânicas e complexos organo-metálicos.

O solo com os tratamentos foi mantido a umidade correspondente à capacidade de campo (-30 kPa) por meio do envolvimento da câmara de difusão com filme de PVC, evitando assim, a perda de umidade durante o período de contato da lâmina de resina com solo. As câmaras foram mantidas em laboratório com uma temperatura ambiente de 25 °C ± 2. Decorridos 15 dias, as lâminas de cada câmara de difusão foram retiradas, lavadas com água deionizada corrente para retirar as partículas maiores de solo aderidas e então agitadas em frascos plásticos durante 30 min com água ultrapura (Milli-Q) para retirada de possíveis partículas de solo mais difíceis de serem removidas por água corrente. Em seguida, as lâminas foram colocadas em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> por 1,5 h de agitação (150 rpm) (Raij & Quaggio, 1983) para dessorção dos elementos e ácidos orgânicos adsorvidos. Nesses extratos foram determinados os teores de Zn, Fe, Cu e Mn por espectrofotometria de absorção atômica. Os possíveis ácidos orgânicos dessorvidos das resinas foram determinados por cromatografia de íons utilizando detecção por condutividade elétrica suprimida, após a remoção do excesso de cloreto com um cartucho On Guard Ag (Dionex, E.U.A.) (Silva et al., 2001). Coletaram-se amostras de solo depois da avaliação do fluxo difusivo para determinação dos micronutrientes em estudo, extraídos por Mehlich 1, resina aniônica e catiônica, fração hidrossolúvel, e pH em H<sub>2</sub>O, conforme descrito abaixo.

#### *Extração do Zn, Cu, Fe e Mn por resina iônica*

A amostras de solo coletadas após a avaliação do fluxo difusivo foram novamente secas ao ar e passadas em peneira de malha 2 mm. Para a extração dos micronutrientes com a resina aniônica e catiônica coletou-se 2,5 cm<sup>3</sup> de TFSA em erlenmeyer de 125 mL, adicionaram-se 25 mL de água deionizada (relação solo:solução de 1:10) e as resinas aniônica e catiônica, permanecendo em agitação constante durante um período de 16 h, sendo utilizadas resinas em forma de lâmina, anteriormente descritas na avaliação do fluxo difusivo. Após esse período, realizou-se a lavagem das resinas em água deionizada e a dessorção com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em frascos de plástico agitados a 150 rpm. Posteriormente determinaram-se os teores de Zn, Fe, Cu e Mn nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica.

#### *Extração do Zn, Cu, Fe e Mn hidrossolúveis*

Pesou-se o equivalente a 5 cm<sup>3</sup> de solo úmido, acondicionou-se em erlenmeyer de 125 ml, adicionou-se 15 mL de água deionizada e, então, agitou-se durante 15 min a uma velocidade de 150 rpm. Posteriormente a centrifugação (35 g) e a filtragem (filtro de membrana de 0,45 µm) realizou-se a determinação dos teores de Zn, Cu, Fe e Mn do sobrenadante por espectrofotometria de absorção atômica.

#### *Extração do Zn, Cu, Fe e Mn por Mehlich 1*

Utilizou-se solução extratora Mehlich 1 relação solo:solução 1:10 (Galvão & Souza, 1985) e tempo de agitação de 10 min, deixando-se a solução extratora em contato com o solo em repouso de um dia para o outro. No dia seguinte, no sobrenadante, determinou-se os teores dos micronutrientes em estudo por espectrofotometria de absorção atômica.

#### *Determinação do pH*

Coletou-se 10 cm<sup>3</sup> de solo em potes plásticos de 50 mL onde se adicionou 25 mL de água deionizada. As amostras foram agitadas continuamente durante 5 min, deixadas em repouso durante 30 min e imediatamente mediu-se o pH utilizando-se um potenciômetro.

### *Extração e determinação dos ácidos orgânicos dos materiais vegetais*

Pesou-se 0,1 g de material vegetal seco e triturou-se em moinho equipado com peneira de 0,5 mm, o qual foi macerado em almofariz na presença de N líquido, com o intuito de favorecer a quebra do tecido vegetal. Após essa fase, o material vegetal foi macerado em 4 mL de água ultrapura e centrifugado (35 g) por quatro vezes, durante 3 min, até que o sobrenadante não mais apresentasse coloração esverdeada. As amostras foram concentradas sob vácuo e, posteriormente, reconstituídas em 1 mL de água ultrapura, e passadas em filtro de membrana de 0,45 µm. Antes de proceder-se a análise por cromatografia de íons (Silva et al., 2001) as amostras de milho foram diluídas novamente 20 vezes e as de feijão quando 10 vezes.

### *Análise estatística*

Os resultados foram submetidos à análise de variância, utilizando-se o programa estatístico SAEG (Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas) e, quando pertinentes, foram realizadas análise de regressão e de correlação linear simples.

## **5. RESULTADOS**

### **5.1. Fluxo difusivo**

O fluxo difusivo de Cu, Fe, Zn e Mn para a resina aniônica (FDRA) e de Zn e Mn para a resina catiônica (FDRC) foi influenciado ( $p < 0,001$ ) pelas doses crescentes de material vegetal, apresentando variações para os diferentes períodos de incubação e tipo de adubo verde. O fluxo difusivo do Zn para a resina aniônica teve comportamento cúbico em função do tempo, e foi superior no solo que recebeu material vegetal em relação ao tratamento que não recebeu o material vegetal (Figura 2.1). As doses de 18 e 36 t ha<sup>-1</sup> de feijão quando promoveram, após 55 dias de incubação, o maior fluxo difusivo de Zn no solo. Verificou-se também que o fluxo difusivo de Zn para a resina catiônica (Figura 2.1) foi beneficiado pelo aumento do tempo de incubação dos materiais vegetais. No entanto, o fluxo difusivo aos 55 dias foi maior nas menores doses.

O fluxo difusivo do Cu e Fe para a resina catiônica foi abaixo do limite de detecção, o que evidencia a alta capacidade desse solo em reter esses

micronutrientes. Isso restringe o seu transporte principalmente a formas orgânicas complexadas, por terem maior solubilidade e mobilidade no solo.

O fluxo difusivo de Cu para a resina aniônica, com ambos os resíduos vegetais, apresentou comportamento semelhante ao longo do tempo de incubação, embora o valor inicial encontrado para a dose de 36 t ha<sup>-1</sup> de milho tenha sido duas vezes maior que os maiores valores de fluxo difusivo de Cu no solo que recebeu guandu (Figura 2.2). O fluxo difusivo do Cu foi maior para os períodos de incubação mais curtos, sendo que, após 55 dias de incubação, obtiveram-se valores bastante baixos para todos os tratamentos testados.

A adição de doses crescentes de material vegetal ao solo aumentou o fluxo difusivo de Fe para a resina aniônica nos primeiros 25 dias de incubação, obtendo-se um comportamento quadrático ao longo do tempo (Figura 2.3). A maior liberação de compostos hidrossolúveis pela adição de resíduos vegetais é provavelmente a principal razão para esse comportamento.

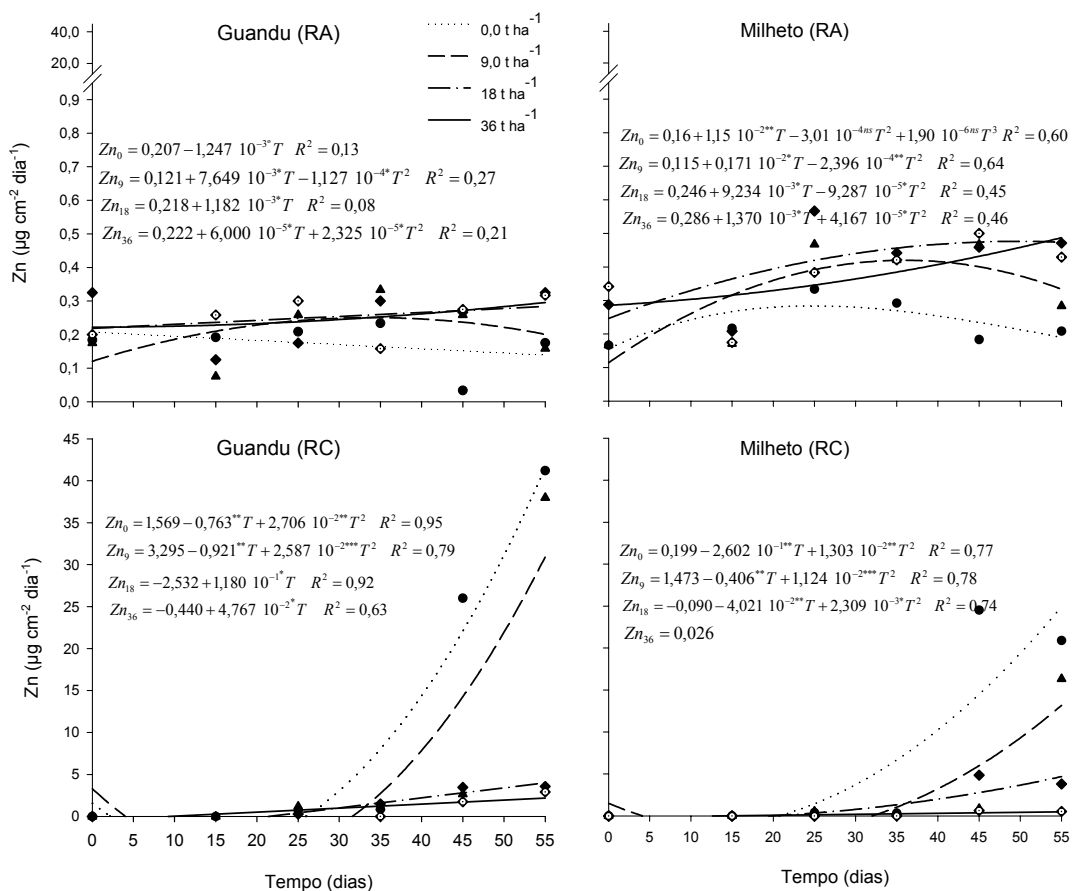


Figura 2.1. Fluxo difusivo de Zn para as resinas aniônica (RA) e catiônica (RC) influenciados pelo tempo de incubação (dias) e doses (0,0; 9,0; 18 e 36 t ha<sup>-1</sup>) de matéria seca de feijão guandu e milho.

O Mn foi o elemento que apresentou maior fluxo difusivo para a resina catiônica (Figura 2.3), sendo que se observou um acentuado aumento na sua difusão quando houve maior tempo de incubação e na presença de maiores doses de guandu e milho.

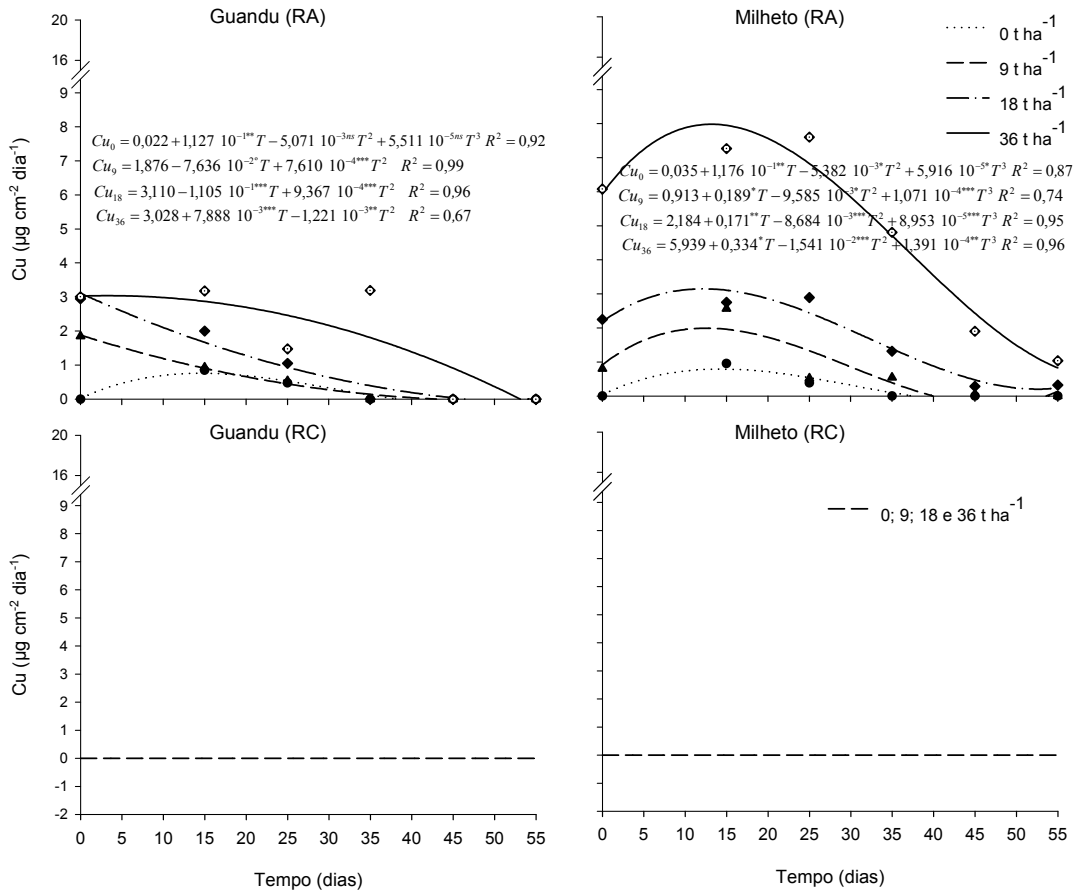


Figura 2.2. Fluxo difusivo de Cu para as resinas aniônica (RA) e catiônica (RC) influenciados pelo tempo de incubação (dias) e doses (0; 9; 18 e 36 t ha<sup>-1</sup>) de matéria seca de feijão guandu e milho.

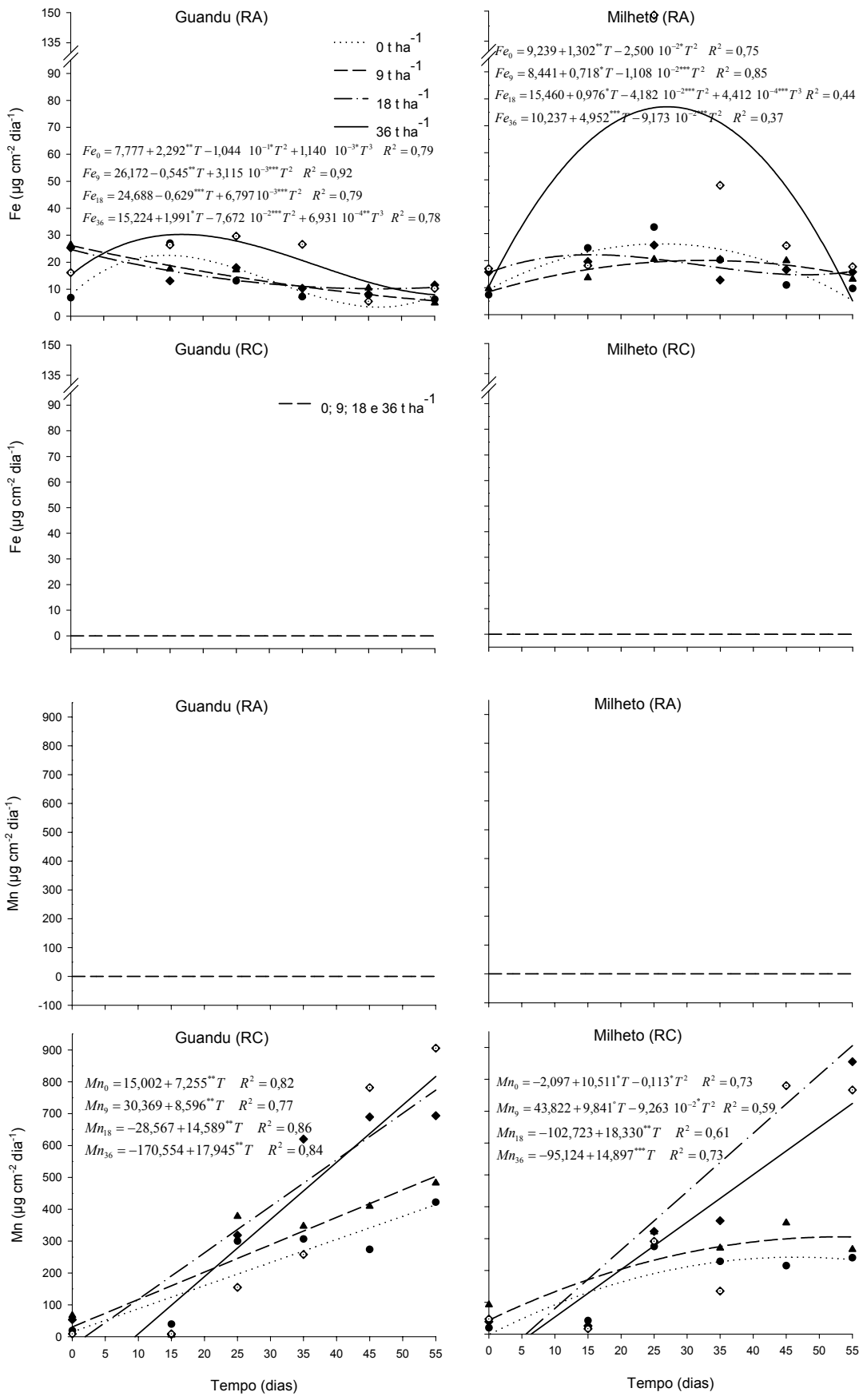


Figura 2.3. Fluxo difusivo de Fe e Mn para as resinas aniônica (RA) e catiônica (RC) influenciados pelo tempo de incubação (dias) e doses (0; 9; 18 e 36 t ha<sup>-1</sup>) de matéria seca de feijão guandu e milho.

Determinou-se por cromatografia iônica os diversos ácidos orgânicos presentes nos materiais vegetais (Figura 2.4). Anteriormente à determinação, as amostras de milho foram diluídas em água 20 vezes e as de feijão guandu 10 vezes, mesmo assim encontrou-se uma maior concentração de ânions orgânicos, especialmente malato e oxalato, no extrato do milho do que no material vegetal do feijão guandu, o que pode ser visualizado pela área total de cada pico encontrado. Esse resultado pode explicar a maior eficiência do milho em manter maior fluxo difusivo de alguns micronutrientes catiônicos no solo, tais como o Cu e o Fe, principalmente para a resina aniônica.

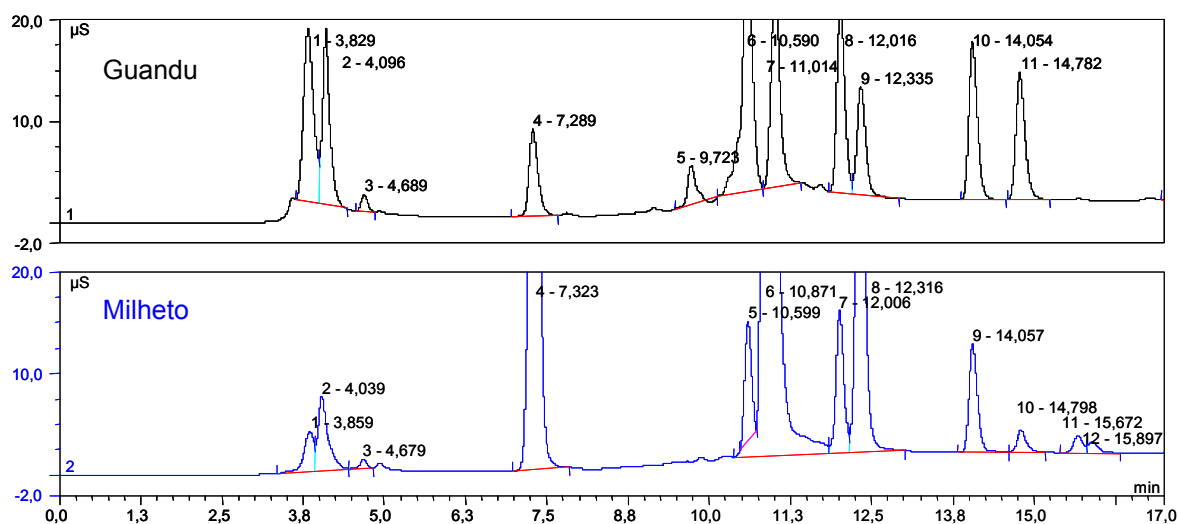


Figura 2.4. Cromatogramas demonstrando a presença de ácidos orgânicos nos extratos vegetais de guandu e milho. **Guandu:** 1. acetato, 2. formato, 3. butarato, 4. cloreto, 6. malato, 7. malonato/tartarato, 8. fumarato, 9. oxalato, 10. fosfato, 11. citrato; **Milheto:** 1. acetato, 2. formato, 3. butarato, 4. cloreto, 5. succinato, 6. malato, 7. fumarato, 8. oxalato, 9. fosfato, 10. citrato, 12. isocitrato.

## 5.2. Micronutrientes extraíveis com resinas aniônica e catiônica

A adição de material vegetal nas diferentes doses e tempos de incubação ao solo proporcionou variações significativas nos teores de Zn, Cu, Fe e Mn no solo extraíveis pela resina iônica, sendo a interação entre tipo de material vegetal, doses e tempo de incubação significativa para Zn extraído por resina aniônica (ZnERA), Zn extraído por resina catiônica (ZnERC), Fe extraído por resina aniônica (FeERA) e Mn extraído por resina catiônica (MnERC) ( $p < 0,001$ ), e não significativa para Cu extraído por resina aniônica (CuERA) ( $p > 0,1$ ).



O teor de Zn extraível por resina aniônica (Figura 2.5), da mesma forma que no fluxo difusivo, foi substancialmente superior no solo que recebeu material vegetal em relação ao tratamento que não recebeu o resíduo vegetal e, inferior quando extraído por resina catiônica.

A adição de maiores doses de material vegetal aumentou o teor de Cu extraível pela resina aniônica somente quando na presença de milho, o que indica a maior eficiência desse material vegetal em manter maiores teores desse nutriente em formas lábeis no solo. Esses teores foram maiores com períodos de incubação do material vegetal ao redor dos 25 dias. Resultados semelhantes foram encontrados para Fe extraído por resina aniônica, onde, mais uma vez, o milho mostrou-se mais eficiente que o guandu em aumentar o teor trocável do nutriente no solo.

Para FeERC, CuERC e MnERA não foi possível fazer leituras pelo método de determinação adotado devido aos metais estarem abaixo do limite de detecção. Esses resultados confirmam que a grande maioria do Fe e do Cu lábeis para as plantas encontra-se associado a ânions, formando complexos com carga líquida negativa, acarretando maior extração desses micronutrientes pela resina aniônica. Já para Mn (Figura 2.6), as formas extraídas pela resina catiônica foram maiores que aquelas extraídas pela resina aniônica após a adição de doses crescentes de ambos os materiais vegetais, e o aumento do tempo de incubação contribuiu para a obtenção de maiores teores desse micronutriente.

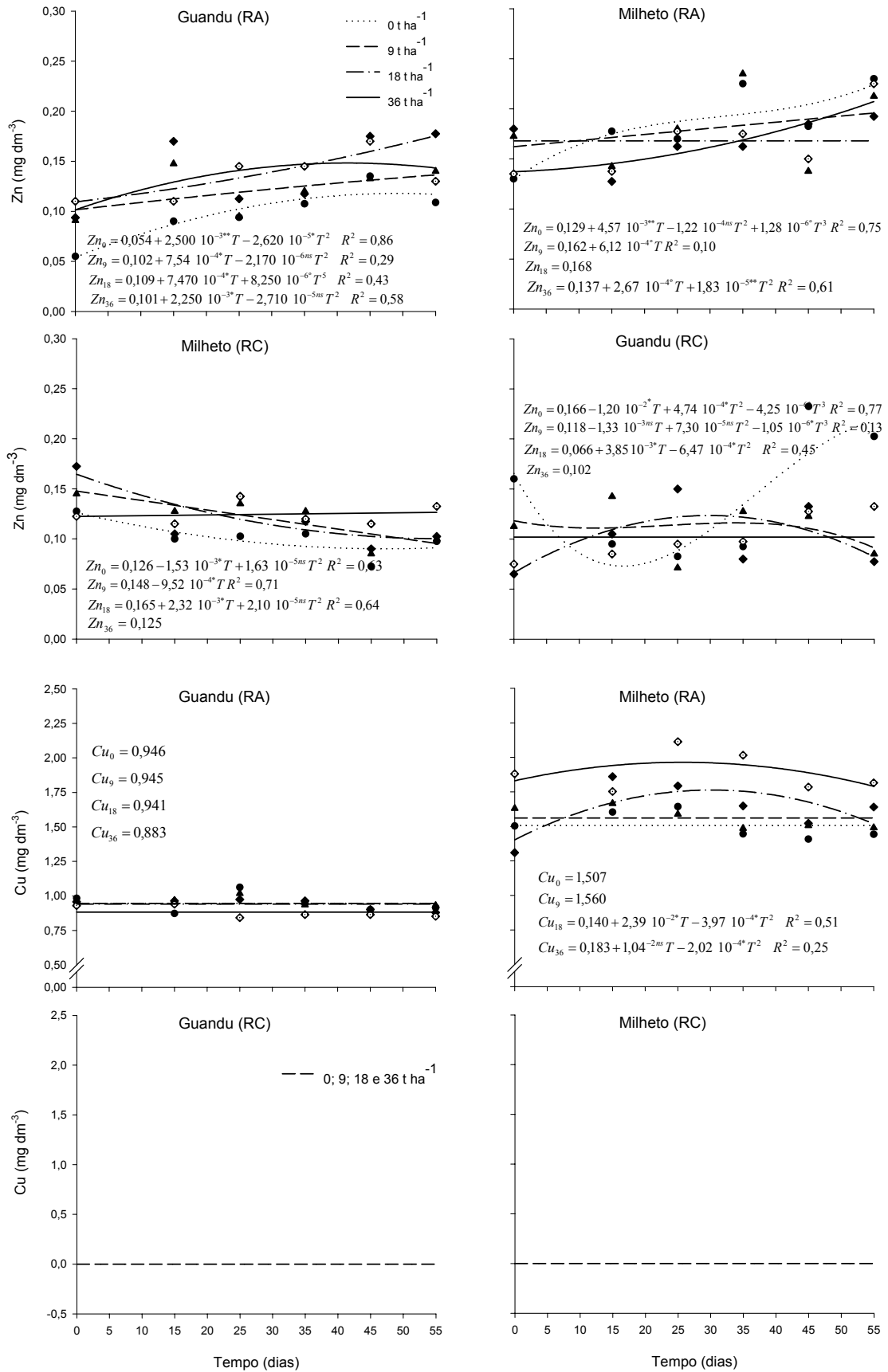


Figura 2.5. Teores de Zn e Cu extraível por resinas aniônica (ERA) e catiônica (ERC) influenciados pelo tempo de incubação (dias) e doses (0,0; 9,0; 18 e 36 t ha<sup>-1</sup>) de matéria seca de feijão guandu e milheto.

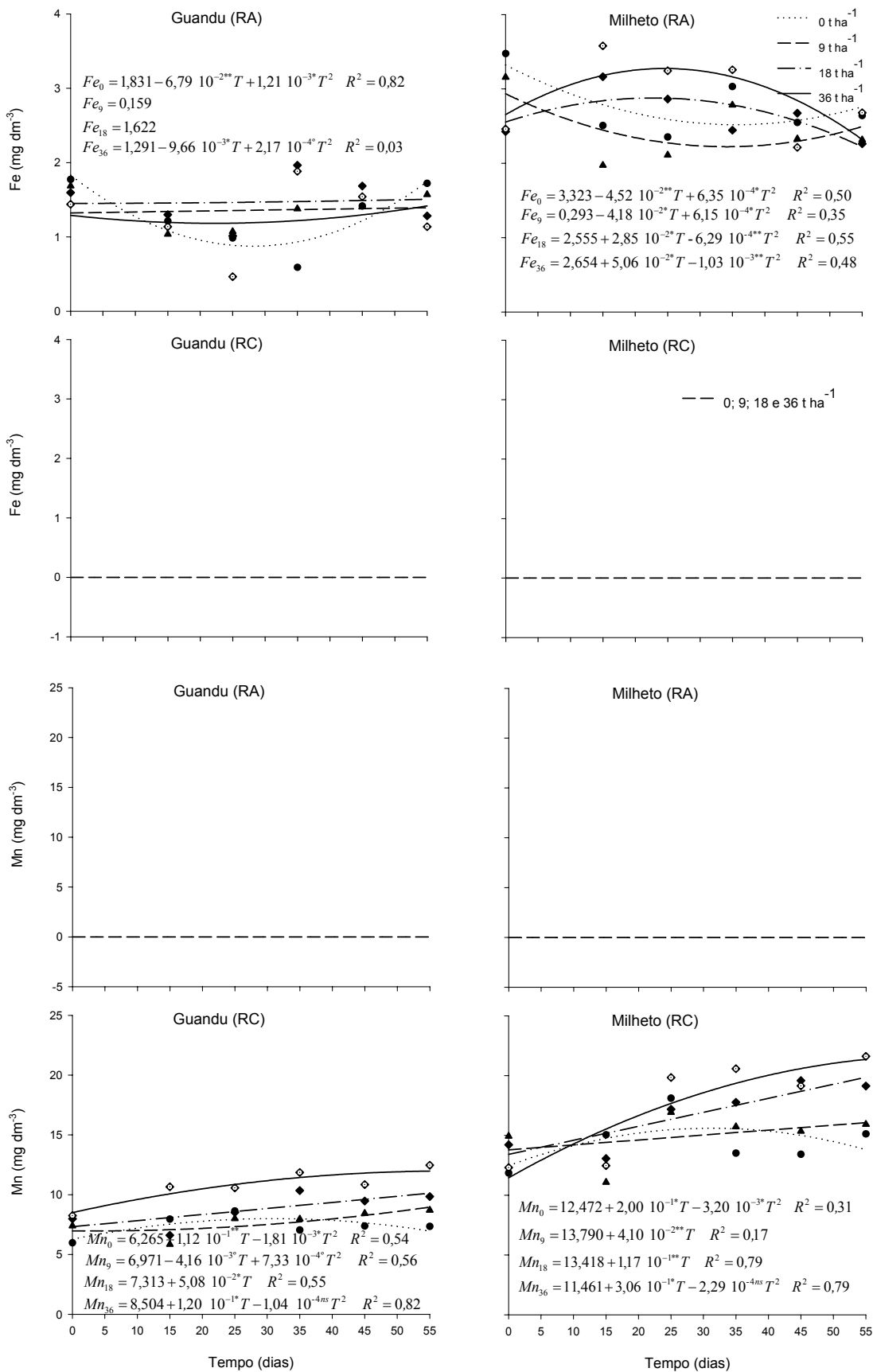


Figura 2.6. Teores de Fe e Mn extraível por resinas aniônica (ERA) e catiônica (ERC) influenciados pelo tempo de incubação (dias) e doses (0; 9; 18 e 36 t ha<sup>-1</sup>) de matéria seca de feijão guandu e milheto.

### **5.3. Micronutrientes hidrossolúveis**

Os teores de Fe, Mn e Cu hidrossolúveis (FeA, MnA e CuA, respectivamente) após a adição dos tratamentos também foram influenciados ( $p < 0,001$ ). Porém, não foi possível determinar o teor do Zn em decorrência da sua baixa concentração na solução extraída.

O aumento das doses dos materiais vegetais proporcionou acréscimo nos micronutrientes hidrossolúveis, principalmente nos estágios iniciais de incubação dos resíduos para o Cu e o Fe, e nos períodos mais longos de incubação para o Mn (Figura 2.7). O fator tempo possibilitou a verificação de diferentes comportamentos das curvas de disponibilidade dos micronutrientes hidrossolúveis. Sendo assim, notou-se que grande parte do Cu e do Fe que foi solubilizado e liberado para a solução do solo nos estágios iniciais de incubação dos materiais vegetais, após 55 dias teve seu teor reduzido, em decorrência, possivelmente, da sua baixa estabilidade na solução do solo (principalmente  $\text{Fe}^{3+}$ ) e da grande capacidade do solo, de modo geral, em reter esses micronutrientes sob formas pouco disponíveis para a planta. Para o Mn esse comportamento foi modificado quando se adicionou doses mais elevadas dos materiais, havendo uma grande contribuição para o aumento do teor desse para os tempos mais prolongados de incubação nas doses de 18 e 36  $\text{t ha}^{-1}$  do guandu e 36  $\text{t ha}^{-1}$  do milho (Figura 2.7).

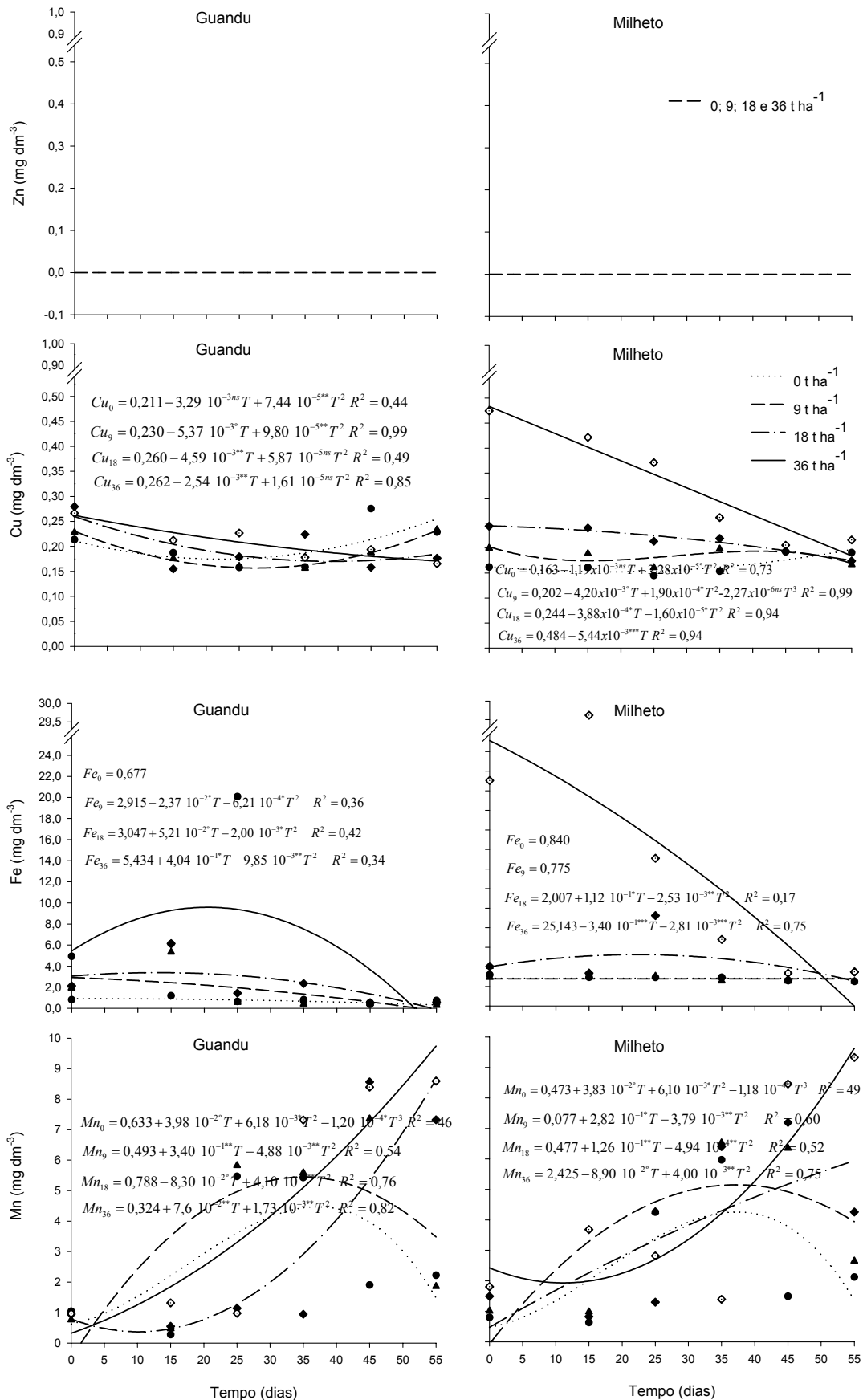


Figura 2.7. Teores de Zn, Cu, Fe e Mn hidrossolúvel influenciados pelo tempo de incubação (dias) e doses (0,0; 9,0; 18 e 36 t ha<sup>-1</sup>) de matéria seca de feijão guandu e milheto.

#### **5.4. Micronutrientes extraíveis por Mehlich 1**

Os teores de Cu, Fe e Mn extraíveis pelo Mehlich 1 foram significativamente afetados pelas doses de material vegetal ( $p < 0,001$ ), pelo tempo de incubação ( $p < 0,1$ ) e pelo tipo de material vegetal ( $p < 0,001$ ). Já o teor de Zn no solo foi afetado significativamente pelo tipo de material vegetal e tempo de incubação ( $p < 0,001$ ), mas não pelas doses aplicadas ( $p > 0,1$ ). Também, em forma global, não se observou interação significativa entre os três fatores estudados para o teor de Zn, Cu e Mn (Figura 2.8). No entanto, verificou-se para o Zn comportamento quadrático para o tratamento que teve  $0 \text{ t ha}^{-1}$  de material vegetal do guandu em função do tempo de incubação. Para o milho, verificou-se tendência semelhante, porém não significativa ( $p > 0,1$ ) no teor de Zn nas doses  $0$  e  $9 \text{ t ha}^{-1}$ , e acréscimo significativo no seu teor nas doses de  $18$  ( $p < 0,05$ ) e  $36 \text{ t ha}^{-1}$  ( $p < 0,001$ ) com o aumento do tempo de incubação. No entanto, deve-se ressaltar que essas variações foram de pequena magnitude.

Para o Cu (Figura 2.8) notou-se um aumento significativo no teor extraível por Mehlich 1 em função do tempo no solo que recebeu  $0 \text{ t ha}^{-1}$  de material de feijão guandu. Com o milho, verificou-se um aumento linear significativo no teor de Cu extraído por Mehlich 1 somente na maior dose ( $36 \text{ t ha}^{-1}$ ).

A interação entre os três fatores estudados foi significativa ( $p < 0,001$ ) para o teor de Fe extraído do solo por Mehlich 1, sendo que o aumento das doses de material vegetal aumentaram o Fe extraído (Figura 2.8). A maioria das curvas de resposta estudadas mantiveram o teor de Fe constante até 55 dias de incubação. Somente a maior dose ( $36 \text{ t ha}^{-1}$ ) tanto para guandu, quanto para milho, proporcionaram variações no teor do nutriente ao longo do tempo; o guandu (média de  $78,5 \text{ mg dm}^{-3}$ ) com comportamento linear e o milho com comportamento quadrático (média de  $107,1 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

O Mn teve comportamento semelhante ao do Fe em relação às doses dos materiais vegetais aplicadas ao solo, com maiores teores para as maiores doses incubadas, o que não se repetiu ao longo do tempo de incubação, onde somente a maior dose do guandu aumentou ( $p < 0,1$ ) o teor do Mn até 15 dias após a incubação, com posterior declínio.

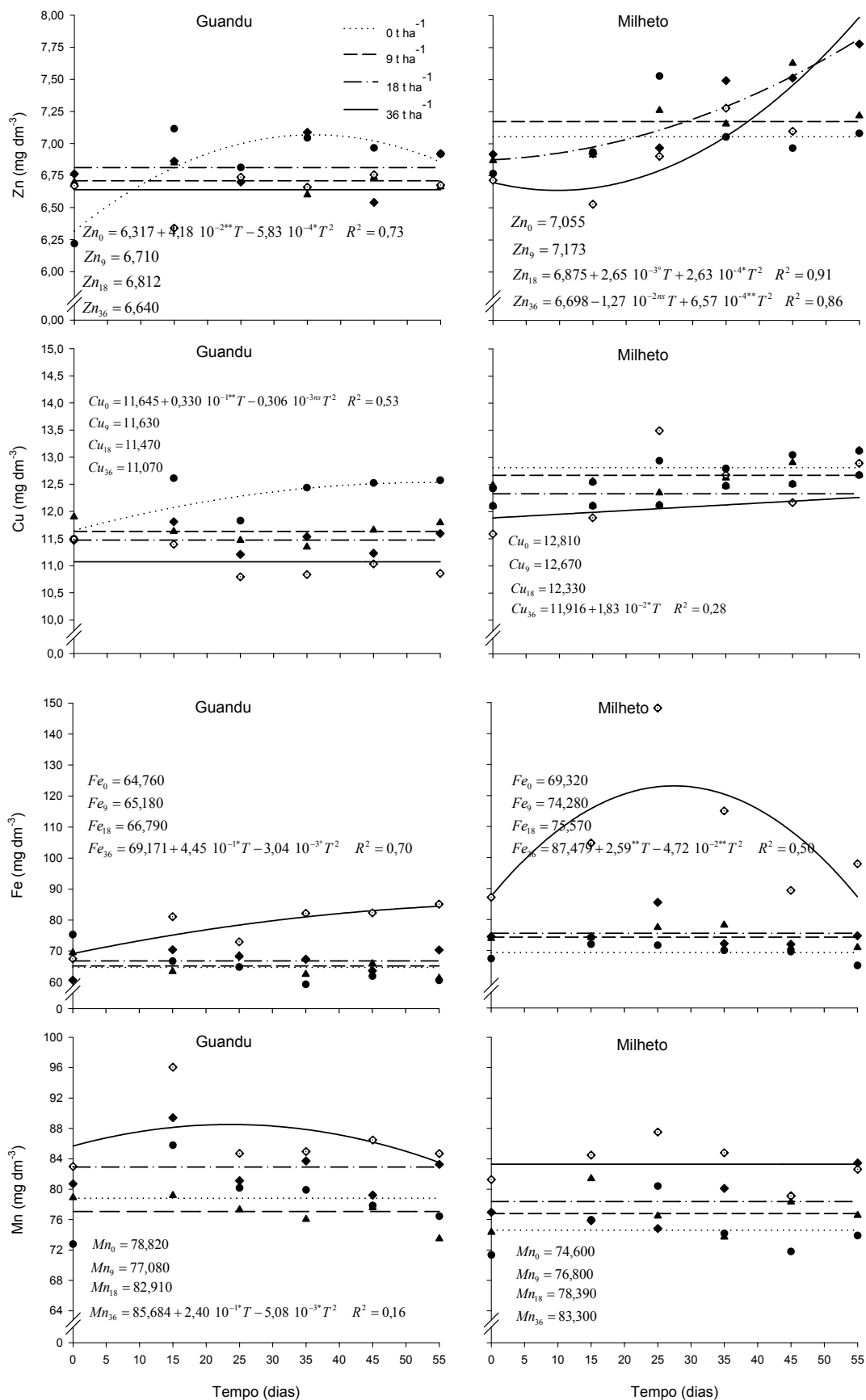


Figura 2.8. Teores de Zn, Cu, Fe e Mn por Mehlich 1 influenciados pelo tempo de incubação (dias) e doses (0,0; 9,0; 18 e 36 t ha<sup>-1</sup>) de matéria seca de feijão guandu e milheto.

### 5.5. pH do solo

A adição de material vegetal ao solo também proporcionou alteração no seu pH. De modo geral, seu efeito foi mais pronunciado nos primeiros 15 dias de incubação, tanto para guandu quanto para milho. Do tempo 0 aos 55 dias de incubação ocorreu redução de natureza quadrática de aproximadamente uma unidade de pH para todos os tratamentos. Contudo, essa redução parece ter sido atenuada pela adição das doses crescentes de material vegetal, principalmente do milho, possivelmente pela maior presença de ânions orgânicos em comparação ao guandu.

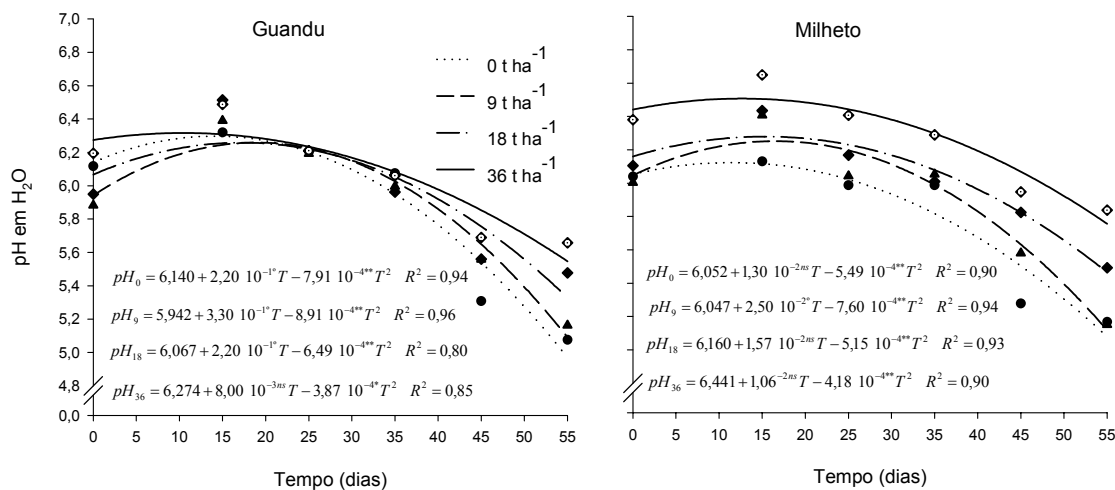


Figura 2.9. pH do solo afetado pelo tempo de incubação (dias) e doses (0; 9; 18 e 36 t ha<sup>-1</sup>) de matéria seca de feijão guandu e milho.



## **5.6. Relação entre fluxo difusivo e teores extraíveis do solo**

De modo geral, observou-se baixas correlações entre o fluxo difusivo e as outras variáveis testadas, mas algumas delas foram altamente significativas (Quadro 1). O fluxo difusivo de Zn para a resina catiônica (ZnRC) apresentou correlação negativa com pH do solo ( $r=-0,72^{****}$ ), ou seja, com o aumento do pH ocorreu redução no fluxo difusivo do zinco sob forma catiônica na solução do solo.

Da mesma forma que para o Zn, não se observou correlações para o Cu, mas, no entanto, o fluxo difusivo deste para a resina aniônica teve correlação positiva ( $r=0,57^{***}$ ) com o pH do solo. Neste estudo, o maior aporte de material vegetal além de ter elevado o pH do solo, também aumentou o fluxo difusivo do Cu para a resina aniônica no início do período de incubação, e como já mencionado, com o transcorrer do tempo, concomitantemente a diminuição no pH do solo, ocorreu redução do fluxo difusivo do Cu para a resina aniônica.

Em relação ao Fe, notou-se maior correlação positiva ( $r=0,70^{****}$ ) entre o fluxo difusivo para a resina aniônica e o teor de Fe extraível por Mehlich 1, sugerindo que, para esse nutriente, o Mehlich 1 mostrou ser eficiente em extrair formas aniônicas complexadas com o Fe e que são mais móveis no solo.

Foi observado que o fluxo difusivo do Mn para a resina catiônica teve correlação positiva ( $r=0,73^{****}$ ) com o Mn hidrossolúvel, demonstrando que o maior fluxo difusivo do Mn para a resina catiônica é reflexo do maior teor hidrossolúvel do Mn na solução do solo. O que chama a atenção é a correlação negativa existente entre pH e o fluxo difusivo do Mn para a resina catiônica ( $r=-0,48^{****}$ ), apontando para uma possível diminuição da disponibilidade desse nutriente nas formas catiônicas acarretadas pelo aumento do pH do solo.

Quadro 2.1. Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os vários resultados obtidos relativos ao fluxo difusivo e aos métodos de extração

Zn						
	FDRA <sup>1</sup>	FDRC <sup>2</sup>	ERA <sup>3</sup>	ERC <sup>4</sup>	M <sup>6</sup>	pH <sup>7</sup>
FDRC	-0,290 <sup>***</sup>	-	-	-	-	-
ERA	0,008 <sup>ns</sup>	-0,076 <sup>ns</sup>	-	-	-	-
ERC	0,150 <sup>*</sup>	0,214 <sup>**</sup>	-0,088 <sup>ns</sup>	-	-	-
M	0,340 <sup>***</sup>	-0,001 <sup>ns</sup>	-0,249 <sup>ns</sup>	0,254 <sup>***</sup>	-	-
pH	-0,001 <sup>ns</sup>	-0,720 <sup>***</sup>	0,064 <sup>ns</sup>	-0,261 <sup>***</sup>	-0,154 <sup>*</sup>	-

Cu					
	FDRA <sup>1</sup>	ERA <sup>3</sup>	A <sup>5</sup>	M <sup>6</sup>	pH <sup>7</sup>
ERA	-0,290 <sup>***</sup>	-	-	-	-
A	0,008 <sup>ns</sup>	-0,076 <sup>ns</sup>	-	-	-
M	0,150 <sup>*</sup>	0,214 <sup>**</sup>	-0,088 <sup>ns</sup>	-	-
pH	0,570 <sup>***</sup>	0,213 <sup>**</sup>	0,250 <sup>***</sup>	-0,160 <sup>*</sup>	-

Fe					
	FDRA <sup>1</sup>	ERA <sup>3</sup>	A <sup>5</sup>	M <sup>6</sup>	pH <sup>7</sup>
ERA	0,258 <sup>***</sup>	-	-	-	-
A	0,313 <sup>***</sup>	0,149 <sup>*</sup>	-	-	-
M	0,703 <sup>***</sup>	0,425 <sup>***</sup>	0,439 <sup>***</sup>	-	-
pH	0,315 <sup>***</sup>	0,074 <sup>ns</sup>	0,462 <sup>***</sup>	0,352 <sup>***</sup>	-

Mn					
	FDRC <sup>2</sup>	ERC <sup>4</sup>	A <sup>5</sup>	M <sup>6</sup>	pH <sup>7</sup>
ERC	0,316 <sup>***</sup>	-	-	-	-
A	0,729 <sup>***</sup>	0,272 <sup>***</sup>	-	-	-
M	0,045 <sup>ns</sup>	-0,003 <sup>***</sup>	0,027 <sup>ns</sup>	-	-
pH	-0,484 <sup>***</sup>	-0,261 <sup>***</sup>	-0,263 <sup>***</sup>	0,283 <sup>***</sup>	-

<sup>ns</sup>, <sup>o</sup>, <sup>\*</sup>, <sup>\*\*</sup>, <sup>\*\*\*</sup> - não significativo, significativo a p < 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente; <sup>1</sup> fluxo difusivo para resina aniônica; <sup>2</sup> fluxo difusivo para resina catiônica; <sup>3</sup> extração por resina aniônica; <sup>4</sup> extração por resina catiônica; <sup>5</sup> hidrossolúvel; <sup>6</sup> extração por Mehlich 1; <sup>7</sup> pH em água

## 6. DISCUSSÃO

A determinação do fluxo difusivo de nutrientes contempla uma região específica do solo onde as reações de dissolução, complexação ou adsorção entre o nutriente, os colóides inorgânicos e os compostos orgânicos ocorrem na presença de um “simulador radicular”, a resina iônica, que possui a capacidade de adsorver o nutriente ou o composto transportado por diferença de concentração até a superfície da lâmina ionicamente carregada, durante um determinado período de tempo. Dessa forma, o processo está sujeito, da mesma forma que a

raiz da planta, a competição com a superfície dos argilominerais, microorganismos e a matéria orgânica do solo pelo nutriente, o que proporciona uma melhor representação temporal do que pode ser transportado a curtas distâncias.

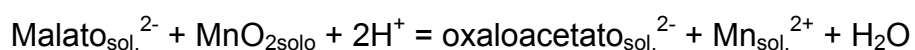
Os resultados sugerem que a adição de resíduos vegetais ao solo aumenta o fluxo difusivo de Zn, Cu e Fe para a resina aniônica (Figuras 2.1, 2.2 e 2.3), possivelmente como complexos organo-metálicos. Esse resultado também foi obtido quando se testou o processo de extração por resina aniônica (Figuras 2.5 e 2.6). A liberação de ácidos orgânicos presentes no tecido vegetal (Figura 2.4) favorece a formação desse tipo de complexos com os íons metálicos do solo e também contribui para a elevação do pH e CTC do solo (Franchini et al., 1999); o primeiro principalmente pela reação de troca de ligantes entre ânions orgânicos e OH terminal em óxidos de Fe e Al (Hue e Amien, 1989) e o segundo aumentando a saturação por bases no complexo coloidal do solo.

Os micronutrientes catiônicos apresentam diferentes graus de afinidade com os compostos orgânicos do solo, e essa afinidade geralmente segue a ordem descrita por Irwing-Williams:  $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$ . Essa seqüência nem sempre é observada, pois existem vários fatores, tais como a natureza do sítio de carga negativa e sua conformação molecular, que podem alterar a afinidade de um ligante pelo cátion (Canellas et al., 1999). Os dados de fluxo difusivo e extração por resina iônica para Fe e Cu mostraram que existe maior afinidade desses com os compostos orgânicos em comparação ao Zn e Mn, ou seja, uma fração maior dos micronutrientes foi adsorvida a resina aniônica, possivelmente pela formação de complexos organo-metálicos com carga líquida negativa. Já o Mn encontrou-se basicamente adsorvido a resina catiônica e o Zn apresentou comportamento intermediário. Agbenin et al. (1999) trabalhando na extração de Fe, Cu, Zn e Mn com resina de troca iônica mista modificada, saturada com ligantes orgânicos e inorgânicos, observaram que a resina saturada com citrato de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  extraiu mais Cu que outras resina-ligantes testadas ( $NaCl$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $NaHCO_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $NaF$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; acetado de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e tartarato de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Corroborando os resultados encontrados no presente estudo, esses mesmos autores também reportaram que a solubilidade de Fe e de Cu é fortemente controlada por complexos orgânicos.

Para esses nutrientes (Cu e Fe) verificou-se maior teor hidrossolúvel e fluxo difusivo dos mesmos no início do período de incubação ( $\pm$  25 dias), sugerindo que a liberação de compostos orgânicos hidrossolúveis lixiviados do próprio tecido vegetal aplicado contribuíram para a dissolução e formação de complexos com o Fe e o Cu do solo. Esses compostos orgânicos, tais como ácidos orgânicos de baixo peso molecular (ex: citrato, malato, etc.), os quais foram identificados nos materiais vegetais utilizados, podem formar complexos com os micronutrientes na solução do solo e reduzir a possibilidade da precipitação como óxidos de menor solubilidade (Lindsay, 1977; Bayer e Mielniczuk, 1999), além de favorecer a dissolução de minerais (Strobel, 2001) e formar ligações com os sítios de adsorção dos argilominerais do solo (van Hees, et al., 2003), aumentando a sua disponibilidade para as plantas. Com o passar do tempo esses compostos lixiviados do material vegetal para a solução do solo são fortemente adsorvidos pelos colóides inorgânicos do solo (Jones, 1998) e, ou decompostos pela atividade microbiana do meio, reduzindo assim o potencial de complexação (Franchini et al., 1999; 2001). Isso é suportado pelo fato de que grande parte do Fe e do Cu que inicialmente encontrava-se em solução (fração hidrossolúvel) até 25 dias de incubação dos materiais vegetais teve uma redução e, desse modo, acarretou diminuição do fluxo difusivo no solo.

Esses resultados reforçam a importância da utilização de práticas de manejo que levem a um aporte contínuo de material vegetal ao solo e, conseqüentemente, de compostos orgânicos que mantenham ao longo do tempo quantidades suficientemente móveis desses micronutrientes e que possam ser transportados para as raízes para manter o bom desenvolvimento das plantas.

De maneira contrastante ao Fe e Cu, o fluxo difusivo do Zn e do Mn aumentou com o tempo de incubação do material vegetal, e isso pode estar associada à redução do pH do solo com o aumento do tempo de incubação, possibilitando o aumento do  $H^+$  em solução solo, que juntamente da presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular podem ter favorecido a dissolução e a liberação do  $Zn^{2+}$  e do  $Mn^{2+}$  para a solução do solo. Godo & Reisenauer (1980) demonstraram o importante papel do malato na dissolução de  $MnO_2$  e o aumento do  $Mn^{2+}$  na solução do solo:



A maior disponibilidade de Mn pode também estar associada à formação de complexos com compostos orgânicos de baixo peso molecular. De fato, Hue et al. (2001) verificaram que ao adicionar 5 e 10 g kg<sup>-1</sup> de folhas de *Vigna unguiculata* L. e lodo de esgoto em solos do Havaí houve incremento do Mn na solução do solo e na parte aérea da cultura da soja (chegando a atingir teores fitotóxicos) devido ao maior efeito de dissolução e de complexação desse nutriente no solo, demonstrando que a adição de compostos orgânicos ao solo cria um ambiente de redução, diminuindo o suprimento de O<sub>2</sub> devido à intensa atividade microbiana e produzindo compostos orgânicos que podem dissolver e manter uma quantidade alta de Mn em solução (Hue et al., 2001).

A adição de material vegetal ao solo também proporcionou aumento no pH, principalmente nos primeiros 15 dias de incubação e, foi mais acentuada para os tratamentos com milho. Franchini et al. (1999) observaram que após a aplicação de extratos de resíduos de adubos verdes (aveia e nabo) houve um aumento significativo do pH do solo. Esse efeito está de acordo com resultados de pesquisa sob condições de campo, onde a manutenção de material vegetal na superfície do solo em sistemas de plantio direto implantado há oito anos proporcionou a manutenção do pH em água de 0,4 a 0,5 unidades superior àquele no sistema convencional (Rheinheimer, et al., 1998).

A elevação do pH do solo pode ser atribuída à adsorção do H<sup>+</sup> pelos grupos funcionais de superfície dos compostos orgânicos dos resíduos vegetais, que são liberados em maior quantidade no início da decomposição do material vegetal (Amaral et al., 2000), e a adsorção e a precipitação de Al<sup>3+</sup> (Miyazawa et al., 1993). O deslocamento de OH<sup>-</sup> da superfície dos colóides devido à troca de ligantes com os grupamentos carboxílicos dos ácidos orgânicos também é outra possibilidade. A magnitude dessas reações da fração hidrossolúvel dos resíduos vegetais com o solo são muito rápidas, e drasticamente reduzidas com o passar do tempo (Franchini et al., 1999; 2001), o que também foi verificado no presente estudo após 15 dias de incubação, com a redução de uma unidade do pH do solo até o período de 55 dias.

Para condições normais de cultivo (pH 5,5 a 6,5) a presença de ligantes orgânicos no solo toma grande importância para a manutenção de formas disponíveis de alguns micronutrientes. Temminghoff et al. (1997) concluíram que para pH 3,9 apenas 30 % do Cu em solução estava ligado ao carbono orgânico

dissolvido (DOC), enquanto que para pH 6,6 mais de 99 % do Cu em solução formou ligação com o DOC.

A correlação negativa verificada entre o pH e o fluxo difusivo de Zn ( $r=-0,72^{****}$ ) e Mn ( $r=-0,48^{****}$ ) para a resina catiônica e a correlação positiva encontrada para o Cu ( $r=0,57^{****}$ ) e o Fe ( $r=0,32^{****}$ ) para a resina aniônica demonstram que concomitantemente ao aumento do pH do solo ocorre naturalmente uma maior manutenção ou transporte de Cu e Fe como complexos organo-metálicos com carga líquida negativa. A importância dos compostos orgânicos na mobilidade de elementos metálicos também foi ressaltada por Li & Shuman (1996a), os quais observaram que a adição do extrato de cama de aviário em colunas de lixiviação acelerou o movimento de Zn e Cd no perfil do solo pela maior mobilização como compostos orgânicos e que sua complexação pode proporcionar redistribuição desses na fração trocável e solúvel em água (Li & Shuman, 1997b). Tão logo essas formas orgânicas entram em equilíbrio no solo, inversamente a redução do pH, ocorre aumento do transporte das formas catiônicas de Zn e Mn para a resina catiônica, provavelmente em função da maior solubilidade dos minerais que controlam sua concentração em solução sob condições de solo mais ácido (Lindsay, 1977; Barber, 1995).

O método de extração com resina iônica mostrou maior sensibilidade do que o método de extração com Mehlich 1 em determinar frações potencialmente difundíveis de Zn, Cu, Fe e Mn para as raízes quando da presença de resíduos vegetais. Contudo, os baixos coeficientes de correlação encontrados entre o fluxo difusivo dos micronutrientes e os teores obtidos por meio de extração aquosa, por Mehlich 1 e por resinas catiônica e aniônica, sugerem que essas metodologias apresentam uma baixa sensibilidade para determinar as quantidades desses elementos que poderiam ser transportados por difusão até a superfície da resina ao longo do tempo. Fica evidente, portanto, que a utilização de ambas as resinas (aniônica e catiônica) é de fundamental importância para a quantificação do potencial de transporte dos micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn no solo via fluxo difusivo, especialmente em solos sob sistemas conservacionistas, como o plantio direto.

## **7. CONCLUSÕES**

A presença de resíduos vegetais aumenta o fluxo difusivo de Zn, Cu, Fe como complexos organo-metálicos com carga líquida negativa, de Mn como espécies catiônicas e, reduz aquele do Zn.

O maior tempo de incubação do material vegetal no solo reduz o fluxo difusivo de Cu e Fe para a resina aniônica e aumenta aquele do Mn e Zn para a resina catiônica, sendo que, de modo geral, o milho é mais eficiente em aumentar o fluxo difusivo dos micronutrientes que o guandu.

Extratores utilizados na rotina de análise de solo para fins de fertilidade, tal como o Mehlich 1, apresentam baixa correlação com o fluxo difusivo dos nutrientes Zn, Cu, Fe e Mn quando na presença de resíduos vegetais.

## **8. BIBLIOGRAFIA**

- AGBENIN, J.O; DE ABREU, C.A & VAN RAIJ, B. Extraction of phytoavailable trace metals from tropical soils by mixed ion exchange resin modified with inorganic and organic ligands. *Sci. Tot. Envir.* 227:187-196, 1999.
- ALCANTARA, F.A.; FURTINI NETO, A.E.; PAULA, M.B.; MESQUITA, H.A. & MUNIZ, J.A. Adubação verde na recuperação da fertilidade de um latossolo vermelho-escuro degradado. *Pesq. Agrop. Bras.* 35:277-288, 2000.
- AMARAL, A.S.; SPADER, V.; ANGHINONI, I. & MEURER, E.J. Resíduos vegetais na superfície do solo afetam a acidez do solo e a eficiência do herbicida flumetsulam. *Ci. Rural*, 30:789-794, 2000.
- ANDRADE, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & OLIVEIRA, E.L. Effect of organic matter on manganese solubility. *Braz. Arch. Biol. Tech.*, 45:17-20, 2002.
- BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A. e CAMARGO, F.A.O., eds. *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais & subtropicais*. Gênese, Porto Alegre, 1999. 487p.
- CALEGARI, A.; MONDARDO, A.; BULISANI, E.A.; WILDNER, L.P.; COSTA, M.B.B.; ALCANTARA, P.B.; MIYASAKA, S. & AMADO, T.J.C. Aspectos gerais da adubação verde, In: COSTA, M.B.B. *Adubação verde no sul do Brasil*. 2 ed, Rio de Janeiro: AS-PTA, 1993, 346p.
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. & AMARAL, N.M.B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., eds. *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*. Gênese, Porto Alegre, 1999. 487p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.

- FRANCHINI, J.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratores de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos. *Pesq. Agropec. Bras.*, 34:2267-2276, 1999.
- FRANCHINI, J.C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:533-542, 1999.
- GALRÃO, E.Z. & SOUZA, D.M.G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. *R. Bras. Ci. Solo*, 9:149-153, 1985.
- GODO, G. H. & REISENAUER, H.M. Plant effects on soil manganese availability. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:993-995, 1980.
- HUE, N.V. & AMIEN, I. Aluminum detoxification with green manures. *Comm. Soil. Sci. Plant Anal.*, 20:1499-1511, 1989.
- HUE, N.V.; VEGA, S. & SILVA, J.M. Manganese toxicity in a Hawaiian Oxisol affected by soil pH and organic amendments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:153-160, 2001.
- JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere – A critical review. *Plant Soil*, 205:25-44, 1998.
- LI, Z. & SHUMAN, L.M. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract - I. Leaching in soil columns. *Environ. Poll.*, 95:219-226, 1997a.
- LI, Z. & SHUMAN, L.M. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract – II. Redistribution among soil fractions. *Environ. Poll.*, 95:227-234, 1997b.
- LINDSAY, Chemical equilibria in soil. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979. 449p.
- LUNDSTRÖM, U.S.; VAN BREEMEN, N. & BAIN, D. The podzolization process. A review. *Geoderma.*, 94:91-107, 2000.
- MIYAZAWA, M; PAVAN & CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 17:411-416, 1993.
- MIYAZAWA, M; PAVAN, M.A & FRANCHINI, J.C. Resíduos vegetais: influência na química de solos ácidos. In: 1º SIMPÓSIO SOBRE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS NO SISTEMA PLANTIO DIRETO. Ponta Grossa-PR, 2000. p.82-94.
- MUZZILI, O. Manejo da matéria orgânica no sistema plantio direto: a experiência no estado do Paraná. *Boletim técnico nº 100*, 15/05/03. [www.potafos.org](http://www.potafos.org), 2002.
- OCHS, M. Influence of humified and non-humified natural organic compounds on mineral dissolution. *Chem. Geol.*, 132:119-124, 1996.
- RAIJ, B. van & BATAGLIA, O.C. Análise química do solo. In: FERREIRA, M.E. & CRUZ, M.C., eds. *Micronutrientes na Agricultura*. Piracicaba, POTAFOS/CNPq, 1991. p.333-356.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J. A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade (*Boletim técnico nº 81*). Campinas, 1983, 31p.



- RHEINHEIMER, D.S.; KAMINSKI, J.; LUPATINI, G.C. & SANTOS, E.J.S. Modificações em atributos químicos de solo arenoso sob sistema plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:713-721, 1998.
- SILVA, J.A.A.; VITTI, G.C.; STUCHI, E.S. & SEMPIONATO, O.R. Reciclagem e incorporação de nutrientes ao solo pelo cultivo intercalar de adubos verdes em pomar de laranja-‘pêra’. *Rev. Bras. Frutic.*, 24:225-230, 2002.
- SILVA, L. M.V. & PASQUAL, A. Dinâmica e modelagem da matéria orgânica do solo com ênfase ao ecossistema tropical. *Energ. Agric.*, 14:13-24, 1999.
- SILVA, I.R.; SMYTH, T.J.; RAPER, C.D.; CARTER, T.E. & RUFTY, T.W. Differential aluminum tolerance in soybean: An evaluation of the role of organic acids. *Physiol. Plant.*, 112:200-210, 2001.
- STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: genesis, composition and reactions*. 2 ed. Department of Agronomy, University of Illinois, 1994. 496p.
- STROBEL, B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution: a review. *Geoderma*, 99:169-198, 2001.
- TEMMINGHOFF, E.J.M.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. & DE HAAN, F.A.M. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31:1109-1115, 1997.
- van HEES, P.A.W.; VINOGRADOFF, A.C.; EDWARDS, A.C.; GODBOLD, D.L. & JONES, D.L. Low molecular weight organic acid adsorption in forest soils: Effects on soil solution concentrations and biodegradation rates. *Soil Biol. Bioch.*, 35:1015-1026, 2003.

## CONCLUSÕES GERAIS

A adição de compostos orgânicos aumenta o fluxo difusivo de Zn, Cu, Fe e Mn. O fluxo difusivo do Cu e Fe ocorre principalmente como complexos organometálicos com carga líquida negativa, enquanto que o Zn e o Mn são transportados em maior proporção na forma catiônica.

Ácidos orgânicos, especialmente aqueles com maior número de grupamentos carboxílicos, e que foram identificados nos materiais vegetais podem ser os principais ligantes envolvidos no incremento do fluxo difusivo desses micronutrientes no solo.

O ácido cítrico é mais eficiente que o ácido acético em aumentar o fluxo difusivo principalmente de Zn, Cu e Fe, assim como, o é a adição de milho em relação ao feijão guandu ao solo.

Os teores de micronutrientes no solo extraídos por extratores mais comumente utilizados na rotina de análise de solo para fins de fertilidade, tal como o Mehlich 1, de maneira geral, não são bons indicadores do transporte de Zn, Cu, Fe e Mn para a resina trocadora de íons por fluxo difusivo, especialmente em solos com maior aporte de material orgânico.

## APÊNDICE

**Quadro 1.** Análise de variância do fluxo difusivo (RA e RC), teores por resina iônica (ERA e ERC), por Mehlich 1 (M) e fração hidrossolúvel (H<sub>2</sub>O) para os micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn obtidos após a aplicação de doses crescentes de ácido acético (AA) e ácido cítrico (AC) no LVdf e no LVAd.

FV	GL	Quadrado Médio										
		ZnERA	ZnERC	ZnRC	ZnM	ZnH <sub>2</sub> O	FeERA	FeERC	FeRA	FeRC	FeM	FeH <sub>2</sub> O
Solo (S)	1	0,0243 ***	0,4113 ***	40,567 ***	0,1597 <sup>ns</sup>	0,1215 ***	2,7321 ***	0,4924 ***	0,1217 <sup>ns</sup>	0,0642 <sup>ns</sup>	82934 ***	21,549 ***
Ác. Org. (AO)	1	0,0016 ***	0,0036 *	0,0017 <sup>ns</sup>	0,1597 <sup>ns</sup>	0,0003 <sup>ns</sup>	0,0091 <sup>ns</sup>	0,0009 <sup>ns</sup>	71,221 ****	0,0109 <sup>ns</sup>	53,285 *	6,3981 ***
S x AO	1	0,0008 ***	0,0139 ***	0,1100 <sup>ns</sup>	0,0000 <sup>ns</sup>	0,0015 ***	0,0078 <sup>ns</sup>	0,0146 *	20,349 **	1,1367 <sup>ns</sup>	88,179 **	0,2381 **
D d/ AA d/ S <sub>1</sub>	4	0,0594 **	0,0031 **	0,0644 °	0,0418 <sup>ns</sup>	0,0029 ***	0,7124 ***	0,0956 ***	3,0239 <sup>ns</sup>	2,8926 *	4,0876 <sup>ns</sup>	0,2159 *
D d/ AC d/ S <sub>1</sub>	4	0,0005 **	0,0034 ***	0,0908 °	0,0341 <sup>ns</sup>	0,0019 ***	0,1474 <sup>ns</sup>	0,1509 ***	34,122 ****	1,0329 <sup>ns</sup>	8,2968 <sup>ns</sup>	0,4267 ***
D d/ AA d/ S <sub>2</sub>	4	0,0014 ***	0,0007 <sup>ns</sup>	0,4148 ***	0,1367 <sup>ns</sup>	0,0039 ***	0,2086 <sup>ns</sup>	0,1719 ***	5,1358 <sup>ns</sup>	0,8658 <sup>ns</sup>	214,31 ***	0,3447 ***
D d/ AC d/ S <sub>2</sub>	4	0,0024 ***	0,0024 **	0,1587 **	0,1739 °	0,0072 ***	0,0400 <sup>ns</sup>	0,0350 ***	99,915 ****	2,2023 *	349,03 ***	1,5734 ***
Trats	19	0,0025 ***	0,0246 ***	2,2874 ***	0,0982 <sup>ns</sup>	0,0098 ***	0,3780 ***	0,1222 ***	34,762 ****	1,5357 *	4493,6 ***	2,0225 ***
Média		0,75	0,18	0,85	8,33	0,07	1,86	0,40	11,60	4,52	85,68	1,91
CV%		14,51	13,33	22,03	3,47	16,95	17,63	13,89	16,82	19,86	4,01	11,87

<sup>ns</sup>, °, \*, \*\*, \*\*\*\* - não significativo, significativo a p < 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente. D - dose, AA - ácido acético, AC - ácido cítrico, S<sub>1</sub> - LVdf, S<sub>2</sub> - LVAd

continua →

**Quadro 1 (continuação)**

FV	GL	Quadrado Médio									
		MnERA	MnERC	MnRA	MnRC	MnM	MnH <sub>2</sub> O	CuERA	CuRA	CuRC	CuM
Solo (S)	1	0,0378 *	139,92 ***	3,280 ***	5644,6 ***	44229 *	0,0183 *	5,1157 ***	0,7867 ***	0,0376 ns	1005,9 ***
Ác. Org. (AO)	1	0,0051 ns	1,7446 *	0,0201 ns	35,34 ns	7,9002 *	0,0199 *	0,0046 ns	2,3577 ***	0,0320 ns	0,1980 ns
S x AO	1	0,0432 ns	0,0542 ns	0,5445 *	11,48 ns	2,8426 ns	0,0051 ns	0,0013 ns	0,0845 ns	0,1389 **	0,0938 ns
D d/ AA d/ S <sub>1</sub>	4	0,0071 ns	0,7322 ns	0,6305 ***	50,42 ns	11,058 *	0,0043 ns	0,0398 ***	0,0180 ns	0,2048 ***	0,1117 ns
D d/ AC d/ S <sub>1</sub>	4	0,0123 ns	0,1527 ns	0,9557 ***	77,30 *	2,3183 ns	0,0069 °	0,0012 ns	0,2404 **	0,2519 ***	0,0966 ns
D d/ AA d/ S <sub>2</sub>	4	0,0043 ns	0,6463 ns	0,3364 *	62,79 °	0,2354 ns	0,0420 ***	0,0036 ns	0,2008 *	0,0189 ns	0,1002 ns
D d/ AC d/ S <sub>2</sub>	4	0,0061 ns	0,2369 ns	0,1823 ns	60,13 °	0,3197 ns	0,0277 ***	0,0097 *	1,2721 ***	0,0148 ns	0,1377 ns
Trats	19	0,0088 ns	7,8309 ***	0,6455 ***	352,32 ***	2331,3 ***	0,0193 ***	0,2809 ***	0,5344 ***	0,1142 ***	53,053 ***
Média		0,28	7,37	1,93	45,04	37,38	0,32	0,60	2,00	0,49	9,38
CV%		27,07	8,09	16,26	11,51	4,73	17,12	11,28	12,54	27,88	2,97

ns, °, \*, \*\*, \*\*\* - não significativo, significativo a p < 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente. D - dose, AA - ácido acético, AC - ácido cítrico, S1 - LVdf, S2 - LVAd

**Quadro 2.** Análise de variância para o fluxo difusivo, teores por resina iônica, por Mehlich 1 e fração hidrossolúvel dos micronutrientes Zn, Fe, Mn e Cu obtido após a aplicação de doses crescentes dos materiais de feijão guandu (M<sub>1</sub>) e milho (M<sub>2</sub>) em diferentes tempos de incubação (T) no LVdf

FV	GL	Quadrado Médio									
		ZNRA	ZNRC	CURA	FERA	MNRC	ZNERA	ZNERC	CUERA	FEERA	MNERC
RV	1	0,6300 ***	217,40 ***	43,371 ***	4420,02 ***	27338,8 ***	0,0024 *	0,1767 ***	24,797 ***	86,417 ***	2580,7 ***
D d/ G	3	0,0366 ***	610,98 ***	11,335 ***	246,475 ***	136857 ***	0,0086 ***	0,0097 ***	0,0228 ns	0,2134 ns	56,025 ***
D d/ M	3	0,1356 ***	256,99 ***	100,02 ***	4906,68 ***	334277 ***	0,0028 ***	0,0020 ns	0,7047 ***	0,9156 ***	53,534 ***
T d/ D <sub>0</sub> d/ G	5	0,0199 ***	1269,1 ***	0,5245 ***	259,835 ***	104244 ***	0,0028 ***	0,0163 ***	0,0235 ns	0,8176 **	2,6171 °
T d/ D <sub>9</sub> d/ G	5	0,0336 ***	916,27 ***	2,1959 ***	250,143 ***	154122 ***	0,0022 **	0,0029 °	0,0083 ns	0,2713 ns	4,2156 **
T d/ D <sub>18</sub> d/ G	5	0,0282 ***	11,322 ***	6,2444 ***	159,020 ***	400046 ***	0,0055 ***	0,0046 *	0,0062 ns	0,4623 ns	7,5789 ***
T d/ D <sub>36</sub> d/ G	5	0,0148 ***	6,4225 ***	9,4988 ***	394,217 ***	620019 ***	0,0022 **	0,0021 ns	0,0069 ns	0,9291 **	8,3482 ***
T d/ D <sub>0</sub> d/ M	5	0,0170 ***	546,42 ***	0,6026 ***	392,802 ***	48145,4 ***	0,0012 ***	0,0055 **	0,0301 ns	0,6999 **	14,309 ***
T d/ D <sub>9</sub> d/ M	5	0,0798 ***	171,23 ***	3,5580 ***	87,6239 ***	67838,5 ***	0,0021 **	0,0059 **	0,0242 ns	0,7902 **	16,492 ***
T d/ D <sub>18</sub> d/ M	5	0,0697 ***	19,972 ***	5,4940 ***	80,5810 ***	664886 ***	0,0037 ***	0,0022 ns	0,1549 **	0,4425 *	27,903 ***
T d/ D <sub>36</sub> d/ M	5	0,0495 ***	0,3625 ns	30,519 ***	10590,3 ***	487926 ***	0,0005 ns	0,0046 *	0,0806 *	1,1362 ***	69,255 ***
Trats	47	0,0577 ***	372,904 ***	14,269 ***	1722,38 ***	301636 ***	0,0029 ***	0,0092 ***	0,6097 ***	2,5011 ***	78,416 ***
Média		0,28	4,15	1,37	19,51	302,43	0,12	0,15	1,28	2,10	12,33
CV(%)		17,37	18,35	24,67	19,326	11,26	18,85	26,47	14,76	21,66	7,8

ns, °, \*, \*\*, \*\*\* - não significativo, significativo a p < 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente. RV - Resíduo Vegetal, D - Dose, G - Guandu, M - Milho, T - Tempo.

Continua→

## Quadro 2 (continuação)

FV	GL	Quadrado Médio							
		CUA	FEA	MNA	ZNM	CUM	FEM	MNM	pH
RV	1	0,0274 **	104,656 ***	0,05037 <sup>ns</sup>	7,6120 ***	44,5542 ***	7797,26 ***	459,140 ***	0,1036 *
D d/ G	3	0,0014 <sup>ns</sup>	108,857 ***	15,0147 ***	0,2125 <sup>ns</sup>	5,7356 ***	102554,0 ***	441,717 ***	0,2032 ***
D d/ M	3	0,1201 ***	686,509 ***	16,6472 ***	0,1977 <sup>ns</sup>	1,1194 **	7119,71 ***	327,661 ***	1,0586 ***
T d/ D <sub>0</sub> d/ G	5	0,0073 ***	0,3582 <sup>ns</sup>	19,7732 ***	0,4211 <sup>o</sup>	0,8761 *	136,975 <sup>ns</sup>	75,7148 <sup>ns</sup>	1,0927 ***
T d/ D <sub>9</sub> d/ G	5	0,0045 ***	15,5980 ***	35,0760 ***	0,0278 <sup>ns</sup>	0,1661 <sup>ns</sup>	44,8474 <sup>ns</sup>	17,6687 <sup>ns</sup>	0,7905 ***
T d/ D <sub>18</sub> d/ G	5	0,0092 ***	17,2677 ***	53,7854 ***	0,1433 <sup>ns</sup>	0,0294 <sup>ns</sup>	61,5589 <sup>ns</sup>	51,8468 <sup>ns</sup>	0,0342 <sup>ns</sup>
T d/ D <sub>36</sub> d/ G	5	0,0053 ***	226,345 ***	59,8714 ***	0,0927 <sup>ns</sup>	0,3665 <sup>ns</sup>	184,564 *	89,7739 <sup>o</sup>	0,4174 ***
T d/ D <sub>0</sub> d/ M	5	0,0019 <sup>o</sup>	0,2549 <sup>ns</sup>	18,0650 ***	0,2632 <sup>ns</sup>	0,3081 <sup>ns</sup>	27,6483 <sup>ns</sup>	43,7128 <sup>ns</sup>	0,7220 ***
T d/ D <sub>9</sub> d/ M	5	0,0012 ***	0,2786 <sup>ns</sup>	24,8658 ***	0,3021 <sup>ns</sup>	0,3347 <sup>ns</sup>	38,3275 <sup>ns</sup>	31,3773 <sup>ns</sup>	0,7776 ***
T d/ D <sub>18</sub> d/ M	5	0,0029 *	24,6449 ***	30,8846 ***	0,5618 *	0,2507 <sup>ns</sup>	101,250 <sup>ns</sup>	40,2230 <sup>ns</sup>	0,4131 ***
T d/ D <sub>36</sub> d/ M	5	0,0511 ***	534,789 ***	47,4443 ***	1,2734 ***	1,9787 ***	2045,64 ***	34,8311 <sup>ns</sup>	0,3720 ***
Trats	47	0,0173 ***	140,180 ***	32,8403 ***	0,5160 ***	1,8631 ***	966,747 ***	99,8500 ***	0,6354 ***
Média		0,2109	3,2096	3,568	6,95	12,085	75,187	79,82	5,95
CV(%)		14,965	21,44	16,084	6,27	4,78	11,689	8,11	2,51

<sup>ns</sup>, <sup>o</sup>, \*, \*\*, \*\*\* - não significativo, significativo a p < 10, 5, 1 e 0,1%, respectivamente. RV - Resíduo Vegetal, D - Dose, G - Guandu, M - Milheto, T - Tempo.