

**AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE
COBRE E MANGANÊS EM
FERTILIZANTES E DA DISPONIBILIDADE
DESSES NUTRIENTES A PLANTAS DE
ARROZ**

ANA ROSA RIBEIRO BASTOS

2004

ANA ROSA RIBEIRO BASTOS

**AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE COBRE E MANGANÊS
EM FERTILIZANTES E DA DISPONIBILIDADE DESSES
NUTRIENTES A PLANTAS DE ARROZ**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do curso de Doutorado em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de "Doutor".

Orientadora:

Profa. Dra. Janice Guedes de Carvalho

LAVRAS
MINAS GERAIS-BRASIL

2004

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Bastos, Ana Rosa Ribeiro

Avaliação da solubilidade de cobre e manganês em fertilizantes e da disponibilidade desses nutrientes a plantas de arroz / Ana Rosa Ribeiro Bastos. – Lavras : UFLA, 2004.

188 p. : il.

Orientadora: Janice Guedes de Carvalho.

Tese (Doutorado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Extrator químico. 2. Micronutriente. 3. Fertilizante. 4. Disponibilidade. 5. Nutrição mineral. 6. Arroz. 7. Solubilidade. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-631.8

ANA ROSA RIBEIRO BASTOS

**AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE COBRE E MANGANÊS
EM FERTILIZANTES E DA DISPONIBILIDADE DESSES
NUTRIENTES A PLANTAS DE ARROZ**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do curso de Doutorado em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de "Doutor".

Aprovada em 06 de agosto de 2004.

Prof. Dr. Alfredo Scheid Lopes

DCS/UFLA

Pesq. Dr. Gilson Vilaça Exel Pitta

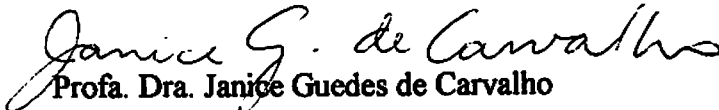
EMBRAPA/CNPMS

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

DCS/UFLA

Prof. Dr. Ruy Carvalho

DQI/UFLA


Prof. Dra. Janice Guedes de Carvalho

UFLA
(Orientadora)

LAVRAS
MINAS GERAIS-BRASIL

Aos meus pais, José e Marli, pelo amor, orientação, incentivo e pelo exemplo de vida

Aos meus irmãos, Ana Lúcia, Evandro e Rodrigo; ao meu cunhado Ivan e a minha querida sobrinha Juliana, pelo carinho que sempre me deram.

Ofereço

Ao meu esposo, Renê, pelo constante amor, apoio, carinho, estímulo e presença em todos os momentos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças para vencer mais essa etapa.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), por meio do Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de realizar o curso.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo financiamento dessa pesquisa.

À minha orientadora, professora Dra. Janice Guedes de Carvalho, grande amiga e conselheira, que, em vários momentos de minha vida, sempre me incentivou e me direcionou, não só nos caminhos profissionais mas também nos pessoais. A você, exemplo de força e de luta, minha eterna admiração e gratidão.

Ao professor Dr. Alfredo Scheid Lopes, pelo apoio sempre presente e pela valiosa orientação.

Ao professor Dr. José Carlos Alcarde, pela orientação e sugestões apresentadas para a concretização desta pesquisa.

Ao professor Dr. Nilton Curi, pelos ensinamentos e sugestões a este trabalho.

Ao professor Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques, pela boa vontade, sugestões e colaboração.

Aos membros da banca, Dr. Alfredo Scheid Lopes, Dr. Gilson Vilaça Exel Pitta, Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme e Dr. Ruy Carvalho, pelas críticas e sugestões apresentadas para a melhoria do trabalho.

Aos laboratoristas Adalberto Ribeiro, Roberto L. Mesquita e Humberto Fernandes, pela atenção e colaboração nas análises laboratoriais. Aos demais funcionários do DCS, meu profundo agradecimento pelo auxílio na condução deste trabalho e pelo feliz convívio ao longo desses anos.

Aos professores do Departamento de Ciência do Solo, pelos conhecimentos transmitidos durante o curso.

À pesquisadora Dra. Miralda Bueno de Paula, pela amizade e apoio.

À empresa Nutriplant Indústria e Comércio Ltda., pelo fornecimento dos fertilizantes estudados neste trabalho, em especial à laboratorista Neusa Vieira Fernandes, pelo auxílio nas análises realizadas nos fertilizantes.

Ao pós-graduando Zaqueu Fernando Montezano e a graduanda Regina Aparecida Batistella, pela ajuda prestada nos experimentos em casa de vegetação.

A todos os colegas de pós-graduação do DCS-UFLA, pela amizade.

Aos amigos: Cláudio, Júlio Bertoni, Adélia, Serginho, Claudinha, Dedé, Eliane e Rogério, Watson, Romilson, Paula, Adriana e Juciane pelas conversas e pelos bons momentos juntos.

A todos demais amigos e familiares que torceram pelo meu sucesso profissional.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO GERAL.....	i
GENERAL ABSTRACT.....	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1 Introdução Geral.....	1
2 Referencial Teórico.....	3
2.1 Os nutrientes cobre e manganês.....	3
2.2 Avaliação química de fertilizantes contendo micronutrientes através de extratores químicos e disponibilidade às plantas.....	13
3 Referências Bibliográficas.....	22
CAPÍTULO 2: Comparação de métodos de extração para a quantificação de cobre disponível em fertilizantes.....	27
RESUMO.....	27
ABSTRACT.....	28
1 Introdução.....	29
2 Material e Métodos.....	31
2.1 Extrações.....	32
2.1.1 Teor total de cobre.....	32
2.1.2 Teor de cobre solúvel em água.....	33
2.1.3 Teores de cobre solúvel nas soluções de AC 20 g L ⁻¹ (1:100), CNA (1+9) (1:100) e DTPA 0,005 mol L ⁻¹ (1:100).....	33
2.1.3.1 Extração por agitação.....	33
2.1.3.2 Extração por fervura.....	34
2.2 Análise por difratometria de raios-X.....	34
2.3 Avaliação do aproveitamento de cobre por plantas de arroz.....	34
3 Resultados e Discussão.....	39
3.1 Difratogramas de raios-X dos fertilizantes contendo cobre.....	39
3.2 Avaliação da solubilidade de Cu contido nos materiais fertilizantes.....	43
3.3 Resposta da cultura do arroz à aplicação de cobre.....	50
3.3.1 Produção de matéria seca, em função das fontes e doses de Cu - 1º cultivo.....	50
3.3.2 Teores de cobre na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Cu - 1º cultivo.....	54
3.3.3 Acúmulo de cobre na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Cu - 1º cultivo.....	60
3.3.4 Teores de cobre residual no solo, em função das fontes e doses de Cu - 1º cultivo.....	63

3.3.5 Produção de matéria seca, em função das fontes e doses de Cu - 2º cultivo.....	66
3.3.6 Teores de cobre na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Cu - 2º cultivo.....	71
3.3.7 Acúmulo de cobre na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Cu - 2º cultivo.....	74
3.3.8 Teores de cobre residual no solo, em função das fontes e doses de Cu - 2º cultivo.....	80
3.4 Avaliação da disponibilidade de Cu contido nos fertilizantes.....	84
4 Conclusões.....	89
5 Referências Bibliográficas.....	90
CAPÍTULO 3: Comparação de métodos de extração para a quantificação de manganês disponível em fertilizantes.....	94
RESUMO.....	94
ABSTRACT.....	95
1 Introdução.....	96
2 Material e Métodos.....	99
2.1 Extrações.....	100
2.1.1 Teor total de manganês.....	100
2.1.2 Teor de manganês solúvel em água.....	100
2.1.3 Teores de manganês solúvel nas soluções de AC 20 g L ⁻¹ (1:100), CNA (1+9) (1:100) e DTPA 0,005 mol L ⁻¹ (1:100).....	101
2.1.3.1 Extração por agitação.....	101
2.1.3.2 Extração por fervura.....	101
2.1.4 Teor de manganês solúvel em H ₂ SO ₄ 10%.....	102
2.2 Análise por difratometria de raios-X.....	102
2.3 Avaliação do aproveitamento de manganês por plantas de arroz.....	103
3 Resultados e Discussão.....	107
3.1 Difratogramas de raios-X dos fertilizantes contendo manganês.....	107
3.2 Avaliação da solubilidade de Mn contido nos materiais fertilizantes.....	111
3.3 Resposta da cultura do arroz à aplicação de manganês.....	117
3.3.1 Produção de matéria seca, em função das fontes e doses de Mn - 1º cultivo.....	117
3.3.2 Teores de manganês na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Mn - 1º cultivo.....	123
3.3.3 Acúmulo de manganês na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Mn - 1º cultivo.....	130
3.3.4 Teores de manganês residual no solo, em função das fontes e doses de Mn - 1º Cultivo.....	134
3.3.5 Produção de matéria seca, em função das fontes e doses de Mn - 2º cultivo.....	137

3.3.6 Teores de manganês na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Mn - 2º cultivo.....	142
3.3.7 Acúmulo de manganês na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Mn - 2º cultivo.....	146
3.3.8 Teores de manganês residual no solo, em função das fontes e doses de Mn - 2º cultivo.....	151
3.4 Avaliação da disponibilidade de Mn contido nos fertilizantes.....	155
4 Conclusões.....	162
5 Referências Bibliográficas.....	163
ANEXOS.....	169
Anexo A.....	169
Anexo B.....	179

RESUMO GERAL

BASTOS, Ana Rosa Ribeiro. Avaliação da solubilidade de cobre e manganês em fertilizantes e da disponibilidade desses nutrientes a plantas de arroz. 2004. 188p. (Tese - Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)- UFLA, Lavras¹.

A determinação de Cu e Mn disponíveis em fertilizantes não é feita pelos laboratórios no Brasil, uma vez que a legislação brasileira de fertilizantes vigente, faz referência apenas, em termos de garantia, ao teor total. Neste estudo, determinou-se a solubilidade de Cu contido em fertilizantes (óxido cúprico-PA+Cu metal moído-PA; óxido de Cu 40-Ind.; sulfato de Cu-PA; minério calcopirita; Cu metal moído-PA e óxido cúprico-PA) e de Mn (sulfato de Mn PA; MnO₂ PA+MnO Ind.; MnO₂ Ind.+MnO Ind.; MnO₂ PA; MnO₂ Ind.; MnO Ind.) utilizando-se diferentes métodos analíticos: teor total, teores solúveis em água, em H₂SO₄ 10% (somente para o Mn) e em soluções de ácido cítrico a 20 g L⁻¹, de citrato neutro de amônio na diluição (1+9) e de DTPA 0,005 mol L⁻¹. As solubilidades nesses três últimos extratores foram determinadas por agitação da amostra por uma hora e por fervura durante 5 minutos. Paralelamente, conduziram-se experimentos com a cultura do arroz, em casa de vegetação, para verificar os efeitos imediato e residual da aplicação das fontes de Cu em diferentes doses (0; 0,75; 1,5 e 3 mg dm⁻³ de Cu) e de Mn (0; 5; 10 e 20 mg dm⁻³ de Mn) em um Neossolo Quartzarênico órtico- RQo. Os fertilizantes apresentaram solubilidade diferenciada de Cu e Mn, conforme os extratores testados, sendo diferentes com relação ao teor total do mesmo. Todas as fontes testadas foram eficientes em prover Cu e Mn às plantas, embora algumas fontes tenham disponibilizado menores quantidades desses nutrientes às plantas de arroz. Todas as fontes apresentaram efeito residual de Cu e Mn no solo após o 2º cultivo das plantas de arroz. Diante das várias fontes contendo micronutrientes e das diferenças entre elas com relação à solubilidade e eficiência agrônoma, sugere-se a adoção de mais um tipo de garantia para os micronutrientes além do teor total. O citrato neutro de amônio (1+9), na relação 1:100 e com fervura por cinco minutos, revelou-se como o mais apropriado na avaliação da disponibilidade de Cu em fertilizantes. Já para o Mn, o teor total, o qual é requerido pela legislação brasileira, não apresentou correlação significativa com o acumulado em plantas de arroz. A adoção do extrator citrato neutro de amônio (1+9), na relação 1:100 e com agitação por uma hora, servirá para indicar, com maior segurança, a real disponibilidade de Mn nos fertilizantes.

¹ Orientadora: Janice Guedes de Carvalho - UFLA
Co-orientador: José Carlos Alcarde - ESALQ/USP

GENERAL ABSTRACT

BASTOS, Ana Rosa Ribeiro. Solubility of copper and manganese in fertilizers and their availability to rice plants. 2004. 188 p. Thesis (Doctorate in Soil Science and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.

The determination of available Cu and Mn in fertilizers is not usually done in Brazil, as the current Brazilian legislation for fertilizers refers only to total contents. In this work, the solubility of Cu in cupreous fertilizers (copper oxide p.a.+ground metal Cu-p.a., copper oxide 40-Ind., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -p.a., chalcopyrite, ground metal Cu-p.a. and copper oxide-p.a) and of Mn in fertilizers containing this micronutrient ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -p.a., MnO_2 -p.a.+ MnO -Ind., MnO_2 -Ind.+ MnO -Ind., MnO_2 -p.a., MnO_2 -Ind. and MnO -Ind.) were determined using different analytical methods: total content and soluble contents in water, 10% H_2SO_4 (only for Mn fertilizers), citric acid at 20 g L^{-1} , diluted neutral ammonium citrate (1+9) and DTPA at 0.005 mol L^{-1} . The solubilities in the latter three extractors were assessed after agitation of the sample for one hour and after boiling for 5 minutes. The uptake of Cu and Mn by rice plants and their growth in orthic Quartzarenic Neosol- RQo soil material, fertilized with the different sources, at the rates of 0.0, 0.75, 1.5 and 3.0 mg dm^{-3} of Cu and 0, 5, 10 and 20 mg dm^{-3} of Mn, were evaluated under greenhouse conditions. The fertilizers showed different solubilities of both Cu and Mn, depending upon the extractor used, with the soluble contents being different from the total contents. All tested fertilizers were shown to be efficient in providing Cu and Mn to the rice plants, although some of them provided lower amounts. All sources showed a residual effect of Cu and Mn in the soil, as observed in the second cultivation of the plants in fertilizers soil material. The sources were shown to be different also with regard to their agronomic efficiency, so that it is suggested that another method, besides the total content one, should be used to determine the Cu and Mn content in fertilizers. The extraction procedure using neutral ammonium citrate (1+9), at 1:100 with boiling for 5 minutes was shown to be the most appropriate to evaluate the availability of Cu in fertilizers. The total content of Mn in the fertilizers did not show significant correlation with the amount of this nutrient accumulated by rice plants. The use of the extractor neutral ammonium citrate (1+9), at 1:100 with agitation for one hour, is more adequate to indicate the actual availability of Mn in the fertilizers.

¹ Guidance Committee: Janice Guedes de Carvalho – UFLA (Adviser); José Carlos Alcarde – ESALQ/USP

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Quando se considera a necessidade de garantir o abastecimento crescente de alimentos, fibra e energia renovável, o papel maior cabe ao aumento na produtividade da terra por meio do emprego de adubos e corretivos, e de práticas adequadas de manejo de solo e da água. No estudo "Agriculture: Towards 2000", a FAO concluiu que "depois da terra e da água, os adubos são provavelmente o insumo mais importante que leva a aumentos na produtividade".

O uso de fontes contendo micronutrientes nas produções agrícolas aumentou notadamente em anos recentes. Esse aumento está relacionado com as altas demandas de nutriente nas práticas agrícolas mais intensivas e também ao cultivo de áreas marginais. Muitos fertilizantes utilizados para correção de deficiências de micronutrientes são fontes inorgânicas solúveis em água ou produtos orgânicos solúveis, tais como quelatos sintéticos ou complexos orgânicos naturais. Os nutrientes contidos nos fertilizantes podem reagir com o solo e, conseqüentemente, ter sua disponibilidade diminuída para as plantas. A velocidade de tais reações químicas pode diferir consideravelmente com o fertilizante utilizado, o ambiente solo, além do fator planta.

Os fertilizantes são avaliados como produto comercial, principalmente por meio de sua análise química, quando se comprova se os teores de nutrientes presentes estão em concordância com os teores garantidos pelo fornecedor. Isto pode se constituir em um ponto crítico na relação entre o usuário de fertilizante e o fornecedor do produto. Frequentemente, surgem questionamentos sobre os teores de nutrientes garantidos e os efetivamente encontrados no produto

liberando o íon Cu^{+2} e seus complexos. O cobre no solo é adsorvido por óxidos de ferro, alumínio e manganês e pode estar na forma complexada, sendo os complexos orgânicos formados relativamente mais abundantes que os inorgânicos (Camargo, 1988). Os ácidos orgânicos formam complexos solúveis e insolúveis, sendo que o ácido húmico liga-se mais fortemente que o fúlvico com o íon cobre e tem implicações importantes nos mecanismos pelos quais o cobre é mantido em forma solúvel no solo. Os complexos formados com os ácidos fúlvicos, por este apresentar maior acidez e menor peso molecular, são mais solúveis. Em baixas concentrações, o cobre é imobilizado pelos ácidos húmicos (Camargo, 1988).

Bayer & Mielniczuk (1999) comentam que a complexação (quelação) de Cu, entre outros, por ácidos orgânicos de baixo peso molecular, aumenta a sua disponibilidade, pois o quelato torna-se uma forma lábil desses elementos. Quelatos de baixo peso molecular, normalmente formados por Cu + ácidos fúlvicos, por serem mais solúveis, disponibilizam o nutriente mais facilmente. A meia-vida muito curta do quelato, decorrente da rápida decomposição do composto orgânico pelos microrganismos, resulta na liberação de forma contínua e gradativa dos micronutrientes para as plantas. A produção permanente de ácidos orgânicos pela atividade microbiana e rizosfera resulta na complexação novamente dos micronutrientes não absorvidos (Bayer & Mielniczuk, 1999). Por outro lado, é preciso considerar que, em solos com elevado teor de matéria orgânica como os orgânicos, por exemplo, a adsorção de micronutrientes catiônicos, principalmente do cobre, pode ser tão intensa a ponto de causar deficiência, tal como apontado por Galvão & Souza (1985) avaliando a resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico.

Plantas com deficiência de cobre, no caso de solos de cerrado, estariam associadas com os latossolos mais arenosos e de baixa fertilidade natural (Lopes, 1999). Galvão (1991) também encontrou resposta da soja ao cobre aplicado a um

solo de cerrado com 210 g kg⁻¹ de argila e 0,2 mg dm⁻³ de Cu extraído por Mehlich-1. Nesse experimento, o autor aplicou 2,0 kg ha⁻¹ de Cu na forma de sulfato, incorporando-o em área total e obteve efeito residual até o quarto ano. Em experimento posterior, Galvão (1999), de modo semelhante, observou acentuado efeito residual de sulfato de Cu aplicado a lanço em um Latossolo Vermelho-Amarelo da região dos cerrados no 1º ano na cultura da soja, o que levou a rendimentos máximos de grãos no 2º e 3º cultivos. Gartrell (1980) comenta que aplicações de 1,1 e 5,5 kg ha⁻¹ de Cu na forma de sulfato de cobre na cultura do trigo podem corrigir as deficiências por 9 e 12 anos, respectivamente.

Volkweiss (1988) comenta que o efeito residual de cobre é, em geral, bastante pronunciado, podendo durar até oito anos, dependendo da dose aplicada e do tipo de solo. Conforme Martens & Westermann (1991), existem evidências de que a reversão de fontes de Cu para formas não disponíveis para as plantas é baixa. Os intervalos para novas aplicações de Cu podem ser superiores a cinco anos, dependendo da sensibilidade das culturas e da severidade da deficiência.

Com relação aos problemas de toxicidade, Malavolta (1980) indica que o efeito residual do cobre aplicado no solo ou escorrido de pulverizações é reconhecidamente muito longo, podendo, se o tratamento for feito a intervalos curtos, causar efeitos tóxicos, principalmente nos solos arenosos pobres em matéria orgânica.

A calcopirita (CuFeS₂) é o mineral de cobre mais comum, seguido de calcocita (Cu₂S) e bornita (CuFeS₄), todos com liberação de nutrientes mais em longo prazo. Conforme Mortvedt (2001), esses minérios são lixiviados com H₂SO₄ diluído para dissolver o cobre, o qual é oxidado para CuSO₄. Os minérios que contêm principalmente sulfetos de cobre são concentrados por flotação e, então, o cobre é recuperado por lixiviação ácida. As soluções de sulfato de cobre são frequentemente produtos intermediários da lixiviação de cobre ou operações

de refino. Elas também podem ser produzidas dissolvendo cobre metálico ou óxidos de cobre em H_2SO_4 . Um produto granulado contendo CuO e $CuSO_4$, pode ser produzido pela granulação de misturas desses dois compostos. O sulfato de cobre é o fertilizante cúprico mais utilizado, estando disponível em diversos tamanhos de partículas, desde pó muito fino até cristais grandes.

Conforme Mortvedt (1991), os óxidos, em geral, custam menos por unidade de micronutrientes do que sulfatos, todavia, são pouco solúveis em água ou não são solúveis em água, CuO e Cu_2O , respectivamente. Conseqüentemente, podem ser menos eficientes se aplicados na forma granular, uma vez que a superfície específica é muito reduzida nessa forma. Contudo, esse autor comenta que o óxido de cobre em pó tem eficiência semelhante à do sulfato. Gilkes & Sadleir (1978) compararam fontes de Cu tradicionais (óxido, sulfato e Cu -EDTA) com superfosfato simples enriquecido com cobre e um fosfato de cobre na produção de matéria seca do trigo. O estudo foi conduzido em casa de vegetação e as doses utilizadas foram 0, 100, 500 e 3000 μg vaso⁻¹. Todas as fontes de cobre em cada dose aumentaram a produção de matéria seca em comparação com o solo que não recebeu cobre. Os valores semelhantes de absorção de cobre de fontes com diferentes solubilidades em água indicam que a eficiência agrônômica dessas fontes não pode ser estimada com extração em água.

Posteriormente, Gilkes & Lim-Nunez (1979) realizaram um trabalho nessa mesma linha, usando vários fosfatos de cobre e as mesmas fontes tradicionais de Cu alterando, porém, as doses aplicadas, que foram 0, 30, 100 e 500 μg vaso⁻¹. As respostas ao uso de cobre neste experimento foram bastante expressivas; não houve diferenças significativas na produção de matéria seca e na absorção de cobre entre as fontes de cobre em qualquer dose aplicada. Mesmo as grandes diferenças de solubilidade em água das várias fontes não afetaram o suprimento de cobre para as plantas. Segundo os autores, parece não

haver nenhuma vantagem no uso de compostos solúveis como sulfato de cobre ou quelato, em detrimento de fontes mais baratas, como óxido de cobre e cobre metálico finamente moído.

Nas plantas, o cobre tende a acumular-se nas raízes. Sua mobilidade é restrita, mas, pelo menos em parte, pode sair das folhas velhas para as mais novas. Tanto na seiva bruta como na elaborada, o Cu está em forma orgânica, provavelmente quelatizado por aminoácidos. A mobilidade depende do teor no tecido, ou seja, em plantas bem nutridas vai com facilidade até os grãos, enquanto nas deficientes o movimento é mais difícil. O transporte no floema parece ocorrer com facilidade, visto que a deficiência pode ser corrigida mediante aplicações foliares de produtos contendo o elemento. A toxidez se manifesta primeiramente nas raízes, que escurecem e perdem elementos previamente absorvidos, o que indica comprometimento da permeabilidade das membranas (Malavolta et al., 1997). Ocorre também peroxidação dos lipídios das membranas dos cloroplastos e inibição do transporte de elétrons na fotossíntese. Pode ocorrer atraso na germinação de sementes e redução do desenvolvimento de raízes e mudas (Kabata-Pendias & Pendias, 1985; Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

Malavolta et al. (1997) comentam que, no arroz, quando cresce o teor de Cu no tecido, há inibição na atividade da sintase do ácido aminociclopropano, com o que diminui a conversão da S-adenosilmetionina no mesmo. Em consequência, cai a produção de etileno, o que faz atrasar a senescência das folhas e aumenta a formação de raízes adventícias. Malavolta (1980) comenta ainda que, quando o teor de Cu é alto, as raízes se tornam uma barreira efetiva à translocação desse metal, devido, em parte pelo menos, à retirada do excesso do metabolismo por meio da formação de complexos insolúveis e inertes nas raízes ou na própria folha.

Com relação ao manganês, as exigências quantitativas desse nutriente são pequenas e é bem provável que exista, nas células, mais manganês do que aquele utilizado pela planta. Entretanto, se houver uma função para o íon livre, esta ainda não foi claramente demonstrada (Clarkson, 1988). Existe consenso geral de que o manganês divalente (Mn^{+2}) é a fonte prevalecente para a superfície da raiz e é dessa forma absorvido de acordo com a cinética de Michaelis-Menten, tendo propriedades químicas semelhantes às de metais alcalinos-terrosos, como o cálcio e o magnésio, e de metais pesados, como ferro e zinco, por exemplo; por isso, esses cátions podem inibir sua absorção e transporte (Marschner, 1988). Por sua vez, o manganês inibe a absorção dos nutrientes mencionados acima, principalmente o ferro (Malavolta et al., 1997). A função mais específica do manganês nas plantas está relacionada com os processos de oxirredução; a mais estudada é a sua participação no desdobramento da molécula de água e na evolução do O_2 no sistema fotossintético na equação de Hill (Dechen et al., 1988).

O manganês faz parte de um grande número de minerais, nos quais ocorre como Mn^{+2} , Mn^{+3} ou Mn^{+4} , mas o estado de oxidação +2 é mais comum nos minerais silicatados componentes ou formadores das rochas. Tem sido demonstrado que a espécie Mn^{+2} pode, em silicatos e óxidos, substituir alguns cátions divalentes, como o Fe^{+2} e o Mg^{+2} , em suas posições (Gilkes & McKenzie, 1988).

As variações entre estados de oxidação do manganês dependem das condições do solo, tais como teor de matéria orgânica, potencial de oxirredução, umidade, aeração, atividade microbiana e pH (Mengel & Kirkby, 1982). O grau da disponibilidade de manganês para as plantas é determinado pelas interações entre as reações químicas e biológicas no solo. Nos processos de intemperização da rocha matriz ocorre a liberação do manganês, o qual é rapidamente transformado em óxidos, por meio de reações químicas e biológicas, e apenas

uma pequena parte permanece na solução do solo como íon divalente (Reisenauer, 1988).

Nos solos, a concentração de manganês geralmente está na faixa de 20 a 3.000 mg kg⁻¹, com média de 600 mg kg⁻¹ (Norvell, 1988). Os óxidos de manganês são as formas mais frequentemente encontradas nos solos, incluindo entre estes a pirolusita (MnO₂), a manganita (MnOOH) e a hausmanita (Mn₃O₄), sendo a pirolusita o mineral mais estável sob condições bem oxidadas (Norvell, 1988). Reisenauer (1988) comenta que, de maneira muito menos intensa que o cobre, o manganês parece associar-se, em certas condições, com ligantes orgânicos que podem influir na absorção do elemento pelas raízes das plantas. No entanto, este manganês que fica adsorvido aos complexos pode ser deslocado por um outro íon que é adsorvido mais fortemente, como é o caso do cobre. Isso se deve, possivelmente, a dois fatores: o raio iônico do Mn⁺² (0,80Å) é maior que o do Cu⁺² (0,72 Å), conferindo ao segundo uma maior reatividade e também pelo fato que o Mn⁺² ser um sistema d⁵ (cinco elétrons de valência em cinco orbitais) enquanto o Cu⁺² é um sistema d⁹ (apenas um orbital com um elétron, tendo os outros quatro orbitais com dois elétrons cada). Esse último fator também contribui para uma menor reatividade do Mn⁺². Trata-se de uma configuração semi-esférica, portanto, mais estável (Mahan, 1977; Shriver, 2003).

Conforme Reuter et al. (1988), os problemas de deficiência podem ocorrer por inadequado contato das raízes com o solo, adversidades das condições ambientais com influência direta nas relações solo-planta ou mesmo por antagonismo com outros nutrientes na absorção, translocação e distribuição dentro da planta. Existem também grandes variações entre espécies e entre cultivares, dentro das espécies, no que diz respeito à susceptibilidade à deficiência de manganês. Algumas diferenças podem ser expressas em termos de taxa de crescimento, variações na relação raiz/parte aérea. Algumas plantas têm

a habilidade de modificar as condições de ambiente das raízes, alterando o grau de disponibilidade de manganês no solo. Diferenças em fatores tais como capacidade redutora das raízes, produção de exsudados, absorção diferencial de ions afetando o pH na rizosfera e variações na atividade microbiana na região das raízes podem estar envolvidas nas diferenças entre plantas em alterarem o meio rizosférico.

Algumas propriedades dos solos, tais como elevado teor de matéria orgânica, elevado teor de carbonatos, alto pH, baixa densidade do solo e baixo conteúdo de Mn facilmente redutível são comumente associadas à deficiência de manganês. Além destas, as condições de drenagem têm papel importante na disponibilidade desse nutriente (Reuter et al., 1988).

Por outro lado, a compactação do solo, aumentando sua densidade, pode reduzir a deficiência ou até mesmo causar toxidez de manganês sem alterar o pH, potencial redox ou a quantidade disponível do elemento, apenas pelo maior contato solo-raiz, favorecendo o aumento da redução de Mn na interface formada. A compactação promove alterações na morfologia e distribuição de raízes e aumenta a produção de exsudados. Pode também, diminuindo a aeração, desenvolver condições de redução e aumentar o teor de Mn trocável (Reuter et al., 1988).

Nas plantas, o manganês não é facilmente translocável e sintomas de deficiência podem surgir em folhas novas se houver restrição na disponibilidade do mesmo durante o desenvolvimento da planta, mesmo que as folhas velhas contenham altas concentrações do elemento (Malavolta, 1980). A mobilidade do manganês seria intermediária entre os nutrientes móveis, como o fósforo e imóveis, como o cálcio (Reuter et al., 1988). Portanto, sob condições de aguda deficiência, a rápida absorção do nutriente resulta em uma recuperação inicial, mas, caso o estresse continue ou se repita mais tarde, a formação da nova folhagem fica comprometida.

Mortvedt (1991) comenta que o óxido manganoso (MnO), produzido a partir de MnO_2 , é pouco solúvel em água e, devido a esta propriedade, é frequentemente usado como fertilizante, na forma de pó, para incorporação em fertilizantes mistos. Porém, sua eficiência agrônômica é inferior à do sulfato, mesmo quando utilizado finamente moído. Conforme o mesmo autor, a forma bivalente do manganês no MnO irá oxidar para a forma tetravalente não disponível, apresentando, assim, muito pouco efeito residual para as culturas seguintes. Comenta ainda o autor, que como o manganês no MnO_2 já se encontra na forma não disponível, este produto não deve ser usado como fonte de manganês.

Volkweiss (1988) cita que a incorporação de fontes pouco solúveis de manganês em adubos com reação ácida no solo aumenta a sua eficiência. O sulfato manganoso é produzido pela dissolução de MnO em H_2SO_4 e recuperação dos cristais da solução por evaporação (Mortvedt, 2001). Miner et al. (1986) procuraram avaliar os efeitos de solubilidade em água de sete fontes de Mn com solubilidade variável e acidez do fertilizante de arranque (DAP, uma mistura de sulfato de amônio e super triplo e uma mistura de nitrato de sódio e super triplo) no crescimento e recuperação de plantas de milho. Concluíram que o aumento da acidez do fertilizante de arranque aumentou a absorção de Mn e que a aplicação de fontes de Mn com solubilidade menor que 100% requer proporcionalmente maiores doses de Mn para manter 25 mg kg^{-1} de Mn na folha oposta e abaixo da espiga. A absorção de Mn e produção de grãos pelo milho foi mais alta nos tratamentos com as mais altas proporções de Mn solúvel em água quando comparada com aquelas de baixa solubilidade de Mn.

Reuter et al. (1988) comentam que, embora o efeito residual do Mn aplicado em solos neutros a alcalinos sob condições de casa de vegetação, possa ser apreciável, no campo, este efeito é bastante limitado. Os autores atribuem isso a uma rápida reversão dos sais de manganês para formas menos disponíveis,

o que pode resultar em falhas para corrigir uma deficiência aguda de manganês, mesmo no ano de aplicação. A reversão também resulta em baixas recuperações do manganês aplicado pelas plantas e progressivamente diminui as concentrações de manganês extraível no solo. A reversão é atribuída ao “envelhecimento” de compostos de manganês e à formação de superfícies mais ordenadas e menos ativas, as quais restringem a habilidade das raízes em dissolver e absorver o manganês. Por outro lado, o efeito residual do Mn aplicado em solos arenosos mais ácidos pode ser considerável, embora o aumento na produção e a absorção de manganês normalmente não correspondem àquelas obtidas a partir de aplicações correntes de manganês (Gettier et al., 1984).

Conforme Galvão & Mesquita Filho (1981), a aplicação de 6 kg ha⁻¹ de sulfato de Mn para a cultura do arroz, em solos sob vegetação de cerrado, proporcionou maior teor de Mn na parte aérea da cultura subsequente (milho), indicando efeito residual da adubação. Mascagni & Cox (1988) conseguiram produções máximas até dois anos após para a cultura da soja com a aplicação a lanço de 30 kg de Mn ha⁻¹ na forma de sulfato e oxissulfato de Mn. Porém, reforçam a idéia de que, para que a aplicação a lanço seja tão eficiente quanto a de sulco doses mais elevadas do fertilizante devem ser utilizadas. Isso porque, na aplicação a lanço, como um maior volume de solo é atingido pelo adubo, há possibilidade de maior reação, fazendo com que o Mn do fertilizante sofra rápida oxidação, formando óxidos e hidróxidos insolúveis de baixa disponibilidade às plantas. Desse modo, percebe-se que considerar o efeito residual de fertilizantes contendo micronutrientes é importante para a definição de doses e do intervalo de reaplicação dos mesmos.

2.2 Avaliação química de fertilizantes contendo micronutrientes por meio de extratores químicos e disponibilidade às plantas

Em primeiro lugar, alguns comentários a respeito da legislação brasileira de fertilizantes são oportunos. Conforme Lopes & Abreu (2000), a legislação vigente, que regulamenta o teor de micronutrientes em fertilizantes, faz referência apenas ao teor total, sem nenhuma exigência quanto à solubilidade, eficiência de absorção, transporte na planta e a sua eficiência agrônômica.

A legislação brasileira de fertilizantes e corretivos consiste em um conjunto de leis, decretos, portarias, ofícios circulares e instruções normativas que dispõem sobre a produção e o comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes, determinando o que é obrigatório, proibido, permitido e facultado. A atual legislação teve início com a Lei 6. 894/80, sendo depois alterada pela Lei 6. 934/81, instituindo a base de normas que devem ser obedecidas para a Inspeção e Fiscalização da Produção e do Comércio de Fertilizantes, Corretivos, Inoculantes, Estimulantes ou Biofertilizantes (Brasil, 1982).

Conforme Rodella & Alcarde (2001), quando se examina o que dispõe a legislação sobre fertilizantes minerais e orgânicos e corretivos, verifica-se que toda a preocupação é no sentido de caracterizar perfeitamente o produto, em termos dos constituintes para os quais eles servem de veículo, ou seja, nutrientes de plantas e fatores de melhoria ou correção do solo.

A legislação define quais produtos são considerados como fontes de micronutrientes e que poderão ser utilizados na agricultura. Destas fontes, algumas são solúveis em água, como os quelatos, sulfatos, cloretos e nitratos, enquanto outras são insolúveis, mas disponíveis às plantas quando aplicadas no solo; é o caso dos carbonatos, fosfatos, óxidos, "fritas", dentre outras (Brasil, 1982). A legislação estipula, para fertilizantes a serem aplicados ao solo, teores mínimos de micronutrientes, expressos em sua forma elementar e em porcentagem (Brasil, 1982). Mais recentemente, foram incluídos teores mínimos

de micronutrientes em fertilizantes sólidos destinados à aplicação foliar. Nas especificações, garantias e tolerâncias dos fertilizantes, corretivos e outros produtos, a legislação brasileira indica que a tolerância em relação ao teor de micronutrientes é de até 10%, sem exceder uma unidade, quando vendidos isoladamente e até 30% quando em misturas para aplicação no solo ou foliar (Brasil, 1982).

Rodella & Alcarde (2001) reforçam que a legislação atual pode ser considerada deficiente quando estabelece a determinação apenas dos teores totais de micronutrientes em fertilizantes. Nessa determinação, o ataque enérgico com ácidos minerais fortes e calor possibilita a solubilização de fontes que dificilmente teriam alguma solubilização mais efetiva no solo.

Vale & Alcarde (1999) comentam que a metodologia japonesa apresenta procedimentos para a determinação de teores solúveis em água de Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Cr, Zn, Cd e Pb. Inclui também método para extração de Mn em ácido cítrico 20 g L⁻¹ e relação 1:150 entre fertilizante e extrator. Os autores comentam ainda que, nos métodos de determinação de micronutrientes da American Official Analytical Chemistry (AOAC), são apresentados, além dos métodos para determinação do teor total dos micronutrientes nos fertilizantes, procedimentos para determinação de Fe e Zn solúveis em água e em EDTA a 2,5%, e de Mn solúvel em água e em ácido, neste caso discriminando Mn⁺² e Mn⁺⁴.

Já a legislação brasileira não especifica nenhum método para teores solúveis de micronutrientes. Recentemente, Vale & Alcarde (1999) estudaram alguns extratores para avaliar a disponibilidade de micronutrientes em fertilizantes de diferentes tipos.

No caso da extração baseada nos teores totais, Rodella & Alcarde (2001) comentam que esses teores são a forma primária de avaliação de elementos nos fertilizantes e corretivos. Embora possam ter maior ou menor significado

agronômico, permitem computar a quantidade total de um elemento que foi introduzida no solo, em função da aplicação daqueles insumos. Ainda, a disponibilidade de um elemento às plantas pode ser uma questão de tempo, em função das múltiplas transformações que podem ocorrer no solo, inclusive provocadas pelo próprio homem.

Já o teor solúvel de micronutrientes poderia ser avaliado por meio das soluções de citrato neutro de amônio (CNA) e ácido cítrico (AC), uma vez que já são utilizadas para fertilizantes fosfatados (Alcarde & Ponchio, 1979). Estes autores demonstraram, com base nas constantes de estabilidade do ânion citrato, a habilidade que o CNA, no pH neutro e o AC, em condições de acidez, têm em formar complexos com cátions presentes e passíveis de serem disponíveis, entre eles o Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e Zn. Isso indica a capacidade dos dois extratores em solubilizar os micronutrientes metálicos. Em contrapartida, são liberados para a solução, também, os ânions acompanhantes, como os fosfatos, sulfatos, molibdatos e boratos. Em pH 7 do CNA, predomina citrato³⁻, o qual, na presença de cátions polivalentes, forma complexos mais estáveis (alto valor do logaritmo da constante de estabilidade, K_{est}) na forma Al(OH)-citrato ($\log K_{est} : 30,6$), Fe-citrato ($\log K_{est} : 25,0$), Al-citrato ($\log K_{est} : 20,0$) e Cu-citrato ($\log K_{est} : 18,0$). Por outro lado, em pH 2,3 do AC 20 g L⁻¹, ocorre o predomínio de Fe-H₂citrato ($\log K_{est} : 12,2$), Cu-H₃citrato ($\log K_{est} : 12,0$), Ca-H₃citrato ($\log K_{est} : 10,9$), Ca-H₂citrato ($\log K_{est} : 8,4$), Mn-H₂citrato ($\log K_{est} : 8,0$) e Mg-H₂citrato ($\log K_{est} : 7,1$). Porém, as constantes de estabilidade desse último grupo de complexos são muito inferiores às do primeiro grupo, inferindo-se que a ação complexante do primeiro grupo é mais intensa. A menor estabilidade dos quelatos do ácido cítrico resulta da dificuldade, em pH 2,3, de desprotonar as três carboxilas de suas moléculas, condição necessária para liberar o oxigênio como grupo doador de elétrons ao metal do quelato. Nesse caso, o enlace metal-ligante ocorrerá no oxigênio da dupla ligação, o qual possui menos elétrons disponíveis para

doação. No CNA, ao contrário, a neutralidade do meio favorece a dissociação dos íons amônio¹. Desse modo, já utilizadas para o fósforo, essas soluções extratoras se mostram com potencial para a extração de cobre e manganês, além de outros micronutrientes.

Lopes & Carvalho (1988) citam que quelatos e agentes complexantes têm sido usados como extratores para a avaliação da disponibilidade de cátions micronutrientes em solos. Dessa forma, já utilizados em solos, os agentes quelantes, tal como o DTPA, poderiam, após convenientes adaptações, ser testados na avaliação dos teores solúveis de micronutrientes em fertilizantes.

Conforme Abreu et al. (1997), os agentes quelantes são usados com o objetivo de extrair quantidades maiores dos teores lábeis dos micronutrientes, sem dissolver as formas não lábeis. Esses agentes combinam-se com o íon-metálico em solução formando complexos solúveis, reduzindo sua atividade. Como resultado, os íons se desorvem da superfície do solo ou se dissolvem da fase sólida para reabastecer os teores na solução. A quantidade de metais que se acumula na solução durante a extração é função da atividade do íon metal livre na solução do solo, da habilidade do solo em repor esses íons, da estabilidade do quelato e da capacidade do quelante em competir com a matéria orgânica pelo íon. Conforme esses autores, o método proposto por Lindsay & Norvell (1978), utilizando o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) a pH 7,3 como extrator de Cu, Fe, Mn e Zn dos solos, é o mais difundido. Estes autores escolheram a solução de DTPA a pH = 7,3 por ser a que apresenta a mais favorável combinação de constantes de estabilidade para complexações simultâneas dos micronutrientes metálicos. Neste pH, há a maior habilidade do DTPA em complexar Cu, Fe, Mn e Zn, em competição com o cálcio e o magnésio.

De forma semelhante ao que ocorre com o AC e CNA, é de se esperar que, com a adaptação do uso de agentes quelantes na análise de disponibilidade

¹ Prof. R. Carvalho, UFLA, Dept. Química, 2004 (comunicação pessoal)

de micronutrientes em fertilizantes, quando ocorrer complexação de Cu, Fe, Mn e Zn, e também de Ca, Mg e Na, se estes estiverem presentes, ocorrerá também a solubilização de ânions fosfato, borato e molibdato presentes.

A solubilidade em água é uma característica importante dos fertilizantes contendo micronutrientes. A água é considerada o extrator universal. Sua extração é indicação da presença de elementos altamente solúveis, prontamente disponíveis, seja em solos ou fertilizantes (Volkweiss, 1988).

Diante da necessidade de se estabelecer um procedimento analítico para utilização em análises de rotina que caracterizasse devidamente produtos contendo zinco e reconhecidos como fertilizantes simples, Alcarde & Rodella (1993) testaram materiais contendo esse micronutriente. Entre eles, o zinco metálico pulverizado (PA), óxido de zinco pó (PA), quatro amostras de óxido de zinco comercial em pó de diferentes procedências, carbonato de zinco comercial, duas amostras de sulfeto de zinco, sendo uma comercial e uma como subproduto de metalurgia, cinco amostras de silicato de zinco comercial de diferentes procedências e três misturas de zinco metálico (PA) com óxido de zinco (PA). As soluções extratoras utilizadas foram as seguintes: cloreto de amônio 2 mol L^{-1} , $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mol L^{-1} , citrato de amônio de densidade $1,09 \text{ g mL}^{-1}$ e $\text{pH}=7,0$, isto é, a mesma solução usada na avaliação do fósforo, na concentração original e nas diluições (1+1), (1+3) e (1+9), e solução de ácido cítrico a 20 g L^{-1} , relação 1:100. As técnicas de extração foram agitação ou fervura da amostra com as soluções extratoras. Os autores observaram que a solução de citrato de amônio na diluição (1+9) pode servir para melhor caracterizar os produtos contendo zinco insolúvel em água e comercializados como fertilizantes simples. Nesse experimento, não foram realizados estudos para verificar a disponibilidade dos fertilizantes contendo o micronutriente em questão às plantas.

Os métodos oficiais de análises de fertilizantes adotados no Brasil levam em consideração o tipo de fertilizante com micronutriente para definir a

metodologia a ser utilizada na identificação do teor total de cada elemento presente. Se o fertilizante for um material inorgânico qualquer diferente de fritas, utiliza-se apenas um ataque com HCl concentrado e solução diluída de HCl a quente e posterior determinação por espectrofotometria de absorção atômica. Porém, se o material analisado for do tipo fritas, o ataque com HCl não é suficiente para identificar corretamente os micronutrientes presentes, devido às características de fabricação do produto. Deve-se, então, efetuar-se o ataque com ácidos perclórico e fluorídrico (Brasil, 1983).

Porém, Alcarde & Vale (1999), ao avaliarem a solubilidade de micronutrientes contidos em fertilizantes simples por meio de diferentes soluções extratoras, concluíram que, em relação às “fritas” comercializadas no Brasil, estas não são realmente fritas. Na verdade, são somente produtos obtidos da solubilização parcial de resíduos com ácido sulfúrico, apresentando, portanto, parte dos micronutrientes na forma de sulfato, de alta disponibilidade e parte dos micronutrientes na forma original que se encontravam no resíduo, de disponibilidade desconhecida (esta é a razão pela qual o termo “fritas” deve ser expresso entre aspas: não corresponde ao conceito clássico). Os autores encontraram nesses produtos teores elevados de elementos metálicos que não estão garantidos pelos fabricantes, principalmente ferro, além de cádmio, níquel e chumbo, considerados como metais pesados tóxicos, sendo, então, indícios de utilização de resíduos industriais como fonte dos micronutrientes metálicos para a produção dos fertilizantes.

Vale & Alcarde (1999) desenvolveram um trabalho com vistas a identificar a solubilidade dos micronutrientes em fertilizantes comerciais, por meio de extratores químicos, viáveis de utilização de rotina. Os autores avaliaram 30 amostras de fertilizantes comerciais diferentes, sendo selecionados produtos considerados de solubilidade lenta, como as “fritas” e alguns boratos, além de produtos mais solúveis, como os sais e quelatos para aplicação foliar.

Utilizaram cinco extratores químicos: a água e soluções de AC a 20 g L^{-1} , a de CNA na diluição 1+9, de DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ e de EDTA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados mostraram a baixa solubilidade dos micronutrientes metálicos (cobre, ferro, manganês e zinco) dos fertilizantes tipo "fritas". Para o ferro, não houve uma definição entre os extratores estudados. Para a avaliação do aproveitamento dos micronutrientes por plantas de arroz, foi empregado o método de Neubauer & Schneider, por ser de rápida realização (cerca de 20 a 22 dias de cultivo em placas de petri contendo areia lavada). O boro teve boa solubilidade, tanto nos fertilizantes solúveis como nos insolúveis em água, e a garantia pelo teor total mostrou-se bom indicativo da disponibilidade deste elemento. A garantia dos micronutrientes catiônicos pelo teor total, conforme exigido pela legislação, não indicou a real disponibilidade dos mesmos nos fertilizantes, mostrando ser necessária a definição de extratores químicos para este fim, por meio de mais estudos.

Em trabalho posterior, Vale (2001) comparou a solubilidade de três fertilizantes do tipo "fritas" que continham boro e três que continham zinco com a solubilidade de produtos bem identificados: ulexita, colemanita e ácido bórico, para o boro, e sulfato de zinco, óxido de zinco e zinco metálico, para o zinco. Foram determinados o teor total e os teores solúveis em água e nas soluções de AC 20 g L^{-1} e CNA (1+9) e DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. O autor verificou que os fertilizantes contendo boro, com exceção da colemanita, apresentaram solubilidade em AC, CNA e DTPA bem próxima ao teor total, sendo a solubilidade em água um pouco menor. Já os produtos contendo zinco apresentaram solubilidades diferenciadas em cada extrator, sendo a solubilidade do sulfato e no óxido maior que a do zinco metálico. Nas "fritas", a solubilidade do zinco em AC atingiu em torno de 77% do total e, em CNA, de 52% do total, indicando a utilização de materiais não considerados como fertilizantes pela legislação em sua fabricação. No mesmo trabalho, avaliou-se também a absorção

por plantas, em casa de vegetação, de boro e zinco contidos nas diferentes fontes. O acúmulo de boro por plantas de soja mostrou que, para todas as fontes, os resultados foram semelhantes, reforçando que foi utilizado material considerado fertilizante para adicionar boro às fritas e que o teor total foi um bom indicativo da disponibilidade do elemento. A quantidade de Zn acumulado por plantas de arroz e milho mostrou que o Zn presente no sulfato foi o mais disponível às plantas, seguido daquele contido no óxido de Zn, enquanto as “fritas” apresentaram menor disponibilidade. O índice de eficiência agrônômica, em relação ao sulfato de Zn, foi próximo de 90%, para o óxido de Zn e de 50%, para as fritas. Observaram também que o extrator que apresentou solubilização mais próxima desses valores e, por consequência, maior coeficiente de correlação com o nutriente absorvido pela planta foi o CNA (1+9), na relação 1:100 e com fervura por cinco minutos.

Alcarde & Vale (2003) estudaram a solubilidade dos micronutrientes quando em formulações NPK comerciais, utilizando os extratores água e soluções de AC 20 g L⁻¹ e CNA (1+9), além do teor total. De maneira geral, para zinco, cobre e ferro, a tendência de extração foi semelhante à encontrada por Vale & Alcarde (1999) e Vale (2001). O que se observou de diferente neste trabalho é que os extratores solubilizaram quantidades maiores do elemento, o que, segundo os autores, é explicado pelo fato dos trabalhos acima referidos terem sido realizados em matérias-primas que continham concentrações bem mais elevadas do micronutriente. As formulações contêm pequenas quantidades das matérias-primas no mesmo volume de solução extratora, o que pode ter aumentado a solubilidade. Para o manganês isso não ocorreu. Os autores apontaram a solução de AC 20 g L⁻¹ como uma alternativa para o teor total, para avaliar o teor de micronutrientes em formulações de fertilizantes.

Por fim, diante dos trabalhos apresentados, pode-se observar que ainda há muito que se pesquisar acerca da avaliação da solubilidade de micronutrientes

em fertilizantes e a relação destes com a disponibilidade de micronutrientes às plantas. Nota-se, pelos trabalhos realizados até o momento, que, de modo geral, a garantia dos micronutrientes pelo teor total não condiz com o que está realmente disponível para a planta, havendo grande necessidade de introdução de novos extratores para a determinação do teor de micronutrientes em fertilizantes. Percebe-se que, com relação aos micronutrientes boro e zinco, os estudos sobre a adequabilidade de métodos de extração dos mesmos em fertilizantes encontram-se avançados. No caso de outros micronutrientes, tais como cobre e manganês, os trabalhos realizados até então não permitiram confirmar ou caracterizar tal adequabilidade. Daí os objetivos desse trabalho conforme listados anteriormente.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; VAN RAIJ, B. Análise de micronutrientes em solos brasileiros: situação atual e perspectivas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, 1997. 21 p. CD-ROM.

ALCARDE, J. C.; PONCHIO, C. O. A ação solubilizante das soluções de citrato de amônio e de ácido cítrico sobre fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 3, p. 173-178, set./dez. 1979.

ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. Caracterização de fertilizantes simples contendo zinco. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 50, n. 1, p. 121-126, fev./maio 1993.

ALCARDE, J. C.; VALE, F. Avaliação química de fertilizantes com micronutrientes comercializados no Brasil (compact disc). In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 14., 1999, Pucon - Chile. CLACS 99. Temuco: Universidade de La Frontera, 1999.

ALCARDE, J. C.; VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 363-372, mar./abr. 2003.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A. DOS; CAMARGO, F. A. de O. *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 09-23.

BRASIL. Ministério da Agricultura. *Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes - Métodos oficiais*. Brasília: Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV)/ Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1983. 104 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. *Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à agricultura - Legislação e Fiscalização*. Brasília: Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, Divisão de Corretivos e Fertilizantes, 1982. 88 p.

CAMARGO, O. A. de Micronutrientes no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., 1988, Jaboticabal. Anais... Jaboticabal, 1988. p. 103-120.

CLARKSON, D. T. The uptake and translocation of manganese by plant roots. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.). Manganese in soils and plants. Australia: Kluwer Academic, 1988. p. 101-111.

DECHEN, A. R.; HAAG, H. P.; CARMELLO, Q. A. de C. Funções dos micronutrientes nas plantas. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., 1988, Jaboticabal. Anais... Jaboticabal, 1988. p. 65-75.

GALRÃO, E. Z. Métodos de aplicação de cobre e avaliação da disponibilidade para a soja num Latossolo Vermelho-Amarelo, franco-argilo-arenoso, fase cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 265-272, abr./jun. 1999.

GALRÃO, E. Z. Micronutrientes e cobalto no rendimento da soja em solo de Cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 15, p. 117-120, 1991.

GALRÃO, E. Z.; MESQUITA FILHO, M. V. de Efeito de micronutrientes na produção e composição química do arroz (*Oryza sativa* L.) e do milho (*Zea mays* L.) em solo de cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 5, n. 1, p. 72-75, 1981.

GALRÃO, E. Z.; SOUZA, D. M. G. de Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 9, n. 2, p. 149-153, maio/ago. 1985.

GARTRELL, J. W. Residual effectiveness of copper fertilizer for wheat in Western Australia. *Australian Journal Experimental Agriculture and Animal Husbandry*, Melbourne, v. 20, n. 104, p. 370-376, 1980.

GETTIER, S. W.; MANTENS, D. C.; HALLOCK, D. L.; STEWART, M. J. Residual Mn and associated soybean yield response from $MnSO_4$ application on sandy loam soil. *Plant and Soil*, The Hague, v. 81, n. 1, p. 101-110, 1984.

GILKES, R. J.; LIM-NUNEZ, R. Insoluble copper phosphates in copper superphosphate and their availability to plants. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, v. 17, n. 2, p. 325-334, 1979.

GILKES, R. J.; MCKENZIE, R. M. Geochemistry and mineralogy of manganese in soils. In: **GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.). Manganese in soils and plants.** Australia: Kluwer Academic, 1988. p. 23-35.

GILKES, R. J.; SADLEIR, S. B. Availability to wheat of copper from various sources including copper super phosphate. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 16, n. 1, p. 113-120, 1978.

HAQUE, I.; ADUAYI, E. A.; SIBANDA, S. Copper in soils, plants, and ruminant animal nutrition with special reference to sub-Saharan Africa. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 16, n. 11, p. 2149-2212, Nov. 1993.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton- Florida: CRC, 1985. 315 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 4. ed. Boca Raton- Florida: CRC Press, 2000. 413 p.

LIDON, F. C.; HENRIQUES, F. S. Limiting step on photosynthesis of rice plants treated with varying copper levels. **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v. 138, p. 115-118, 1991.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 43, n. 3, p. 421-428, May/June 1978.

LOPES, A. S. Micronutrientes - filosofias de aplicação e eficiência agrônômica. São Paulo: Anda, 1999. 72 p. (Boletim Técnico, 8)

LOPES, A. S.; ABREU, C. A. de Micronutrientes na agricultura brasileira: Evolução histórica. In: **NOVAIS, R. F. de; ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.** Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1, 2000, p. 265-298.

LOPES, A. S.; CARVALHO, J. G. de Micronutrientes: critérios de diagnose para solo e planta. In: **SIMPÓSIO SOBRE ENXOFRE E MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA**, 1988, Londrina. **Anais...** Campinas: EMBRAPA-CNPS/IAPAR/SBCS, 1988. p. 133-178.

MAHAN, B. Química, um curso universitário. 2. ed. São Paulo, 1977. 654 p.

MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, C. G.; OLIVEIRA, S. A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319 p.

MARSCHNER, H. Mechanisms of manganese acquisition by roots from soils. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.) Manganese in soils and plants. Australia: Kluwer Academic, 1988. p. 191-204.

MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants 2. ed. San Diego: Academic Press, 1995. 889 p.

MARTENS, D. C.; WESTERMANN, D. Fertilizer applications for correcting micronutrient deficiencies. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.) Micronutrients in agriculture. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 549-591.

MASCAGNI JR., H. J.; COX, F. R. Residual effect of manganese fertilization. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 52, n. 2, p. 434-438, 1988.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. Principles of plant nutrition. 3. ed. Worblanfen-Bern: International Potash Institute, 1982. 655 p.

MINER, G. S.; TRAORE, S.; TUCKER, M. R. Crop response to starter fertilizer acidity and manganese materials varying in water solubility. Agronomy Journal, Madison, v. 78, n. 2, p. 291-295, Mar/Apr. 1986.

MOCQUOT, B.; VANGRONVELD, J.; CLIJSTERS, H.; MENCH, M. Cooper toxicity in young maize (*Zea mays* L.) plants: effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzyme activities. Plant and Soil, The Hague, v. 182, n. 2, p. 287-300, May 1996.

MORTVEDT, J. J. Micronutrients fertilizer technology. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.) Micronutrients in agriculture, 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 523-548.

- MORVEDT, J. Tecnologia e produção de fertilizantes com micronutrientes. Presença de elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; VAN RAIJ, B.; ABREU, C. A. de (Ed.) *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 237-251.
- NORVELL, W. A. Inorganic reactions of manganese in soils. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.) *Manganese in soils and plants*. Australia: Kluwer Academic, 1988. p. 37-58.
- REISENAUER, H. M. Determination of plant-available soil manganese. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.) *Manganese in soils and plants*. Australia: Kluwer Academic, 1988. p. 87-98.
- REUTER, D. J.; ALSTON, A. M.; MCFARLANE, J. D. Occurrence and correction of manganese deficiency in plants. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.) *Manganese in soils and plants*. Australia: Kluwer Academic, 1988, p. 205-218.
- RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; VAN RAIJ, B.; ABREU, C. A. de (Ed.) *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 555-574.
- SHRIVER, D. F. *Química inorgânica*. Trad. GOMES, M. A. 3. ed. Porto Alegre: Bookmam, 2003. 816 p.
- VALE, F. *Avaliação e caracterização da disponibilidade de boro e zinco contidos em fertilizantes*. 2001. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.
- VALE, F.; ALCARDE, J. C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 441-451, abr./jun. 1999.
- VOLKWEISS, S. J. Fontes e métodos de aplicação de micronutrientes. In: *SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA*, 1988, Jaboticabal-SP. Anais... Jaboticabal: UNESP, 1988. v. 2, p. 635-663.

CAPÍTULO 2

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE COBRE DISPONÍVEL EM FERTILIZANTES

RESUMO

BASTOS, Ana Rosa Ribeiro. Comparação de métodos de extração para a quantificação de cobre disponível em fertilizantes. 2004. Cap. 2, 67 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

Determinou-se a solubilidade do Cu em diferentes fertilizantes e avaliou-se sua correlação com a absorção deste micronutriente por plantas de arroz. Utilizaram-se as fontes óxido cúprico-PA+Cu metal moído-PA; óxido de Cu 40-Ind.; sulfato de Cu-PA; minério calcopirita; Cu metal moído-PA e óxido cúprico-PA, tendo sido determinados o teor total de Cu e os teores de Cu solúvel em água e em soluções de ácido cítrico a 20 g L⁻¹, de citrato neutro de amônio na diluição (1+9) e de DTPA 0,005 mol L⁻¹. As solubilidades nesses três últimos extratores foram determinadas por agitação da amostra por uma hora e por fervura durante 5 minutos. Paralelamente, foram conduzidos experimentos, sob condições de casa de vegetação, com cultivos sucessivos da cultura do arroz, para verificar os efeitos imediato e residual da aplicação de fontes de Cu em diferentes doses (0; 0,75; 1,5 e 3 mg dm⁻³ de Cu) em um Neossolo Quartzarênico órtico. Os fertilizantes apresentaram solubilidade diferenciada de acordo com os extratores testados, sendo diferentes também com relação ao teor total de Cu. Todas as fontes testadas foram eficientes no fornecimento de Cu às plantas, embora doses mais elevadas sejam necessárias quando se usam as fontes minério calcopirita e óxido de Cu 40-Ind. As fontes apresentaram efeito residual de Cu no solo após o 2º cultivo das plantas de arroz. Diante das várias fontes contendo Cu e das diferenças entre elas com relação à solubilidade e eficiência agrônômica, sugere-se a adoção de mais um tipo de garantia para o micronutriente além do teor total. O citrato neutro de amônio (1+9), na relação 1:100 e com fervura por cinco minutos, revelou-se como o mais apropriado na avaliação da disponibilidade desse elemento em fertilizantes.

¹ Orientadora: Janice Guedes de Carvalho - UFLA

ABSTRACT

BASTOS, Ana Rosa Ribeiro. Adequability of extraction methods for Cu in fertilizers, according to its uptake by rice plants grown in fertilized soil. 2004. Chap. 2, 67 p. Thesis (Doctorate in Soil Science and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.¹

The content of available Cu in different sources of this micronutrient was determined using different analytical procedures. The sources copper oxide p.a.+ground metal Cu-p.a., copper oxide 40-Ind., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -p.a., chalcopyrite, ground metal Cu-p.a. and copper oxide-p.a. were used, being submitted to the following extraction procedures: total Cu content and soluble Cu contents in water, citric acid at 20 g L^{-1} , diluted neutral ammonium citrate (1+9) and DTPA at 0.005 mol L^{-1} . The Cu solubilities in the latter three extractors were assessed after agitation of the sample for one hour and after boiling for 5 minutes. The uptake of Cu by rice plants and their growth in orthic Quartzarenic Neosol- RQo soil material, fertilized with the different sources, at the rates of 0.0, 0.75, 1.5 and 3.0 mg dm^{-3} of Cu, were evaluated under greenhouse conditions. The fertilizers showed different contents of soluble Cu, according to the extraction method used, with these contents being different from the total content. All tested sources were efficient in providing Cu to the plants, although higher rates were shown to be necessary when using the sources containing chalcopyrite and the copper oxide 40-Ind., as these sources resulted in lower amounts of available Cu to the plants. All sources showed residual effect of Cu in the soil, as shown by the results observed in the second cultivation in fertilized soil material. The sources were shown to be different with regard to the solubility of Cu and to their agronomic efficiency, so that it is suggested that another method, besides the total content one, should be used to determine the Cu content in fertilizers. The extraction procedure using neutral ammonium citrate (1+9), at 1:100, with boiling for 5 minutes was shown to be the most appropriate to evaluate the availability of this micronutrient in fertilizers.

¹ Adviser: Janice Guedes de Carvalho - Federal University of Lavras

1 INTRODUÇÃO

Os micronutrientes, cuja importância para as plantas é reconhecida há décadas, têm sido muito utilizados na adubação das culturas. Isso se deve à utilização de solos da região dos cerrados, os quais, por natureza, são mais deficientes nesses nutrientes, além dos cultivos sucessivos de plantas, o que acarreta maior remoção e exportação dos mesmos. A utilização de doses elevadas de calcários e sua incorporação inadequada em solos têm ocasionado a deficiência de micronutrientes.

Para a correção ou manutenção dos micronutrientes no solo, tal como o Cu, as fontes contendo esse elemento variam consideravelmente na sua forma física, reatividade química, custos e, principalmente, eficiência agronômica.

A determinação do cobre “disponível” em fertilizantes não é feita pelos laboratórios no Brasil, uma vez que a legislação brasileira de fertilizantes vigente faz referência apenas ao teor total, sem nenhuma exigência quanto à solubilidade, eficiência de absorção, transporte na planta e eficiência agronômica do micronutriente. A falta de métodos adequados para quantificar o Cu disponível vem dificultando, para pesquisadores e agricultores, a avaliação de fontes efetivas para o fornecimento desse nutriente às plantas.

Algumas pesquisas foram conduzidas na tentativa de avaliar a eficiência de adubações com micronutrientes. Vale & Alcarde (1999) desenvolveram uma pesquisa com o objetivo de determinar a solubilidade dos micronutrientes em fertilizantes comerciais, pelo uso de extratores químicos, correlacionando-os com a absorção pelas plantas. Utilizaram, para a avaliação do aproveitamento dos micronutrientes por plantas de arroz, o método de Neubauer & Schneider, por ser um método de rápida realização (cerca de 20 a 22 dias de cultivo em placas de petri contendo areia lavada). Com exceção do boro, a garantia pelo teor total, conforme exigido pela legislação, não indicou a real disponibilidade

dos micronutrientes contidos nos fertilizantes. Os autores sugeriram um estudo mais aprofundado com os extratores que se mostraram mais promissores, entre os quais se destacaram ácido cítrico 20 g L^{-1} , citrato neutro de amônio (1+9) e DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$.

Mais recentemente, Vale & Alcarde (2002) determinaram a solubilidade de zinco contido em fertilizantes, usando, como extratores, a água, o ácido cítrico 20 g L^{-1} , o citrato neutro de amônio (1+9) e o DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação e fervura, e correlacionaram-na com a disponibilidade desse elemento para plantas de arroz e milho. Os autores confirmaram a não validade da garantia dos fertilizantes contendo zinco pelo teor total, sugerindo que o extrator citrato neutro de amônio (1+9), na relação 1:100 e com fervura por cinco minutos, contribuiria para melhorar a eficiência das adubações com esse nutriente.

Em vista do exposto, o presente trabalho visou quantificar o cobre disponível em diferentes fertilizantes, por meio de diferentes soluções extratoras, e correlacioná-lo com a disponibilidade desse elemento para as plantas, por meio de dois cultivos subsequentes de plantas de arroz, em condições de casa de vegetação. Procurou-se identificar o efeito imediato e o possível efeito residual do nutriente e, com isso, eleger o extrator ou os extratores mais promissores para definir a disponibilidade de cobre presente nos fertilizantes.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no Departamento de Ciência do Solo, da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Foram utilizadas amostras de produtos fertilizantes contendo cobre (Tabela 1), cedidos pela indústria de fertilizantes NUTRIPLANT. As amostras foram preparadas visando à homogeneização e quarteação em quarteador tipo "Jones" até atingir, aproximadamente, 100 gramas de fertilizante por amostra. A seguir, as amostras foram moídas manualmente, em gral de porcelana, até que passassem por completo em peneira com abertura de malha de 0,84 mm (ABNT nº 20). Produtos de origem PA foram utilizados para comparação.

Todos os produtos foram analisados seguindo-se metodologias descritas por Brasil (1983), Vale & Alcarde (1999) e Vale & Alcarde (2002), quanto ao teor total do micronutriente, aos teores solúveis em água e em soluções de ácido cítrico (AC) a 20 g L⁻¹, de citrato neutro de amônio (CNA) na diluição (1+9) e de ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) 0,005 mol L⁻¹. As solubilidades em AC, em CNA e em DTPA foram determinadas de duas maneiras: por agitação da amostra com o extrator, por uma hora e por fervura, por cinco minutos. Foram realizadas três repetições para cada método de análise utilizado.

TABELA 1. Fontes de cobre utilizadas, suas respectivas garantias e forma física

Produto	Garantias (%)	Forma física
Óxido cúprico PA + cobre metal moído PA	90,00	Pó
Óxido de cobre 40 industrial	40,40	Pó
Sulfato de cobre pentaidratado PA	25,43	Pó
Minério calcopirita	32,50	Pó
Cobre metal moído PA	99,80	Pó
Óxido cúprico PA	79,60	Pó

2.1 Extrações

2.1.1 Teor total de cobre

Foi utilizado o procedimento para fertilizantes minerais do tipo não fritas, utilizando-se somente o HCl (Brasil, 1983).

Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar queimar o resíduo. Em seguida, dissolveu-se o resíduo com 20 mL de solução de HCl 2 mol L⁻¹, fervendo ligeiramente. Após, filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 100 mL. O copo e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

Realizou-se também a extração com o teor total em água régia (HCl+HNO₃), conforme os procedimentos descritos por Brasil (1983).

Após a transferência de 0,500 g da amostra para copo de 250 mL, foram adicionados 15 mL de HCl concentrado e 3 mL de HNO₃ concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar queimar o resíduo. Após, foram adicionados 100 mL de água deionizada, deixando-se 5 minutos em ebulição e filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 500 mL. Lavou-se o copo e o filtro com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

2.1.2 Teor de cobre solúvel em água

O procedimento foi o mesmo realizado por Vale & Alcarde (1999) e Vale & Alcarde (2002), quando utilizaram o elemento zinco.

Transferiram-se 2,500 g da amostra para papel de filtro faixa branca, adaptado em funil e colocado sobre balão de 250 mL. Em seguida, lavou-se com porções sucessivas de água destilada, tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra. Procedeu-se, então, a extração até quase completar 250 mL. Nos filtrados que apresentaram turbidez, foram adicionados 2 mL de solução de HNO_3 (1+1) e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

2.1.3 Teores de cobre solúvel nas soluções de AC 20 g L⁻¹ (1:100), CNA (1+9) (1:100) e DTPA 0,005 mol L⁻¹ (1:100)

Os preparos de todas as soluções extratoras estão descritos em Vale & Alcarde (1999) e Vale & Alcarde (2002). Os métodos de extração, por agitação ou por fervura, foram os mesmos para todos os extratores.

2.1.3.1 Extração por agitação

Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 100 mL da solução extratora. A mistura, tampada com rolha de borracha, foi colocada em agitador tipo Wagner e agitada por 1 hora, a 30-40 rpm. Em seguida, foi filtrada em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 250 mL. O erlenmeyer e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

2.1.3.2 Extração por fervura

Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 100 mL da solução extratora, cobrindo-se a mistura com vidro de relógio e procedeu-se a fervura por cinco minutos, em chapa aquecedora. Em seguida, filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 250 mL. O erlenmeyer e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

Os teores de Cu foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica e os dados submetidos à análise de variância utilizando-se o programa estatístico Sistema de Análise de Variância, (SISVAR, UFLA). A solubilidade de Cu contido em cada fertilizante e em cada extrator foi comparada pelo teste de Scott & Knott, a 5%.

2.2 Análise por difratometria de raios-X

As amostras dos fertilizantes foram submetidas à análise qualitativa por difratometria de raios-X, empregando-se um difratômetro dotado de goniômetro vertical e geometria θ , com variação angular de $2-60^{\circ}2\theta$, com radiação de $\text{CoK}\alpha$ e filtro de Fe com velocidade de exposição de $1^{\circ}2\theta$, para a identificação dos principais minerais presentes e eventuais resíduos.

2.3 Avaliação do aproveitamento de cobre por plantas de arroz

Para avaliar a capacidade das fontes no fornecimento de Cu para as plantas, um experimento com a cultura do arroz foi instalado. O solo, classificado como Neossolo Quartzarênico Órtico- RQo (Areia Quartzosa) (EMBRAPA, 1999), foi utilizado por apresentar baixo teor de Cu, com vistas a

obter o máximo aproveitamento do elemento contido no fertilizante. Na Tabela 2 encontram-se as análises químicas e físicas do solo utilizado. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 4 repetições, compondo um fatorial 4 x 6 (4 doses e 6 fontes), perfazendo um total 96 parcelas experimentais. Cada parcela consistiu de 5 kg de solo acondicionado em vaso, com os tratamentos correspondendo à aplicação de 0; 0,75; 1,5 e 3 mg dm⁻³ de Cu de cada fonte (Tabela 1).

Antes do plantio, efetuou-se a aplicação de carbonato de cálcio PA e hidroxicarbonato de magnésio PA para elevar a saturação por bases a 50%, conforme critério recomendado pela Comissão... (1999), na relação Ca:Mg 3:1. Os vasos permaneceram incubados por 15 dias, com a umidade do solo em torno de 60% do volume total de poros (VTP). A seguir, foram adicionadas ao solo quantidades suficientes de macronutrientes (N- 300, P- 200, K- 240, Ca- 90, Mg- 30 e S- 50 mg dm⁻³) e micronutrientes (B- 0,5; Mn- 5,0; Zn- 5,0; Mo- 0,1 e Fe- 5,0 mg dm⁻³), na forma de reagentes PA, tendo como referência Malavolta (1980). Os nutrientes foram aplicados em forma de solução e misturados ao solo para maior uniformização. O nitrogênio e o potássio foram parcelados em 3 aplicações iguais, uma no plantio e as outras aos 35 e 55 dias após a emergência das plântulas. As fontes utilizadas foram: NH₄NO₃, (NH₂)₂CO, (NH₄)₂SO₄, NH₄H₂PO₄, Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, KNO₃, KCl, Ca(NO₃)₂·4H₂O, MgSO₄·7H₂O, H₃BO₃, MnSO₄·H₂O, ZnSO₄·7H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O e FeSO₄·7H₂O.

Todos os produtos contendo o Cu (Tabela 1) foram adicionados no plantio da cultura, na forma de pó, exceção feita para o sulfato de Cu, o qual foi aplicado em forma de solução. As doses 0; 0,75; 1,5 e 3 mg dm⁻³ de Cu de cada fonte foram aplicadas de acordo com os teores totais do elemento, encontrados na análise.

As sementes de arroz, cultivar Canastra, foram tratadas com solução de hipoclorito de sódio a 1% e semeadas na quantidade de 10 sementes por vaso.

pH em água (relação 1:2,5); P; Na, K, Cu, Fe, Mn e Zn (extrator Mehlich-1); Cu (extrator DTPA); Ca; Mg e Al (extrator KCl 1 mol L⁻¹); H+Al (extrator SMP); B (extrator água quente); S (extrator fosfato monocalcico em ácido acético); MO (oxidação Na₂Cr₂O₇ 0,67 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹). ⁽¹⁾ Conforme EMBRAPA (1997). ⁽²⁾ Conforme Lindsay & Norvell (1978). ⁽³⁾ Conforme Johnson & Ulrich (1969).

5,4	pH em água (1:2,5)
6,6	P (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
33,0	K (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
1,8	Na (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
5,0	Ca (mmol. dm ⁻³) ⁽¹⁾
2,0	Mg (mmol. dm ⁻³) ⁽¹⁾
8,0	Al (mmol. dm ⁻³) ⁽¹⁾
32,0	H+Al (mmol. dm ⁻³) ⁽¹⁾
8,0	SB (mmol. dm ⁻³)
16,0	t (mmol. dm ⁻³)
40,0	T (mmol. dm ⁻³)
51,0	m (%)
19,6	V (%)
0,54	ISNA (%)
1,3	Materia orgânica-MO (dag kg ⁻¹) ⁽¹⁾
8,9	S-Sulfato (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
2,3	Zn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
107,5	Fe (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
7,0	Mn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
0,1	Cu (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
0,25	Cu (mg dm ⁻³) ⁽²⁾
0,1	B (mg dm ⁻³) ⁽²⁾
422,0	Areia grossa (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾
503,0	Areia fina (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾
23,0	Silte (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾
52,0	Argila (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾

Determinação

TABELA 2. Análises químicas e físicas do solo utilizado no ensaio

vigorosas por vaso.

Após a germinação, foram desbastadas, ficando seis plantas uniformes e

A umidade do solo foi mantida entre 60% e 80% do volume total de poros (VTP) do solo, usando-se água desmineralizada, sendo controlada por meio de pesagens dos vasos. Aos 60 dias da germinação, na etapa imediatamente anterior à iniciação da panícula, em fase vegetativa (perfilhamento), fez-se o corte de 4 plantas por vaso rente ao solo para posterior análise foliar. A parte aérea foi lavada em água destilada e deionizada, levada a secar até atingir peso constante em estufa de circulação forçada de ar a 60°C, pesada e moída em moinho tipo Wiley e submetida à digestão nitroperclórica em bloco digestor para determinação do teor de Cu no extrato resultante, conforme procedimentos descritos por Malavolta et al. (1997).

Outras duas plantas foram mantidas nos vasos até o final do ciclo da cultura para as avaliações do efeito das fontes e doses de Cu sobre a produção de grãos. Após o corte da parte aérea, que foi separada em folhas + colmos e em panículas, as raízes foram retiradas dos vasos e uma amostra de solo, em cada parcela, foi analisada para o cobre, empregando-se os extratores Mehlich-1 (Mehlich, 1953) e DTPA (Lindsay & Norvell, 1978). Todas as partes das plantas de arroz foram lavadas, pesadas e moídas para, então, realizar o mesmo procedimento feito na época do perfilhamento.

Para a avaliação do efeito residual do cobre aplicado ao solo, efetuou-se o segundo cultivo de arroz similar ao primeiro. Com a análise de solo do primeiro cultivo aplicaram-se os nutrientes que não se revelaram suficientes para o bom desenvolvimento das plantas, além de adubações de cobertura com N e K. Os cortes da parte aérea e demais partes das plantas, tanto no perfilhamento quanto por ocasião da colheita, além dos demais procedimentos realizados no primeiro cultivo, foram também efetuados no segundo. Desse modo, foram realizados quatro cortes das plantas durante os dois cultivos.

Todos os dados obtidos foram submetidos à análise de variância utilizando-se programa estatístico SISVAR, por meio do qual foram ajustadas as

equações de regressão. Utilizou-se também na escolha de modelos de regressão, o programa Table Curve (Jandel Scientific), tendo o F corrigido pelo quadrado médio do resíduo da ANAVA, dividido pelo número de repetições, já que neste programa trabalhou-se com médias. Os valores de matéria seca, teor e acúmulo de Cu na diferentes partes das plantas foram correlacionados com o teor no solo obtido pelos extratores Mehlich-1 e DTPA, utilizando-se o pacote estatístico SAEG.

A avaliação da disponibilidade de Cu contido nos materiais fertilizantes foi realizada aplicando-se correlações lineares entre a solubilidade do elemento, em todos os extratores, com a quantidade acumulada pelas plantas de arroz, sendo também utilizado o pacote estatístico SAEG. Com esses valores, pretendeu-se eleger os extratores mais promissores para definir a disponibilidade de cobre presente em fertilizantes.

A recuperação do cobre do fertilizante pela planta foi calculada utilizando-se o Índice de Eficiência Agronômica (IEA) das fontes, em relação ao sulfato de cobre PA, utilizando-se a seguinte expressão:

$$IEA = \frac{\text{Conteúdo}_{\text{fonte x}} - \text{Conteúdo}_{\text{testemunha}}}{\text{Conteúdo}_{\text{fonte m}} - \text{Conteúdo}_{\text{testemunha}}}$$

em que, $\text{Conteúdo}_{\text{fonte x}}$ = conteúdo nas plantas em função de cada fonte

$\text{Conteúdo}_{\text{fonte m}}$ = conteúdo nas plantas supridas com sulfato de cobre pentaidratado PA

$\text{Conteúdo}_{\text{testemunha}}$ = conteúdo nas plantas testemunha

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratomogramas de raios-X dos fertilizantes contendo cobre

Nas Figuras de 1 a 6 são mostrados os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras de fertilizantes contendo cobre.

Na análise de DRX de amostras em pó de óxido cúprico PA foram identificados os reflexos mais intensos de $\sim 2,52$ e $2,32\text{\AA}$, correspondendo ao plano 111 e de $2,75\text{\AA}$, correspondendo ao plano 110, permitindo a identificação do mineral tenorita, CuO (Figura 1).

No DRX, identificou-se o sulfato de cobre pentaidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), com reflexos variados, não tendo o mesmo apresentado um comportamento padrão para identificação. Porém, tal fato foi atribuído à moagem do material e ao tempo de armazenamento, o que pode ter comprometido a identificação dos picos¹ (Figura 2).

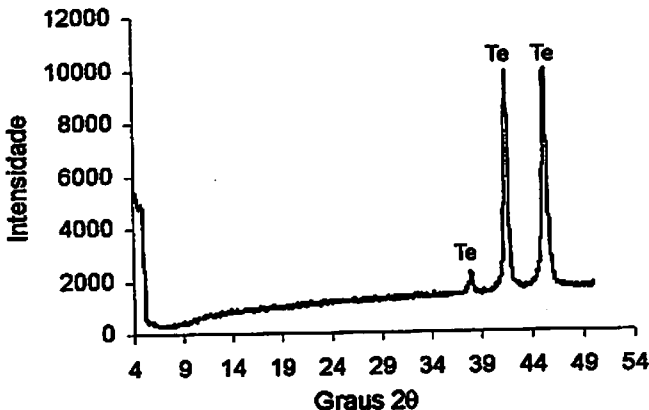


FIGURA 1. Difrátograma de raios-X do fertilizante óxido cúprico PA. Te: tenorita

¹ Prof. D.G. Schulze, Purdue University, Dept. Agronomy, 2004 (comunicação pessoal)

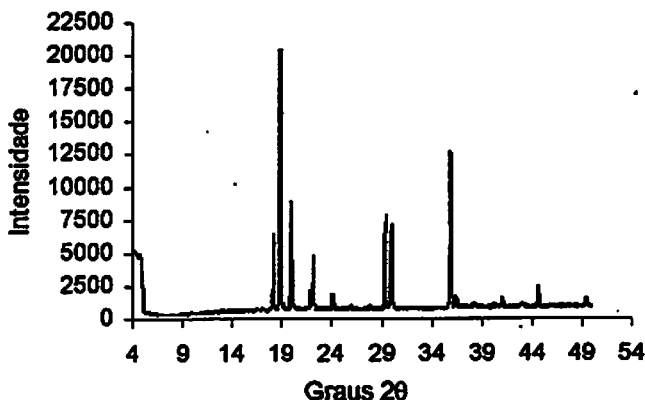


FIGURA 2. Difratograma de raios-X do fertilizante sulfato de cobre pentaidratado PA.

Já na amostra de cobre metal moído PA, o mesmo não foi detectado no DRX, inferindo-se que este não se encontra em forma cristalina, pois formas amorfas não são identificadas no DRX. Isto sugere, pois, que este Cu pode ser de mais fácil dissolução e, portanto, possivelmente, deverá estar mais disponível às plantas quando adicionado ao solo (Figura 3).

Para a mistura (óxido cúprico PA + cobre metal moído PA) observou-se o mesmo comportamento das duas amostras isoladas citadas anteriormente: presença de tenorita com reflexos de 2,52 e 2,32 Å e a não detecção de cobre metálico cristalino (Figura 4).

Na amostra de óxido de Cu 40 industrial, o mineral cuprita, Cu_2O , foi identificado na análise qualitativa de DRX por reflexos de ~ 2,47; 2,14 e 3,02 Å, correspondendo aos planos 111, 200 e 110, respectivamente. Nessa amostra detectaram-se também, a tenorita, porém, com picos menos intensos de 2,52 e 2,32 Å, correspondendo ao plano 111; quartzo, com picos de 3,36 e 4,28 Å, correspondendo respectivamente aos planos 101 e 100 desse mineral, além de outras fases cristalinas não identificadas (Figura 5).

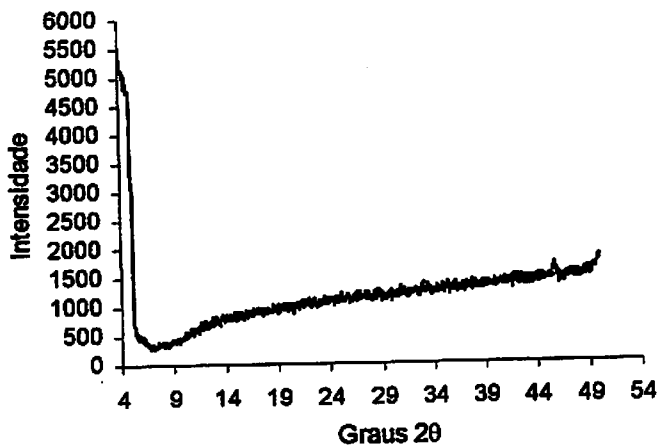


FIGURA 3. Difratoograma de raios-X do fertilizante cobre metal moído PA.

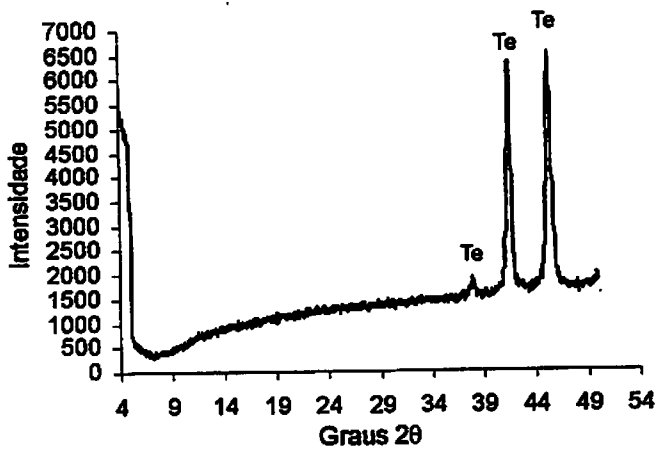


FIGURA 4. Difratoograma de raios-X do fertilizante óxido cúprico PA+cobre metal moído PA. Te: tenorita

Na amostra de minério calcopirita, como esperado, detectou-se a calcopirita, CuFeS_2 , com um pico intenso de 3,03 Å, plano 112, e outro de 2,63 Å, com plano 004. A presença do quartzo, além de feldspatos com diferentes planos, também foi detectada (Figura 6).

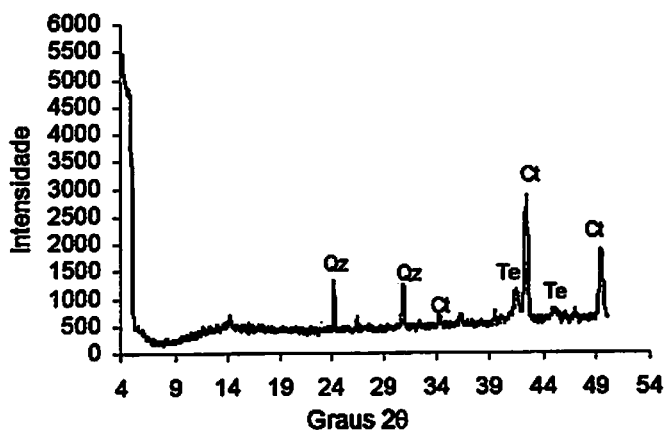


FIGURA 5. Difratograma de raios-X do fertilizante óxido de Cu 40 industrial. Ct: cuprita; Te: tenorita; Qz: quartzo

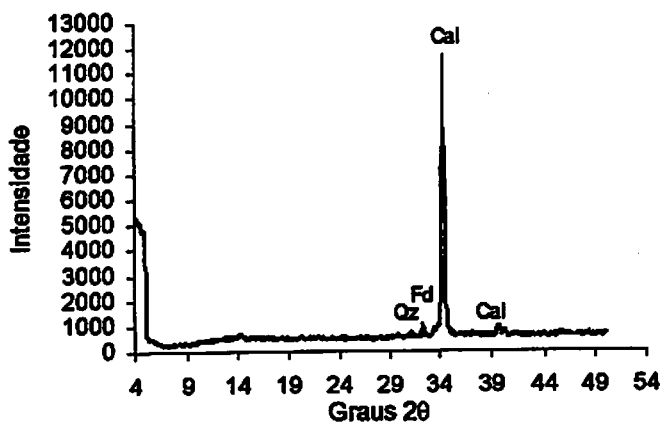


FIGURA 6. Difratograma de raios-X do fertilizante minério calcopirita. Cal: calcopirita; Fd: feldspatos; Qz: quartzo

3.2 Avaliação da solubilidade de Cu contido nos materiais fertilizantes

O resumo da análise de variância para os teores de Cu nos materiais fertilizantes submetidos aos diferentes extratores encontra-se na Tabela 1^A, do Anexo. Verificou-se interação significativa no teor de Cu das fontes em relação aos diferentes extratores utilizados. Observa-se que, de maneira geral, a solubilidade em água foi a mais baixa em relação aos extratores, exceto para o sulfato de Cu, do qual o extrator DTPA apresentou a menor capacidade de solubilização do micronutriente e para a calcopirita, em que a solubilização em CNA_{ferro} foi a mais baixa.

Percebe-se que a garantia dos produtos testados foi fornecida pela extração do TT (teor total) em água régia ($HCl+HNO_3$), uma vez que seus valores estão extremamente próximos e não pelo TT em HCl concentrado somente. Porém, os teores encontrados no TT_{HCl} foram também superiores aos demais extratores testados (Tabela 3).

De maneira geral, para a mistura contendo o óxido cúprico PA+Cu metálico, ocorreu maior solubilização pelas extrações totais. Houve também alta solubilidade pelo CNA_{ferro} seguido do $CNA_{agitação}$. Ocorreu baixíssima solubilização em água, sendo que o DTPA, nas duas formas de extração, também não se mostrou bom extrator (Tabela 3).

Para o óxido de Cu 40 Ind., houve elevada solubilização, tanto pelo TT_{HCl} quanto pelo $TT_{água\ régia}$. O CNA_{ferro} mostrou-se eficiente em extrair Cu dessa fonte. A solubilidade dessa fonte foi praticamente nula em água e muito baixa em DTPA (Tabela 3).

TABELA 3. Cobre total e solúvel nos diferentes extratores

Extrator	Fontes de cobre					
	g kg ⁻¹					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Garantia	90,0 a	40,40 b	25,43 a	32,50 a	99,80 a	79,60 a
TT _{água-régia}	88,77 b	40,80 a	25,18 a	31,77 b	99,79 a	79,45 a
TT _{HCl}	59,19 c	36,02 c	25,41 a	3,34 c	69,33 b	78,26 b
Água	0,18 j	0,02 i	24,53 b	0,70 g	0,003 i	2,47 h
AC _{agitação}	19,58 f	10,60 e	25,38 a	1,09 f	1,77 h	26,20 c
AC _{fervura}	10,17 g	10,44 e	24,04 c	1,08 f	6,06 e	9,94 d
CNA _{agitação}	41,99 e	8,48 f	24,54 b	1,52 e	23,72 c	6,68 e
CNA _{fervura}	57,64 d	16,32 d	25,20 a	0,45 h	7,32 d	78,61 b
DTPA _{agitação}	5,44 h	5,56 g	23,18 d	2,07 d	2,41 g	5,28 h
DTPA _{fervura}	2,74 i	1,06 h	21,62 e	1,44 e	3,07 f	3,91 g

Médias seguidas das mesmas letras, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Scott & Knott, a 5%

F1= óxido cúprico PA+ cobre metal moído PA; F2= óxido de cobre 40 Ind.; F3= sulfato de cobre pentaidratado PA; F4= minério calcopirita; F5= cobre metal moído PA; F6= óxido cúprico PA.

TT= teor total; AC= ácido cítrico 20 g L⁻¹; CNA= citrato neutro de amônio (1+9); DTPA= ácido dietilenotriaminopentacético 0,005 mol L⁻¹.

Com relação ao sulfato de Cu, sua solubilidade, como esperado, devido à sua natureza química, foi elevada em todos os extratores; a mais baixa, como já citada anteriormente, foi no DTPA (agitação e fervura) (Tabela 3). Diferentemente das outras fontes de Cu empregadas, o CuSO₄.5H₂O é a única capaz de, uma vez em contato com a água ou extratores afins em solução aquosa, liberar o cátion Cu⁺² prontamente ativo para unir-se a quaisquer ânions presentes. Baixa solubilização pelo DTPA foi observada por Vale & Alcarde (1999) e Vale & Alcarde (2002), embora esses últimos tenham trabalhado com fontes contendo zinco, o que pode indicar segundo os autores, uma baixa eficiência desse extrator na avaliação da disponibilidade de micronutrientes em fertilizantes. Baixos teores obtidos pelo extrator DTPA, quando se refere a solos, podem estar relacionados à excessiva quantidade do metal no solo, o que pode exceder a capacidade quelante deste extrator (Norvell, 1984). Extrapolando essa

afirmação para fertilizantes, tem-se que, possivelmente, esse fato poderia ocorrer, uma vez que as fontes testadas são matérias-primas que contêm concentrações bem elevadas do micronutriente. O excesso de metais também comprometeu a eficácia do DTPA no trabalho de Paim (2002). Em solo contaminado por resíduos de mineração de Zn, com elevadas concentrações de Pb, Cd, Cu e Zn, no qual foram testados os extratores Mehlich-1 e DTPA, o primeiro deles, por se tratar de um duplo ácido ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4, 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$), mostrou-se menos sensível e, portanto, mais eficiente, na extração de metais pesados.

Para o minério calcopirita, a extração em TT_{HCl} foi muito menor que a realizada pelo $\text{TT}_{\text{água régia}}$, uma vez que esse último dissolve todo o metal presente no material, exceto em "solos", aquele presente nos silicatos, em que a percentagem extraída varia entre 60% a 100% (Baghdady & Sippola, 1983). Para a extração de fertilizantes do tipo fritas e misturas que a contenham, utiliza-se, geralmente, uma mistura de $\text{HF}+\text{HClO}_4$ (Brasil, 1983). Percebe-se, dessa forma, que quando se utilizam os extratores água-régia ou o HCl, os mesmos podem fornecer resultados irrealistas, a despeito das fontes não fritas utilizadas com relação à disponibilidade às plantas.

Os resultados do Cu metálico são interessantes, pois mostram uma certa solubilização em alguns extratores, com exceção da água em que a extração foi nula e muito baixa em DTPA e em $\text{AC}_{\text{água régia}}$ (Tabela 3). Uma possível explicação seria que, na análise por DRX de amostras em pó, não foram detectadas fases cristalinas do mineral correspondente, inferindo-se que este se encontra na forma amorfa, de mais fácil dissolução e, teoricamente, se encontraria mais disponível às plantas (ver resultados de disponibilidade – item 3.4).

Altas extrações com o TT foram observadas também para o óxido cúprico PA e baixa solubilização em água e DTPA. Observa-se que o $\text{CNA}_{\text{ferrosa}}$

solubilizou teores de Cu que não diferiram estatisticamente do. TT_{HCl} nessa fonte.

Percebe-se, de maneira geral, uma boa solubilização das fontes por meio do CNA e também do AC. A ação solubilizante das soluções de CNA e AC sobre fertilizantes fosfatados foi investigada por Alcarde & Ponchio (1979). Os autores citam as constantes de estabilidade dos complexos que o AC e seus íons podem formar com alguns cátions, em função do pH da solução. Em pH 7 do CNA, predomina citrato³⁻, o qual, na presença de cátions polivalentes, forma complexos mais estáveis na forma Al(OH)-citrato, Fe-citrato, Al-citrato e Cu-citrato. Por outro lado, em pH 2,3 do AC 20 g L⁻¹, ocorre o predomínio de Fe-H₂citrato, Cu-H₃citrato, Ca-H₃citrato e Mg-H₂citrato. Porém, as constantes de estabilidade desse último grupo de complexos são muito inferiores às do primeiro grupo. Observa-se, desse modo, o potencial dessas soluções na extração de fontes contendo Cu, principalmente o CNA. Percebe-se, na Tabela 3, que CNA_{ferrosa} reagiu menos com a fração metálica e teve boa extração com a fração óxido.

Na Tabela 4 encontram-se as solubilidades de cada fonte de Cu em relação ao TT_{HCl} encontrado nesse trabalho. De modo geral, a água foi pouco eficiente para extrair Cu das fontes testadas, excluindo-se o sulfato de Cu (96,54%), pois extraiu, em média, cerca de 1,37% do Cu em relação ao total em HCl. Já o CNA_{ferrosa} extraiu bem mais, solubilizando, em média, 65% do teor de Cu (valor excluindo o sulfato). Essa tendência de extração foi semelhante à encontrada por Vale & Alcarde (1999) e Vale & Alcarde (2002), para fertilizantes contendo Zn e por Alcarde & Vale (2003) para formulações de fertilizantes contendo micronutrientes.

O sulfato foi a fonte de maior solubilidade em todos os extratores, dada a sua natureza química, em relação ao TT. O óxido cúprico PA também apresentou elevada solubilização em CNA_{ferrosa}, não diferindo estatisticamente

do sulfato. O óxido cúprico PA apresentou solubilidade intermediária em AC_{agitação}, seguida do DTPA_{agitação}, e baixa nesses mesmos extratores, porém, sob fervura (Tabela 4). A eficiência do óxido de Zn finamente moído deve ser semelhante à do sulfato de zinco (Mortvedt, 1991). Assim como para o Zn, os resultados deste trabalho mostram o mesmo comportamento para sulfato e óxido de Cu PA.

TABELA 4. Solubilidade de cobre nos extratores

Fontes	Água	AC	AC	CNA	CNA	DTPA	DTPA
		agitação	fervura	Agitação	fervura	agitação	fervura
% em relação ao teor total em HCl							
F1	0,3 d	33,08 b	17,18 d	70,95 b	97,39 b	9,19 d	4,64 c
F2	0,05 d	29,43 c	28,98 c	23,54 e	45,33 c	15,43 c	2,95 c
F3	96,54 a	99,91 a	94,61 a	96,60 a	99,18 a	91,23 a	85,12 a
F4	21,04 b	32,70 b	32,20 b	45,57 c	13,36 d	61,81 b	43,07 b
F5	0,004 d	2,55 d	8,73 f	34,21 d	10,55 e	3,47 f	4,43 c
F6	3,16 c	33,48 b	12,70 e	8,53 f	100,44 a	6,74 e	5,00 c

Médias seguidas das mesmas letras, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Scott & Knott, a 5%

F1= óxido cúprico PA+ cobre metal moído PA; F2= óxido de cobre 40 Ind.; F3= sulfato de cobre pentaidratado PA; F4= minério calcopirita; F5= cobre metal moído PA; F6= óxido cúprico PA.

TT= teor total; AC= ácido cítrico 20 g L⁻¹; CNA= citrato neutro de amônio (1+9); DTPA= ácido dietilenotriaminopentacético 0,005 mol L⁻¹.

Os materiais utilizados no experimento se encontravam em forma de pó fino, e como verificado, com solubilidade bem baixa em água. Mortvedt (1991) comenta que alguns óxidos, como o Cu₂O, podem ser usados diretamente do material extraído das minas, mas salienta que os óxidos devem ser aplicados na forma de pó e misturados com o solo para aumentar a eficiência de absorção pelas plantas. Isso porque a disponibilidade para as plantas de óxidos insolúveis em água, diminui com o aumento de tamanho de partículas pela diminuição da superfície específica. Uma regra prática, conforme o autor, é que a fonte de

micronutriente deve ser constituída de pelo menos, um terço na forma solúvel em água para ser eficiente na forma granulada.

Como esperado, o Cu metal moído PA apresentou-se com solubilidade em água nula e uma solubilidade em $CNA_{\text{agitação}}$ de 34,21% em relação ao teor total (Tabela 4). Mas, em geral, a solubilidade foi baixa nos demais extratores. Verifica-se que o Cu metálico, mesmo não estando na forma cristalina, foi pouco solubilizado pelos diferentes extratores. Dai a importância de experimentos com fontes de tal natureza, para verificar a real disponibilidade do mesmo às plantas.

Já o óxido de Cu 40 Ind. apresentou baixa solubilidade em água e em $DTPA_{\text{ferreira}}$ em relação ao teor total (Tabela 4).

Os coeficientes de correlação entre os teores de cobre garantidos e os teores totais extraídos são mostrados na Tabela 5. Observou-se correlação significativa a 1% de significância para o teor total em água régia e em HCl concentrado, com elevados coeficientes angulares da reta, indicando, de forma geral, que o nutriente foi adicionado ao fertilizante.

Somente a correlação entre o TT e o solúvel em CNA_{ferreira} foi estatisticamente significativa (Tabela 5). As solubilidades em CNA e AC encontradas neste trabalho apresentaram comportamento semelhante aos citados por Vale & Alcarde (1999), porém, com o AC sendo mais efetivo na solubilização do cobre em fontes de baixa solubilidade, seguido bem próximo pelo CNA e mais baixo pelo DTPA, com teores extraídos bem baixos. Alcarde & Vale (2003) também encontraram correlação entre teor de Cu total e o solúvel em AC estatisticamente significativa, porém com solubilidade superior à encontrada por Vale & Alcarde (1999). Conforme os autores, isso seria em virtude das baixas concentrações do elemento nas fontes daquele trabalho, solubilizadas pela alta relação entre o volume de extrator e a massa de matéria-prima, uma vez que são formulações de fertilizantes contendo nutrientes. Os trabalhos anteriores foram realizados com matérias-primas que continham

concentrações bem mais elevadas do micronutriente, já as formulações contêm pequenas quantidades das matérias-primas no mesmo volume de solução extratora. Mas, os resultados apresentados por Oliveira (2003) sugerem que, de maneira geral, pelas regressões estabelecidas entre 5 relações produto/extrator e os teores de cobre solúveis em AC e a CNA, a relação 1:100 foi significativa para a maioria das formulações contendo micronutrientes e micronutrientes isolados e se repetiu mais entre as fontes para esses dois extratores, justificando, desse modo, a utilização na atual pesquisa, dessa relação produto/extrator. Os resultados obtidos por Oliveira (2003) corroboram com os dados de literatura para extratores de fertilizantes contendo fósforo (Brasil, 1983), em que a relação 1:100 é a utilizada.

TABELA 5. Valores dos coeficientes angulares da reta e dos coeficientes de correlação obtidos entre os teores de cobre garantidos e os teores totais de cobre, e entre os teores totais extraídos pelo HCl concentrado e os teores solúveis nos diferentes extratores, nas amostras de fertilizantes contendo cobre

Extrator	Garantia x teor total		Cobre total HCl x solúvel	
	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)
TT _{água régia}	0,9965	0,99**	-	-
TT _{HCl}	0,7784	0,88**	-	-
Água	-	-	-0,1055	-0,31 ^{ns}
AC _{agitação}	-	-	0,1299	0,33 ^{ns}
AC _{fervura}	-	-	-0,0008	-0,03 ^{ns}
CNA _{agitação}	-	-	0,1822	0,35 ^{ns}
CNA _{fervura}	-	-	0,7082	0,66**
DTPA _{agitação}	-	-	-0,0708	-0,26 ^{ns}
DTPA _{fervura}	-	-	-0,063	-0,23 ^{ns}

** , ns- significativo a 1% e não significativo, respectivamente.

Deve-se salientar, porém, que a capacidade de extração não significa a eficácia em prever a disponibilidade de um nutriente às plantas. Muita ênfase é

dada ao aspecto analítico dos métodos de extração, contudo, sem se considerar os aspectos agronômicos. Somente com as extrações realizadas neste estudo não é possível inferir sobre a biodisponibilidade das fontes utilizadas, mas é uma importante ferramenta para inferir sobre a solubilidade desse nutriente. As correlações lineares entre a solubilidade do elemento, em todos os extratores, com a quantidade acumulada pelas plantas, serão abordadas no item 3.4.

3.3 Resposta da cultura do arroz à aplicação de cobre

3.3.1 Produção de matéria seca, em função das fontes e doses de Cu - 1º cultivo

Pelo teste F da análise de variância, detectou-se um efeito altamente significativo ($P < 0,00001$) e diferenciado das fontes e das doses de Cu na produção de matéria seca de parte aérea (folhas+colmos) por ocasião do perfilhamento ($MSPA_{\text{perfilh.}}$), parte aérea (folhas+colmos) por ocasião da colheita ($MSPA_{\text{colheita}}$), panícula (MSPN), raiz (MSR) e total (MST) das plantas de arroz, bem como da interação entre os dois fatores (Tabela 2A do Anexo).

Para a produção de $MSPA_{\text{perfilh.}}$, o óxido cúprico PA e o sulfato de cobre PA tiveram comportamentos semelhantes e foram as fontes que promoveram maiores crescimentos das plantas de arroz durante este estágio, chegando à produção máxima de 21,30 e 20,87 g, respectivamente. O Cu metálico também proporcionou boa produção de $MSPA_{\text{perfilh.}}$, apesar de sua solubilidade praticamente nula em água. Deve-se salientar que, além de sua forma física original, pó fino, não foram detectadas, no DRX, formas cristalinas nessa amostra, o que pode ter facilitado sua solubilização e disponibilidade para as plantas. A mistura (óxido cúprico PA+ Cu metálico PA) apresentou resposta quadrática negativa, porém, inferior ao sulfato e ao óxido. Para o minério

calcopirita verificou-se aumento linear de produção de $MSPA_{\text{perfilh}}$ com o aumento das doses de Cu, que foram de 14,27 g no controle e 20,58 g na maior dose utilizada. Já o óxido de Cu 40 Ind. foi a fonte que provocou menor produção de $MSPA_{\text{perfilh}}$. Observa-se que o efeito verificado para as fontes óxido de Cu 40 Ind.; Cu metálico e para a calcopirita, reflete a natureza das mesmas, ou seja, solubilizando mais lentamente o cobre presente, havendo tendência de crescimento nas doses mais altas nesse início de cultivo (Figura 7a).

Para a $MSPA_{\text{colheita}}$, ocorreu comportamento semelhante ao da época do perfilhamento, ou seja, óxido cúprico PA, a mistura e o sulfato apresentaram resposta quadrática negativa, indicando haver pontos de máxima produção de 62,08; 57,68 e 54,13 g com a aplicação de 1,56; 1,94 e 1,51 mg dm^{-3} de Cu. O minério calcopirita apresentou a mesma tendência linear positiva. Já para o Cu metálico e o óxido de Cu 40 Ind. não foi encontrado ajuste polinomial adequado (Figura 7b).

Com relação a MSPN, nesse primeiro cultivo, esperava-se quantificar o peso de grãos juntamente com a panicula, o que não foi possível devido ao índice de grãos chochos de praticamente 100%, em decorrência das baixas temperaturas noturnas verificadas por ocasião do florescimento. Nesta fase, temperaturas abaixo de 20°C acarretam em significativo aumento de esterilidade de espiguetas, e temperaturas menores que 12°C durante 6 dias podem ocasionar 100% de esterilidade (Fageria, 1984), atribuída principalmente às baixas temperaturas noturnas (Fornasieri Filho & Fornasieri, 1993). Desse modo, os valores de MSPN foram bem mais baixos, porém, significativos (Figura 7c). As máximas produções de MSPN foram 9,88; 7,98; 7,88; 6,53 e 6,21 g, no óxido de Cu 40 Ind., Cu metálico, sulfato de Cu PA, óxido cúprico PA e a mistura, respectivamente, que corresponderam à adição de 1,32; 1,20; 1,95; 1,38 e 2,24 mg dm^{-3} de Cu ao solo, respectivamente. É interessante notar que o óxido de Cu 40 Ind., que anteriormente apresentou menores valores de matéria seca,

apresentou aqui o maior ponto de máxima produção de MSPN. A calcopirita apresentou a mesma tendência mostrada anteriormente, respondendo positivamente até a última dose de cobre adicionada (Figura 7c).

As raízes apresentaram bom desenvolvimento, tendo as fontes sulfato e óxido cúprico PA mostrado máxima produção de 34,08 e 27,47 g respectivamente. As demais fontes apresentaram produções inferiores a estas, com a calcopirita mostrando a mesma tendência citada anteriormente, ou seja, resposta linear a adição de Cu no solo (Figura 8a).

Como esperado, a tendência das variáveis anteriormente citadas foi observada para a produção de MST (Figura 8b). As fontes sulfato de Cu PA e óxido cúprico PA tiveram comportamento muito similar, chegando à produção máxima de 117 e 119 g, respectivamente. A calcopirita apresentou, dentro do intervalo de doses estudado, um comportamento de aumento da produção de MST, atingindo 104 g na maior dose adicionada (3 mg dm^{-3}). As demais fontes foram semelhantes entre si e com máximos inferiores aos do sulfato e do óxido cúprico (Figura 8b).

Por meio dos resultados de matéria seca, tem-se uma indicação do fornecimento de nutrientes pelo solo, quais os elementos deficientes e qual a importância dessa deficiência. Desse modo, o aumento da matéria seca desde a primeira dose aplicada ($0,75 \text{ mg dm}^{-3}$) é mais uma indicação dos baixos teores de cobre presentes no solo estudado. Porém, os resultados de matéria seca não podem ser considerados como quesito único para se inferir sobre o fornecimento de cobre pelas fontes e doses utilizadas para a cultura em questão.

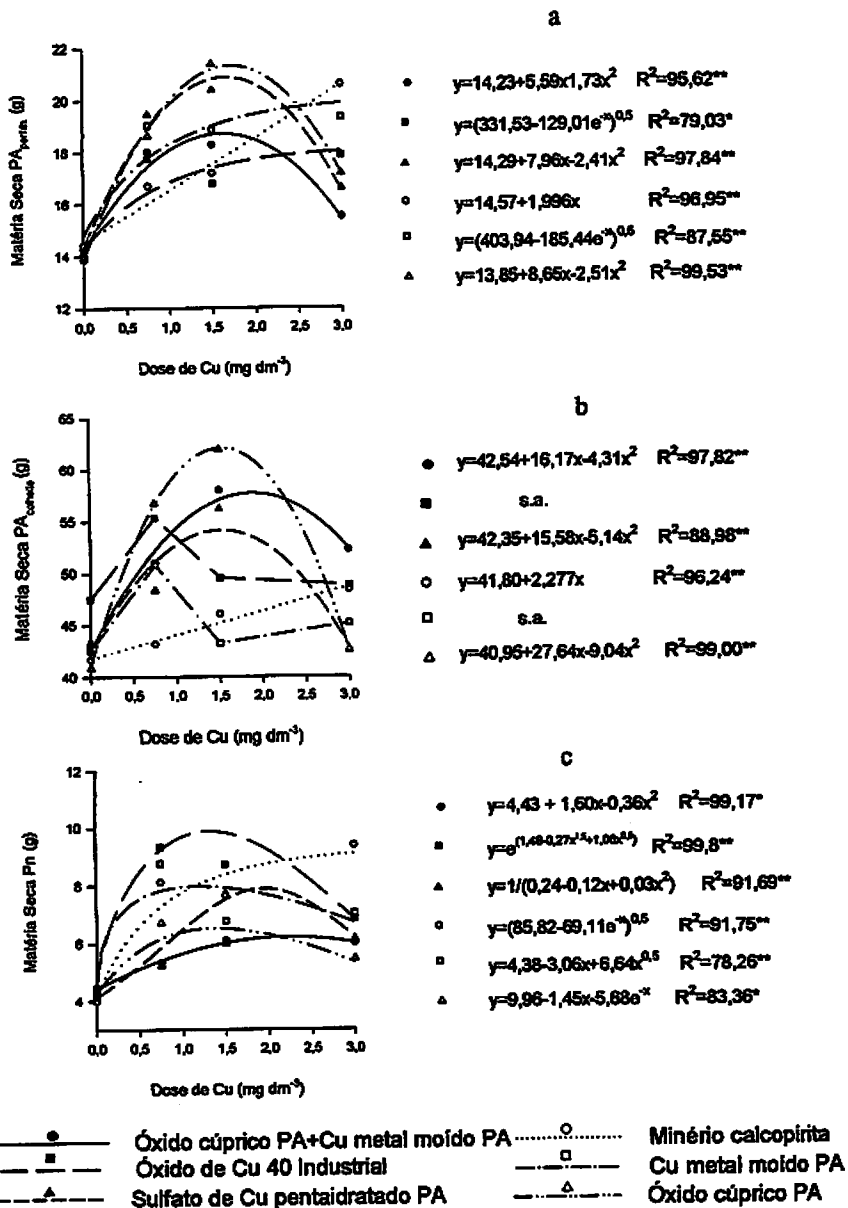


FIGURA 7. Produção de matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Matéria Seca PA_{perfilh.}), por ocasião da colheita (b- Matéria Seca PA_{colheita}) e panícula (c- Matéria Seca PN) de plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 1º cultivo.

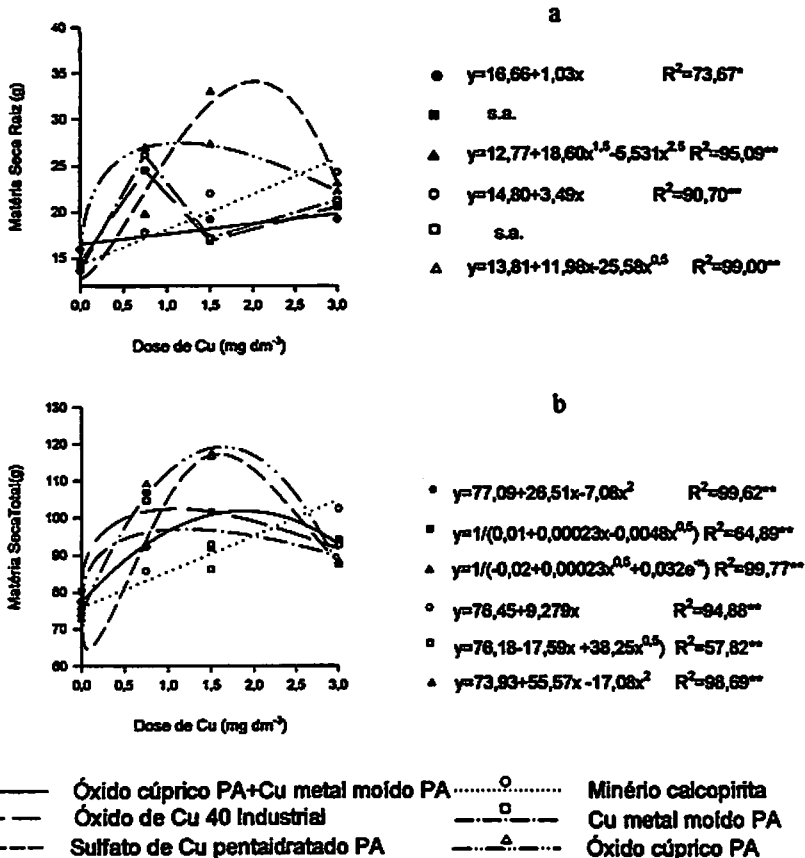


FIGURA 8. Produção de matéria seca de raízes (a- Matéria Seca Raiz) e total (b- Matéria Seca Total) de plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 1º cultivo.

3.3.2 Teores de cobre na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Cu - 1º cultivo

As fontes e as doses de cobre, assim como a interação entre esses dois fatores exerceram efeitos significativos nos teores de cobre na matéria seca de plantas de arroz no primeiro cultivo (Tabela 3A do Anexo).

As plantas supridas com a mistura (óxido cúprico PA+Cu metálico PA) e com sulfato de Cu PA apresentaram maiores teores do nutriente na matéria seca de parte aérea, na época do perfilhamento (Figura 9a).

Percebeu-se que quando o Cu não foi adicionado ao solo, as plantas de arroz continham um teor, em média, de $3,37 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu, estando estes abaixo dos teores considerados como deficientes (4 mg dm^{-3}), conforme Fageria et al. (1995). Durante a condução do experimento, nenhum sintoma de deficiência foi observado, uma vez que a época de amostragem para a detecção de falta ou excesso desse nutriente é a época do perfilhamento. Com a dose $0,75 \text{ mg dm}^{-3}$, somente as fontes óxido cúprico PA e a mistura proporcionaram teores adequados ($5\text{-}20 \text{ mg dm}^{-3}$), conforme Fageria et al. (1995), $7,23$ e $6,34 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente, ficando as demais abaixo do adequado. Na dose $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$, que é a dose recomendada para a maioria das culturas para experimentos conduzidos em casa de vegetação (Malavolta, 1980), verificou-se que a calcopirita, o sulfato e o óxido de Cu 40 Ind. apresentaram teores abaixo do adequado e as demais se encontravam dentro do intervalo proposto como adequado, mesmo assim, bem próximo do limite inferior. Na maior dose aplicada, 3 mg dm^{-3} , a calcopirita apresentou teor abaixo do adequado, sugerindo, a princípio, a lenta solubilidade dessa fonte quando adicionada ao solo. As fontes Cu metálico, óxido de Cu 40 Ind. e o sulfato estavam com concentrações adequadas, porém, muito próximas ao limite inferior e a mistura e o óxido cúprico PA com teores em torno de 10 mg dm^{-3} . O alto teor encontrado na mistura muito possivelmente é atribuído à maior solubilização do óxido presente e não ao do Cu metálico. Nota-se, pela Figura 9a, que a calcopirita não apresentou efeito significativo, indiferentemente da dose utilizada, podendo-se

inferir que, nesse estágio de coleta, a mesma disponibilizou uma quantidade relativamente constante, não sendo recomendada, pois, para correções (manutenções) em curto prazo. Sabe-se, que com aplicações via solo, busca-se aumentar a concentração na solução com o nutriente faltante, da qual as raízes os absorvem e, assim, proporcionar maior absorção pelas plantas (Volkweiss, 1991). É, portanto, necessário que adubos com micronutrientes utilizados se solubilizem no solo, no mínimo, em velocidade compatível com a absorção pelas raízes.

Os teores de cobre na matéria seca de parte aérea (folha + colmos) durante a colheita cresceram linearmente quando as fontes utilizadas foram o óxido cúprico e a mistura. Mesmo comportamento também foi verificado para o sulfato e para o óxido de Cu 40 Ind., porém, em proporções bem menores. Nessa ocasião, a fonte contendo Cu metálico apresentou uma forte elevação dos teores, que chegou a um máximo de $6,44 \text{ mg kg}^{-1}$ na dose $2,18 \text{ mg dm}^{-3}$, decaindo a partir desta. A calcopirita também apresentou uma resposta quadrática às doses de Cu, fornecendo, porém, os menores teores entre as fontes testadas (Figura 9b).

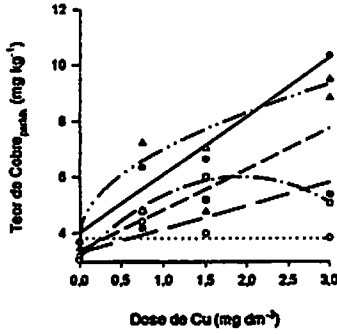
Mesma tendência dos teores na parte aérea por ocasião da colheita foi verificada para teores de Cu na matéria seca de panicula, ou seja, as fontes óxido cúprico PA, Cu metálico e a mistura forneceram teores de Cu superiores às fontes sulfato, óxido de Cu 40 Ind. e a calcopirita (Figura 9c).

Como esperado, foi nas raízes que se concentraram os maiores teores de Cu a partir da primeira dose aplicada ($0,75 \text{ mg dm}^{-3}$). A concentração de Cu nas raízes aumentou linearmente com o incremento das doses desse nutriente (inclinação da reta) e de forma diferenciada entre as fontes estudadas, seguindo, porém, a mesma tendência, com relação à disponibilidade do nutriente, das variáveis citadas anteriormente (Figura 10a). Verificaram-se concentrações nas raízes bem superiores às encontradas na parte aérea, sendo aquelas, de maneira

geral, cerca de 4 a 5 vezes superiores a essa. Wheeler & Power (1995), estudando a absorção de íons por plantas de trigo, verificaram que a concentração de cobre no sistema radicular era sete vezes superior ao verificado na parte aérea. Resultados semelhantes foram verificados por Lindon & Henriques (1992), em plantas de arroz e por Alva & Chen (1995), em plântulas de citrus. Conforme os últimos autores, o Cu foi retido principalmente nas raízes, as quais se mostraram uma barreira efetiva à translocação desse nutriente e ainda por ser o Cu capaz de deslocar outros íons dos sítios de troca de raízes e, principalmente, por vir a ser fortemente ligado aos espaços livres radiculares.

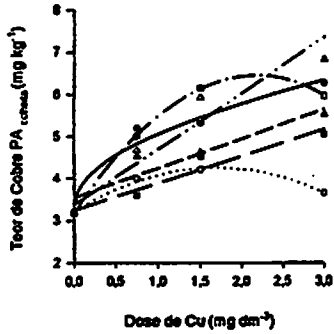
Os teores de cobre na matéria seca total, que representam a tendência geral do cultivo, revelam que as fontes óxido cúprico PA isolado e na mistura apresentaram aumentos lineares dentro do intervalo de doses estudadas e superiores às demais (Figura 10b). O Cu metálico também apresentou altos teores de cobre referentes à matéria seca total. Deve-se salientar que o Cu metálico assim como as outras fontes, se encontravam na forma de pó fino e pelos resultados obtidos pelo DRX para essa fonte, o mesmo não se encontrava em formas cristalinas, ou seja, de mais fácil dissolução. Comportamento semelhante foi observado por Vale & Alcarde (2002), quando forneceram Zn metálico para plantas de arroz em um Neossolo quartzarênico, considerando que o produto também se encontrava na forma de pó fino.

Mortvedt (1992) afirma que a disponibilidade de zinco em produtos moídos é adequada e semelhante, independentemente da solubilidade em água. Comportamento semelhante deve ser esperado para fontes contendo cobre. É razoável admitir que, mesmo como pó fino e amorfo, o cobre metálico continua insolúvel em água, já que esta não dispõe de capacidade oxidante suficiente para solubilizá-lo como Cu^{+2} . Esse papel pode então ser atribuído às condições de acidez existentes no solo após a fertilização básica ou ser provocada por um efeito rizosférico das plantas de arroz.



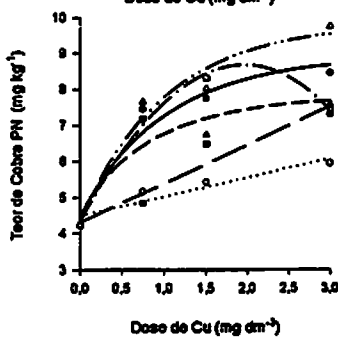
a

•	$y=4,018+2,09x$	$R^2=95,79^{**}$
■	$y=3,497+0,74x$	$R^2=81,41^{**}$
▲	$y=3,794+0,709x$	$R^2=87,05^{**}$
○	$y_{\text{méd}}=3,825$	NS
◻	$y=3,13+3,01x-0,79x^2$	$R^2=98,86^{**}$
▲	$y=3,82+3,19x^{0,5}$	$R^2=94,66^{**}$



b

•	$y=3,321+1,74x^{0,5}$	$R^2=96,42^{**}$
■	$y=3,240+0,64x$	$R^2=93,82^{**}$
▲	$y=3,539+0,70x$	$R^2=87,17^{**}$
○	$y=3,20+1,23x-0,36x^2$	$R^2=99,14^{**}$
◻	$y=3,17+3,02x-0,69x^2$	$R^2=99,96^{**}$
▲	$y=3,367+1,329x$	$R^2=93,29^{**}$



c

•	$y=8,886-4,40e^{-x}$	$R^2=94,65^{**}$
■	$y=4,307+1,08x$	$R^2=92,69^{**}$
▲	$y=(61,161-41,66e^{-x})^{0,5}$	$R^2=81,40^{**}$
○	$y=4,494+0,53x$	$R^2=88,66^{**}$
◻	$y=4,29+4,49x-1,15x^2$	$R^2=99,45^{**}$
▲	$y=9,802-5,48x$	$R^2=96,45^{**}$

●	Óxido cúprico PA+Cu metal moído PA	○	Minério calcopirita
■	Óxido de Cu 40 Industrial	◻	Cu metal moído PA
▲	Sulfato de Cu pentahidratado PA	△	Óxido cúprico PA

FIGURA 9. Teores de cobre na matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Teor Cu PA_{perfilh.}), por ocasião da colheita (b- Teor Cu PA_{colheita}) e de panícula (c- Teor Cu PN) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 1º cultivo.

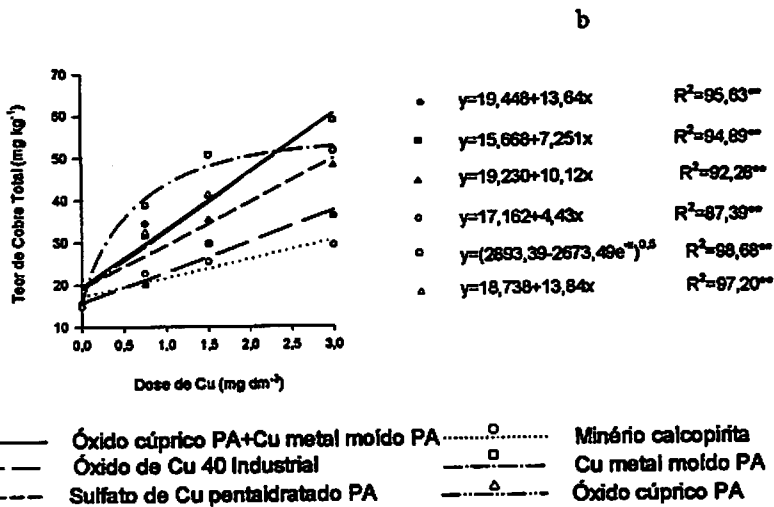
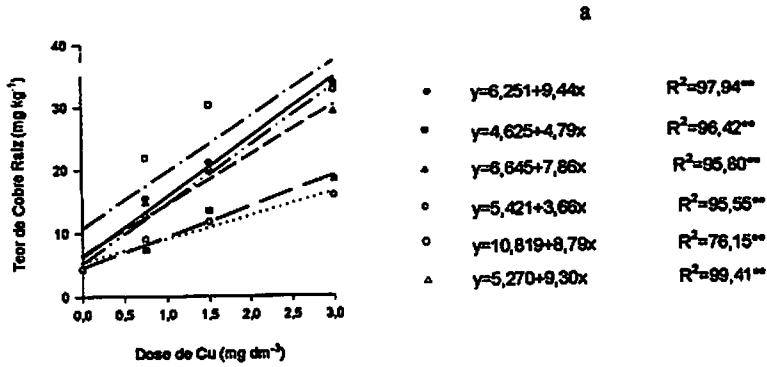


FIGURA 10. Teores de cobre na matéria seca de raízes (a- Teor Cu Raiz) e total (b- Teor Cu Total) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 1º cultivo.

3.3.3 Acúmulo de cobre na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Cu - 1º cultivo

Os fatores estudados (fontes e doses) influenciaram no acúmulo de Cu na matéria seca das plantas (Tabela 4A do Anexo), havendo também interação entre esses.

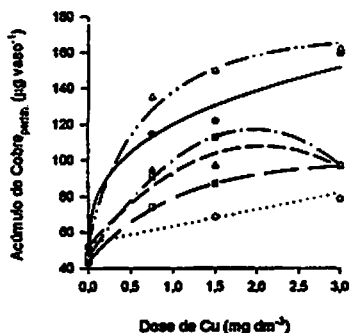
Observa-se, de maneira geral, uma tendência de diminuição no acúmulo de Cu na matéria seca de PA por ocasião do perfilhamento, com o aumento das doses de Cu, com exceção da calcopirita, que apresentou uma resposta linear, porém, tendo sido a fonte que proporcionou o menor acúmulo do nutriente (Figura 11a). Percebe-se que comportamento semelhante foi observado para MSPA_{perilh.}, inferindo-se, pois, que isso pode ser devido a um efeito de concentração desse nutriente (Marschner, 1995), uma vez que os teores de Cu nessa mesma ocasião, apresentaram resposta linear ao incremento das doses de cobre. As fontes contendo óxido cúprico PA e a mistura proporcionaram maiores acúmulos do nutriente. Comportamento semelhante foi observado para acúmulo de Cu na matéria seca de parte aérea por ocasião da colheita (Figura 11b).

Os menores acúmulos de Cu foram observados na panícula (Figura 11c). Apesar dos teores de Cu na panícula terem sido superiores aos obtidos na parte aérea de colheita, a não formação dos grãos, pelos motivos já mencionados anteriormente, pode ter contribuído para esse fato, uma vez que mais de 50% do Cu está presente no produto colhido (Malavolta, 1980).

Os maiores acúmulos de Cu foram observados nas raízes, seguindo a mesma tendência verificada para os teores desse nutriente nesse órgão. Foi verificada também a mesma propensão de disponibilidade com relação às fontes utilizadas, ou seja, as fontes calcopirita e o óxido de Cu 40 Ind. apresentando a

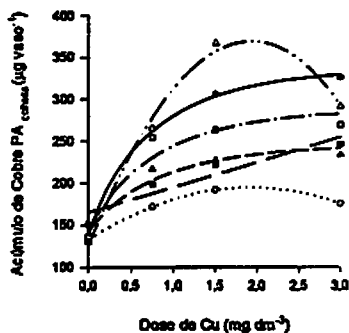
menor disponibilidade de Cu (Figura 12a). Os resultados sugerem que o acúmulo de Cu foi mais dependente da concentração do elemento.

Para o acúmulo total de Cu na matéria seca de plantas de arroz observaram-se as mesmas tendências verificadas para os teores de Cu total, possivelmente devido a um efeito de concentração (Marschner, 1995), principalmente para as fontes que disponibilizaram mais Cu. Novamente é pertinente comparar o acúmulo de Cu nos tratamentos que receberam os produtos óxido de Cu 40 Ind. e a calcopirita, mostrando-se como fontes menos eficientes em fornecer o Cu às plantas (Figura 12b). Vale ressaltar que, nessas fontes, foram detectadas, por meio de DRX, fases cristalinas bem definidas.



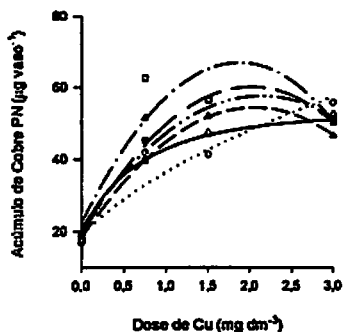
a

- $y=(2612,88+11771,22x^{0,6})^{0,5}$ $R^2=97,67^{**}$
- $y=99,661-56,13e^{-x}$ $R^2=99,94^{**}$
- ▲ $y=52,20+54,28x-13,24x^2$ $R^2=91,73^{**}$
- $y=53,961+9,31x$ $R^2=60,21^{**}$
- ◻ $y=46,27+72,37x-18,49x^2$ $R^2=99,97^{**}$
- △ $y=(26611,97-25659,11e^{-x})^{0,5}$ $R^2=99,14^{**}$



b

- $y=(113131,59-94191,42e^{-x})^{0,5}$ $R^2=99,88^{**}$
- $y=165,24+29,926x$ $R^2=89,16^{**}$
- ▲ $y=(60456,42-40365,86e^{-x})^{0,5}$ $R^2=95,60^{**}$
- $y=132,428+84,78x-16,82x^2$ $R^2=99,98^{**}$
- ◻ $y=(83057,55-63281,60e^{-x})^{0,5}$ $R^2=95,60^{**}$
- △ $y=125,084+293,41x-65,60x^2$ $R^2=98,96^{**}$



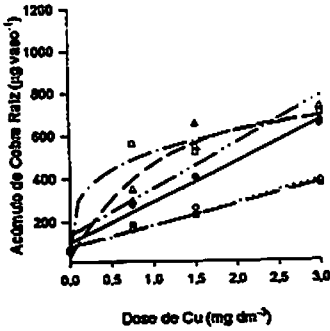
c

- $y=2700,30-2347,36e^{-x}$ $R^2=99,97^{**}$
- $y=18,84+41,16x-10,25x^2$ $R^2=99,73^{**}$
- ▲ $y=18,20+35,27x-8,61x^2$ $R^2=99,97^{**}$
- $y=(353,629+976,31x)^{0,5}$ $R^2=88,92^{**}$
- ◻ $y=22,22+47,89x-12,83x^2$ $R^2=80,63^{**}$
- △ $y=20,92+34,42x-8,082x^2$ $R^2=82,28^{**}$

● Óxido cúprico PA+Cu metal moído PA ○ Minério calcopirita
 ■ Óxido de Cu 40 Industrial ◻ Cu metal moído PA
 ▲ Sulfato de Cu pentaidratado PA △ Óxido cúprico PA

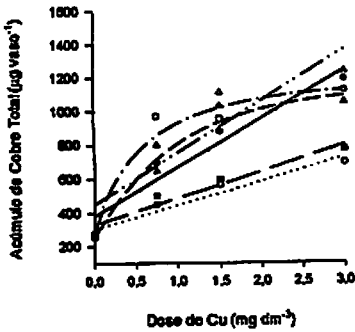
FIGURA 11. Acúmulo de cobre na matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Acúmulo $Cu_{perfilh}$), por ocasião da colheita (b- Acúmulo $Cu_{colheita}$) e de panícula (c- Acúmulo Cu_{PN}) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 1º cultivo.

a



- $y=102,35+187,23x$ $R^2=88,41^{**}$
- $y=82,052+98,76x$ $R^2=97,83^{**}$
- ▲ $y=718,60-684,11e^{-x}$ $R^2=92,57^{**}$
- $y=74,46+106,04x$ $R^2=98,09^{**}$
- $y=(3755,18+26168,59x^{0,5665})^{0,65}$ $R^2=96,02^{**}$
- △ $y=138,16+213,867x$ $R^2=92,32^{**}$

b



- $y=382,23+285,70x$ $R^2=93,44^{**}$
- $y=331,25+154,44x$ $R^2=93,85^{**}$
- ▲ $y=1127,01-874,3e^{-x}$ $R^2=96,00^{**}$
- $y=303,70+139,25x$ $R^2=92,81^{**}$
- $y=(1314950-1243100e^{-x})^{0,65}$ $R^2=95,91^{**}$
- △ $y=449,72+304,24x$ $R^2=80,67^{**}$

●	Óxido cúprico PA+Cu metal moído PA	○	Minério calcopirita
■	Óxido de Cu 40 Industrial	□	Cu metal moído PA
▲	Sulfato de Cu pentaidratado PA	△	Óxido cúprico PA

FIGURA 12. Acúmulo de cobre na matéria seca de raízes (a- Acúmulo Cu Raiz) e total (b- Acúmulo Cu Total) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 1º cultivo.

3.3.4 Teores de cobre residual no solo, em função das fontes e doses de Cu - 1º cultivo

As fontes de Cu, bem como as doses, influenciaram significativamente a quantidade de Cu recuperado pelo extrator Mehlich-1 e DTPA, havendo interação entre os fatores (Tabela 5A do Anexo). Observa-se que o teor de Cu no

solo aumentou linearmente em todas as fontes e pelos dois extratores com o incremento das doses desse nutriente, exceto para a calcopirita, em DTPA, em que não apresentou efeito significativo. A maior disponibilidade do óxido cúprico PA, do Cu metálico e do sulfato no solo fica evidenciada pelas regressões lineares apresentadas na Figura 13a (DTPA) e 13b (Mehlich-1) e menores pela calcopirita e óxido de Cu 40 Ind., teores esses refletidos na parte aérea e raízes das plantas.

Conforme Martens & Westermann (1991), existem evidências de que a reversão de fontes de Cu para formas não disponíveis para as plantas é baixa. Os intervalos para novas aplicações de Cu podem ser superiores a 5 anos, dependendo da sensibilidade das culturas e da severidade da deficiência. Galvão (1999) comenta que doses de 1,2 a 4,8 kg de Cu ha⁻¹, na forma de sulfato heptaidratado, aplicadas a lanço em um Latossolo Vermelho-Amarelo da região dos cerrados no 1º ano na cultura da soja, levaram a rendimentos máximos de grãos no 2º e 3º cultivos, mostrando um acentuado efeito residual nesse período. Esses dados estão coerentes com a química do cobre em solução aquosa: em grande parte de seus compostos, o elemento é encontrado nos estados de oxidação +1 e +2. O primeiro prevalece precipitado como Cu₂O e em menor escala complexado, enquanto o segundo reage facilmente com doadores de elétrons, formando complexos estáveis, precipitando-se como Cu(OH)₂ em pH básico e redissolvendo-se facilmente em condição ácida (Mahan, 1977).

Para a Comissão... (1999), de 0,4 a 0,7 mg dm⁻³ de Cu (Mehlich-1) e 0 a 0,2 mg dm⁻³ de Cu (DTPA) constituem as faixas correspondentes a baixos teores de Cu no solo. Os teores de Cu (Mehlich-1) da testemunha se encontravam próximos ao limite inferior dessa faixa crítica (Figura 13b), portanto, a resposta das plantas de arroz a esse nutriente foi devido ao seu baixo teor no solo. Ao mesmo tempo, os teores de cobre na parte aérea das plantas de arroz no

tratamento sem aplicação de Cu foram sempre menores, refletindo a sua deficiência no solo.

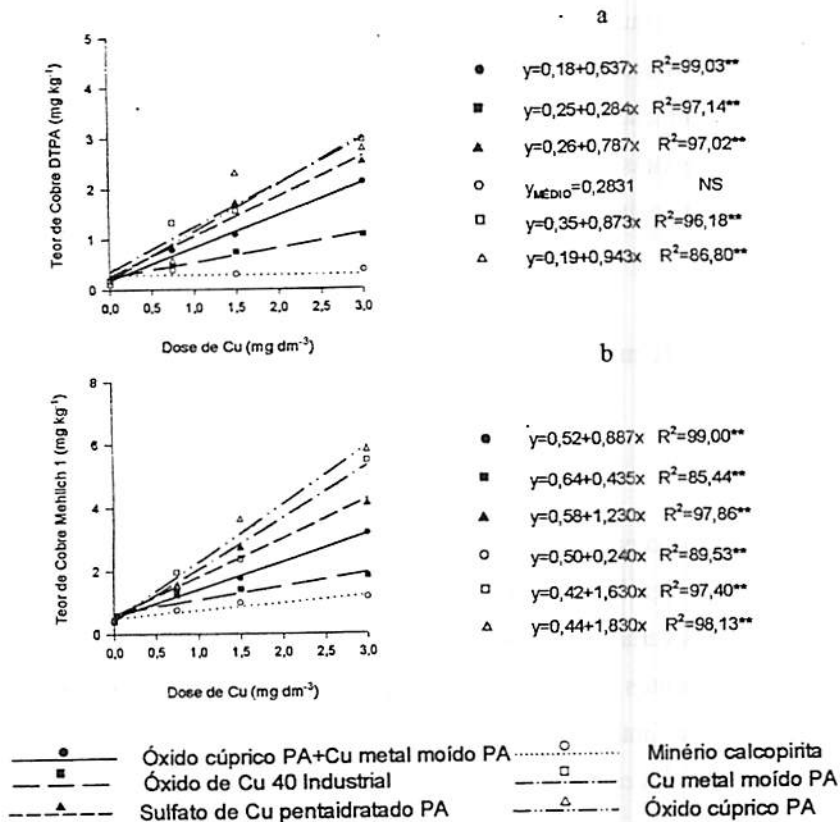



FIGURA 13. Teores de cobre residual no solo (a- Teor Cu DTPA) e (b- Teor Cu Mehlich-1), em função de fontes e doses de cobre- 1º cultivo.

Nessa pesquisa em casa de vegetação, os resultados desse 1º cultivo permitem afirmar que todas as fontes foram hábeis de prover Cu às plantas, independentemente da solubilidade em água. As fontes de Cu na condição física (pó fino) em que se encontravam podem ter contribuído para esse fato. Resultados semelhantes foram encontrados por Gilkes & Sadleir (1978), em



estudo conduzido em casa de vegetação com a cultura do trigo e por Gilkes & Lim-Nunez (1979). Estes últimos afirmaram que, apesar de haver diferenças de solubilidade em água das fontes de cobre utilizadas, isso não afetou o suprimento de cobre às plantas. No presente estudo, as fontes que disponibilizaram menos Cu foram o minério calcopirita e o óxido de Cu 40 Ind., portanto, serão gastas maiores quantidades de Cu para possíveis correções de deficiências quando da utilização das mesmas.

3.3.5 Produção de matéria seca, em função das fontes e doses de Cu - 2º cultivo

Assim como para o primeiro cultivo, observou-se para o segundo cultivo efeito altamente significativo para as fontes e doses de Cu sobre a produção de matéria seca das variáveis estudadas. Também a interação entre esses fatores e seus desdobramentos apresentou diferenças que significam comportamento diferenciado das fontes utilizadas frente às doses aplicadas (Tabela 6A do anexo). Todas as fontes apresentaram efeitos residuais.

O óxido cúprico PA e o Cu metálico, fontes que apresentaram maior quantidade de Cu residual após o primeiro cultivo de arroz, proporcionaram maiores produções de $MSPA_{\text{perfilh.}}$. Houve, nesse estágio, maior solubilização vinda da calcopirita, que apresentou acentuado aumento na produção de $MSPA_{\text{perfilh.}}$, apresentando, inclusive, resposta quadrática com máximo de 18,61 g na dose $2,1 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu (Figura 14a). Isso, possivelmente, se deve ao fato do pH ter abaixado durante o 1º cultivo, provocando maior solubilização dessas fontes. A mistura (óxido cúprico PA+Cu metálico PA) não mostrou efeito significativo em relação às doses utilizadas, apresentando uma produção média

de 13,87 g. Para o óxido de Cu 40 Ind. não houve ajuste polinomial adequado. O sulfato que, no 1º cultivo, proporcionou altos valores de $MSPA_{\text{perfilh.}}$, apresentou valores bem mais baixos no 2º cultivo.

Já no estádio da colheita (Figura 14b), o sulfato proporcionou o maior peso de $MSPA_{\text{colheita}}$, apresentando máxima produção de 54 g com a aplicação de $1,89 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu, sendo esses bem próximos aos valores observados no primeiro cultivo. O Cu metálico apresentou uma tendência linear positiva para essa variável, com pesos superiores aos encontrados no 1º cultivo, talvez explicado pela maior solubilização de Cu vindo dessa fonte.

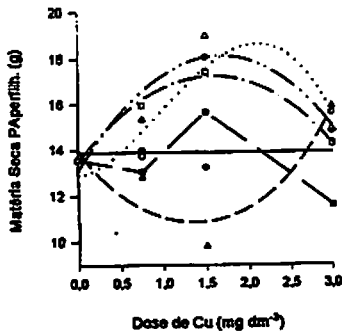
Com relação a MSPN, nesse segundo cultivo, como não houve problema de temperaturas na fase de floração, houve produção de grãos. Verificou-se, no geral, que as fontes que continham a mistura, o sulfato e o óxido cúprico PA tiveram comportamento muito semelhante, chegando à produção máxima de aproximadamente 57 g. O óxido de Cu 40 Ind. e a calcopirita foram um pouco inferiores às citadas anteriormente, com produções máximas de 52 e 51 g de matéria seca nas doses $1,77$ e $1,88 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente, a partir das quais houve redução. Já o Cu metálico apresentou aumentos na produção de MSPN com o incremento das doses de Cu utilizadas, dentro do intervalo estudado (Figura 14c).

Na Figura 15a estão ilustrados os efeitos das doses sobre as fontes de Cu na produção de MSR. Observou-se acentuado decréscimo na produção de MSR para a fonte contendo a mistura com a dose de 3 mg dm^{-3} , apresentando, pois, uma resposta quadrática negativa, tendo o inverso ocorrido para o Cu metálico nessa dose. Comportamento semelhante foi observado para a calcopirita. Não houve efeito significativo para o óxido de Cu 40 Ind., tendo o mesmo apresentado uma produção média de 23 g. O sulfato apresentou, entre as fontes testadas, a menor produção de MSR, não mostrando ainda ajuste polinomial adequado, mas, como comentado anteriormente, foi a fonte que proporcionou

maior produção de MSPA no estágio da colheita. O óxido cúprico PA apresentou aumento na produção de MSR com o incremento das doses utilizadas, sendo esta fonte, nesta variável, superior às demais fontes.

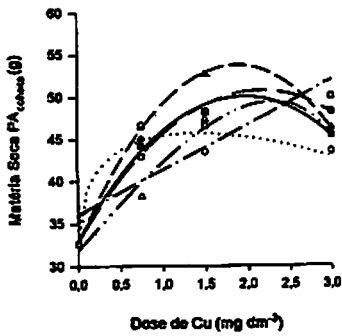
O efeito das doses e fontes sobre a produção de MST das plantas de arroz foi quadrático negativo (Figura 15b) e, conforme Fageria (1984), a produção total de matéria seca é um pré-requisito para a produção de grãos. O óxido cúprico PA apresentou-se superior às demais, com um ponto de máximo de 149,4 g. Ao contrário, o sulfato apresentou menor produção de MST, com um máximo de 138,9 g.

Observou-se um elevado efeito residual das fontes testadas, corroborando com Galvão (1999), que de modo semelhante, observou acentuado efeito residual de sulfato de Cu aplicado a lanço em um Latossolo Vermelho-Amarelo da região dos cerrados no 1º ano na cultura da soja, o que levou a rendimentos máximos de grãos no 2º e 3º cultivos.



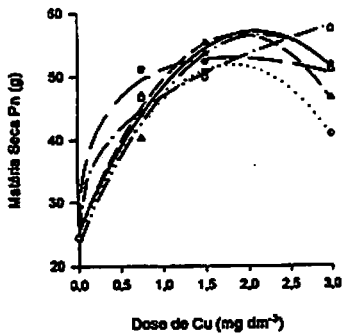
a

- $y_{\text{óxido}} = 13,867 \text{ NS}$
- s.a.
- ▲ $y = 7,94 + 0,37x^2 + 5,65x$ $R^2 = 82,96^{\circ}$
- $y = 12,89 + 6,38x^2 - 3,51x^{2,5}$ $R^2 = 88,25^{\circ}$
- ◻ $y = 13,46 + 4,74x - 1,49x^2$ $R^2 = 98,85^{\circ}$
- ▲ $y = 13,09 + 5,95x - 1,77x^2$ $R^2 = 83,23^{\circ}$



b

- $y = 33,13 + 17,19x - 4,38x^2$ $R^2 = 97,90^{\circ}$
- $y = 33,00 + 16,35x - 3,78x^2$ $R^2 = 99,01^{\circ}$
- ▲ $y = 32,72 + 22,39x - 5,97x^2$ $R^2 = 99,96^{\circ}$
- $y = 32,90 - 9,20x + 21,67x^{0,5}$ $R^2 = 82,31^{\circ}$
- ◻ $y = 36,05 + 5,30x$ $R^2 = 82,06^{\circ}$
- ▲ $y = 33,14 + 12,53x - 1,26x^2$ $R^2 = 96,74^{\circ}$

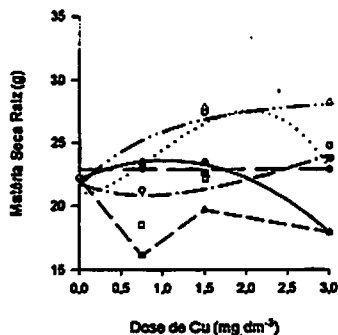


c

- $y = 25,50 + 29,92x + 7,11x^2$ $R^2 = 97,35^{\circ}$
- $y = 24,69 - 15,85x + 42,28x^{2,5}$ $R^2 = 98,63^{\circ}$
- ▲ $y = 25,20 + 32,81x - 8,59x^2$ $R^2 = 98,54^{\circ}$
- $y = 25,03 + 29,39x - 8,08x^2$ $R^2 = 98,81^{\circ}$
- ◻ $y = (617,28 + 1582,06x^{0,5})^{0,5}$ $R^2 = 99,14^{\circ}$
- ▲ $y = 23,55 + 30,67x - 7,14x^2$ $R^2 = 98,28^{\circ}$

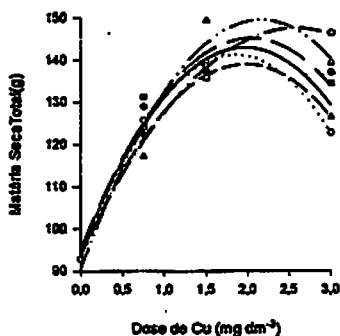
● Óxido cúprico PA+Cu metal moído PA ◦ Minério calcopirita
 ■ Óxido de Cu 40 Industrial ◻ Cu metal moído PA
 ▲ Sulfato de Cu pentaidratado PA ◻ Óxido cúprico PA

FIGURA 14. Produção de matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Matéria Seca PA_{perfilh.}), por ocasião da colheita (b- Matéria Seca PA_{colheita}) e panícula (c- Matéria Seca PN) de plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 2° cultivo.



a

- $y = 22,09 + 2,91x - 1,43x^2$ $R^2 = 99,50^{**}$
- $y_{\text{máx}} = 22,8775$ NS
- ▲ s.a
- $y = 20,94 + 7,94x^2 - 4,45x^{2,5}$ $R^2 = 71,57^*$
- $y = 16,63 + 1,572x^{1,5} - 5,12e^{-x}$ $R^2 = 75,73^*$
- △ $y = 28,361 - 6,75e^{-x}$ $R^2 = 84,94^{**}$



b

- $y = 94,45 + 49,48x - 12,63x^2$ $R^2 = 97,23^{**}$
- $y = 95,06 + 49,29x - 12,14x^2$ $R^2 = 95,29^{**}$
- ▲ $y = 93,13 + 48,60x - 11,85x^2$ $R^2 = 99,88^{**}$
- $y = 93,28 + 51,88x - 14,09x^2$ $R^2 = 99,78^{**}$
- $y = 94,05 + 41,64x - 8,12x^2$ $R^2 = 98,87^{**}$
- △ $y = 90,14 + 55,10x - 12,80x^2$ $R^2 = 95,37^{**}$

- | | | | |
|---|------------------------------------|---|---------------------|
| ● | Óxido cúprico PA+Cu metal moído PA | ○ | Minério calcopirita |
| ■ | Óxido de Cu 40 Industrial | □ | Cu metal moído PA |
| ▲ | Sulfato de Cu pentaidratado PA | △ | Óxido cúprico PA |

FIGURA 15. Produção de matéria seca de raízes (a- Matéria Seca Raiz) e total (b- Matéria Seca Total) de plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 2º cultivo.

3.3.6 Teores de cobre na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Cu - 2º cultivo

Assim como para o 1º cultivo, houve interação significativa das fontes e doses sobre os teores de Cu na matéria seca das plantas de arroz no 2º cultivo (Tabela 7A do Anexo).

Por ocasião do perfilhamento, notou-se que nas plantas que não receberam Cu (dose 0), os teores se encontraram em torno de 4 mg dm^{-3} , ou seja, considerados como deficientes por Fageria et al. (1995). Nas demais doses, inclusive na mais elevada (3 mg dm^{-3}), todas as fontes se encontravam com concentrações foliares dentro da faixa adequada, ou seja, entre $5\text{-}20 \text{ mg dm}^{-3}$. Verificou-se, de maneira geral, nesse segundo cultivo, uma maior solubilização das fontes utilizadas. A calcopirita e o óxido de Cu 40 Ind. apresentaram teores inferiores às demais fontes, tendo a primeira respondido de forma linear e a segunda de forma quadrática negativa ao incremento das doses de Cu (Figura 16a).

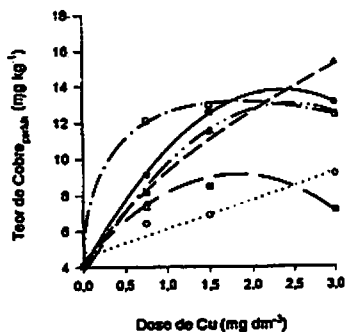
Os teores de Cu por ocasião da colheita seguiram a mesma tendência do primeiro cultivo, com o óxido cúprico PA apresentando comportamento linear positivo e as fontes óxido de Cu 40 Ind. e a calcopirita fornecendo os menores teores entre as fontes testadas. Percebeu-se que, mesmo essas duas fontes disponibilizando mais Cu, elas ainda proporcionaram menores teores do elemento (Figura 16b).

Já os teores de Cu na matéria seca de panícula (nesse cultivo incluídos os grãos) (Figura 16c), os teores estiveram bem próximos aos do cultivo anterior. Observa-se que onde não foi adicionado o elemento os teores foram bem baixos, aumentando nas doses superiores. Esses dados corroboram os de Kabata-Pendias & Pendias (1985) e Kabata-Pendias & Pendias (2000), os quais descrevem que a

mobilidade de Cu depende do teor no tecido, ou seja, em plantas bem nutridas, o Cu transloca com facilidade até os grãos, enquanto que nas deficientes, o movimento é mais difícil, caracterizando-o como um elemento parcialmente móvel no floema (Malavolta et al., 1997).

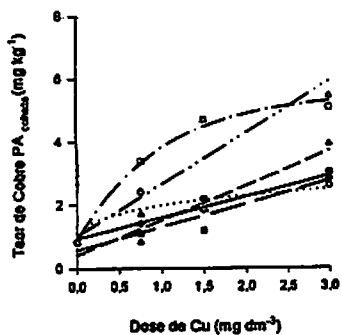
A concentração de Cu nas raízes aumentou linearmente com as doses aplicadas, seguindo a mesma tendência do cultivo anterior (Figura 17a). Interessante notar que o Cu metálico, no primeiro cultivo, apresentou um dos maiores teores desse nutriente nas raízes; nesse, os teores encontrados foram bem mais baixos. Semelhante comportamento foi observado para o óxido cúprico PA e o sulfato, que apresentou teores mais baixos no primeiro cultivo e nesse apresentou teores superiores aos das demais fontes. A calcopirita apresentou, como no primeiro cultivo, os menores teores na matéria seca de panícula, mas, devido à grande variabilidade dos dados, não foi possível prever comportamento (sem ajuste polinomial).

Com relação aos teores na matéria seca total, observou-se tendência semelhante à das raízes, ou seja, maiores teores foram proporcionados com as fontes sulfato e com a mistura, crescendo linearmente com o incremento das doses utilizadas (Figura 17b). Com o aumento da concentração de Cu, houve diminuição na produção de MSR e MST dessas fontes, o que, conforme Marschner (1995), se deve a um efeito de concentração do elemento.



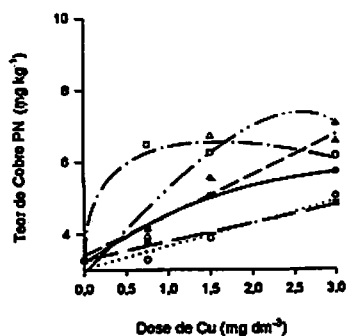
a

- $y=4,01+8,27x-1,75x^2$ $R^2=99,94^{**}$
- $y=4,31+5,30x-1,46x^2$ $R^2=93,65^{**}$
- ▲ $y=(14,42+71,86x)^{0,5}$ $R^2=98,79^{**}$
- $y=4,65+1,56x$ $R^2=94,347^{**}$
- $y=4,07-5,01x+13,46x^{0,5}$ $R^2=99,95^{**}$
- △ $y=3,60+7,70x-1,58x^2$ $R^2=95,15^{**}$



b

- $y=0,945+0,66x$ $R^2=95,68^{**}$
- $y=0,576+0,73x$ $R^2=87,48^{**}$
- ▲ $y=0,428+1,09x$ $R^2=83,18^{**}$
- $y=(0,77+3,16x^{0,5})^{0,5}$ $R^2=79,56^{**}$
- $y=5,49-4,58e^{-x}$ $R^2=99,07^{**}$
- △ $y=1,037+1,62x$ $R^2=86,38^{**}$



c

- $y=1/(0,17+0,14e^{-x})$ $R^2=93,64^{**}$
- $y=3,30+0,50x$ $R^2=98,24^{**}$
- ▲ $y=3,42+1,11x$ $R^2=95,39^{**}$
- $y=3,04+0,63x$ $R^2=93,61^{**}$
- $y=3,31-2,07+5,18x^{0,5}$ $R^2=97,83^{**}$
- △ $y=3,13+2,68x-0,20x^2$ $R^2=91,41^{**}$

- | | | | |
|---|------------------------------------|---|---------------------|
| ● | Óxido cúprico PA+Cu metal moído PA | ○ | Mínério calcopirita |
| ■ | Óxido de Cu 40 Industrial | □ | Cu metal moído PA |
| ▲ | Sulfato de Cu pentaidratado PA | △ | Óxido cúprico PA |

FIGURA 16. Teores de cobre na matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Teor Cu PA_{perfilh.}), por ocasião da colheita (b- Teor Cu PA_{colheita}) e de panícula (c- Teor Cu PN) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 2º cultivo.

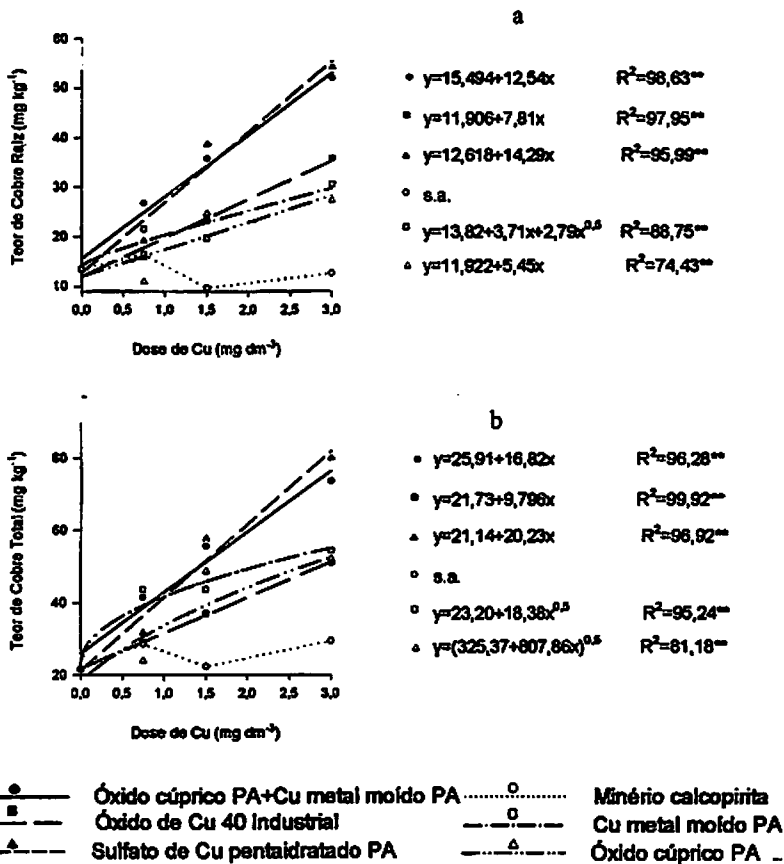


FIGURA 17. Teores de cobre na matéria seca de raízes (a- Teor Cu Raiz) e total (b- Teor Cu Total) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 2º cultivo.

3.3.7 Acúmulo de cobre na matéria seca de plantas de arroz em função das fontes e doses de Cu - 2º cultivo

A análise de variância mostrou interação significativa para o acúmulo de Cu, em função das fontes e doses de Cu utilizadas (Tabela 8A), para todas as

variáveis em estudo. Maiores acúmulos por ocasião do perfilhamento foram obtidos com a utilização das fontes Cu metálico e o óxido cúprico PA, as quais se ajustaram a uma função quadrática negativa, com máximos de 242,4 e 223,9 $\mu\text{g vaso}^{-1}$, respectivamente. As fontes contendo a mistura e a de óxido de Cu 40 Ind. apresentaram máximos inferiores, de 195,5 e 130 $\mu\text{g vaso}^{-1}$, respectivamente. O sulfato e a calcopirita se ajustaram a uma função linear positiva, tendo a calcopirita apresentado o menor acúmulo das fontes testadas. Com relação ao sulfato, nessa ocasião, esse acúmulo linear possivelmente se deve a um efeito de concentração do elemento na parte aérea, uma vez que o incremento em matéria seca não foi grande (Figura 18a).

O acúmulo na colheita continuou seguindo a tendência da época do perfilhamento, havendo resposta tipo raiz-quadrática para o Cu metálico e aumento exponencial da quantidade acumulada de Cu para o óxido cúprico PA (Figura 18b). Diferente do primeiro cultivo, por ocasião da colheita, em que o acúmulo foi bem superior ao da época do perfilhamento, nesse segundo cultivo o acúmulo na colheita foi próximo a valores inferiores ao do perfilhamento, valores esses explicados pela parcial redistribuição de Cu da parte aérea para os grãos (Malavolta, 1980).

Conforme Fageria & Souza (1995), para produzir uma tonelada de grãos de arroz de sequeiro, é necessário que, na época de colheita, tenham sido acumuladas na parte aérea da planta, em média, 23 g de Cu ha^{-1} . Em comparação entre o trabalho supracitado e os dados obtidos durante a colheita nesse 2º cultivo, e admitindo-se, no campo, para cultivo de arroz de sequeiro, uma densidade de 60-70 sementes por metro linear com uma germinação em torno de 80% a 85%, em espaçamento de 50 cm entre linhas, conforme citado pelos autores, têm-se 1.080.000 plantas ha^{-1} . Isso significa dizer que representa, em média, 43 μg na matéria seca de parte aérea, correspondente a duas plantas. Analisando-se esse dado de campo com os dados obtidos em casa de vegetação

nesse segundo cultivo, com a dose adicionada de $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$ das fontes testadas (dose esta recomendada para a maioria das culturas para cultivo em casa de vegetação, conforme Malavolta, 1980), nota-se que as fontes mistura (óxido cúprico PA+Cu metálico), óxido de Cu 40 Ind., sulfato de Cu PA, minério calcopirita, Cu metálico e óxido cúprico PA proporcionaram, em média, o acúmulo de 105, 57, 98, 111, 218, e 221 $\mu\text{g vaso}^{-1}$ de Cu, respectivamente. Todas as fontes forneceram quantidades acumuladas na parte aérea, superiores à indicada por Fageria & Souza (1995). Vale ressaltar que, no campo, muitos fatores, tais como exploração do solo pelas raízes, competição com as plantas daninhas, interações que ocorrem do elemento com o solo, entre outros, podem contribuir para esse acúmulo mais baixo no campo. Além disso, no vaso utilizado (com diâmetro de cerca de 0,3 m e extrapolando para 1 ha), tem-se teoricamente, bem menos plantas competindo no vaso que no campo, justificando os mais altos acúmulos encontrados nos vasos.

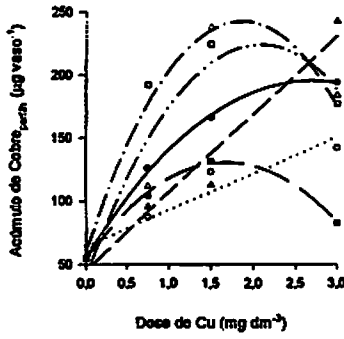
Todas as fontes apresentaram resposta quadrática negativa com relação ao acúmulo de Cu nas panículas de arroz (Figura 18c), atingindo máximos de 378, 378, 322, 302, 247 e 211 $\mu\text{g vaso}^{-1}$, utilizando-se as fontes óxido cúprico PA e o Cu metálico as quais apresentaram maior disponibilidade de Cu, seguida do sulfato, da mistura, do óxido de Cu 40 Ind. e a calcopirita. Essa última foi a que menos acumulou Cu na panícula. Na panícula (casca + grãos), acumulou-se mais Cu que na parte aérea (folha + colmos). Conforme Malavolta (1980), boa parte do Cu é translocado para os grãos.

Notou-se, novamente, que a raiz foi o órgão que mais acumulou Cu. Somente a calcopirita não apresentou ajuste significativo às doses de Cu, com um acúmulo médio de 234 $\mu\text{g vaso}^{-1}$ e inferior às demais fontes. A fonte contendo a mistura apresentou resposta quadrática negativa à aplicação de doses crescentes de Cu, com um máximo acúmulo de 943 $\mu\text{g vaso}^{-1}$. Percebe-se que esse maior acúmulo nas raízes reflete os acúmulos mais baixos apresentados por

essa fonte nas demais variáveis relacionadas ao acúmulo. O inverso ocorreu para o óxido cúprico PA e o Cu metálico (Figura 19a).

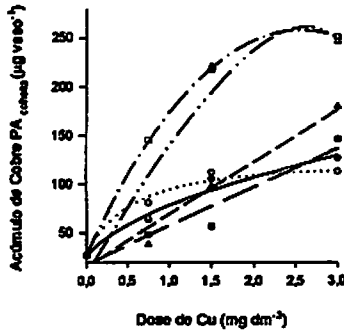
O acúmulo total traduz bem os comportamentos anteriores das fontes em função das doses de Cu. A mistura forneceu maior acúmulo total de Cu, seguida do óxido cúprico PA e do Cu metálico. A acumulação de Cu foi também significativamente aumentada com o sulfato, a qual seguiu uma tendência linear positiva. Comportamento semelhante foi observado para o óxido de Cu 40 Ind., porém, com acúmulo inferior. E, finalmente, como neste e no cultivo anterior, a calcopirita foi a fonte que forneceu menor acúmulo total de Cu em plantas de arroz (Figura 19b).

Observou-se elevado efeito residual fornecido pelas fontes contendo Cu, conforme apontado por Galvão (1999), uma vez que o acúmulo total nesse cultivo não foi inferior ao do primeiro. Gartrell (1980) comenta que aplicações de 1,1 e 5,5 kg ha⁻¹ de Cu, na forma de sulfato de cobre na cultura do trigo, podem corrigir as deficiências por 9 e 12 anos, respectivamente. Pode-se esperar ainda que as fontes que liberaram o Cu mais lentamente apresentem efeito residual mais longo. Porém, vale ressaltar que condições de solo, reações no solo, cultivares e raízes das plantas podem alterar, diminuindo ou até mesmo aumentando, os teores e acúmulos na matéria seca de plantas. Dai a necessidade de realização de experimentos dessa natureza com mais tipos de solos, uma vez que podem ocorrer, conforme a fonte utilizada do micronutriente, principalmente quanto à solubilização e efeito residual, reações químicas e possíveis interações entre os nutrientes que podem alterar substancialmente a eficiência agronômica dessas fontes.



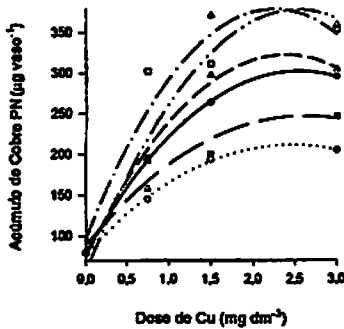
a

- $y=55,86+104,04x-19,38x^2$ $R^2=99,88^{**}$
- ◻ $y=53,81+91,41x-27,23x^2$ $R^2=99,62^{**}$
- ▲ $y=45,13+61,92x$ $R^2=95,57^{**}$
- ◊ $y=64,01+28,62x$ $R^2=80,781^{**}$
- ◻ $y=60,37+195,19x-52,33x^2$ $R^2=97,70^{**}$
- ▲ $y=40,83+175,88x-42,23x^2$ $R^2=87,65^{**}$



b

- $y=(722,41+5335,97x)^{0,5}$ $R^2=96,99^{**}$
- ◻ $y=17,868+39,51x$ $R^2=92,68^{**}$
- ▲ $y=15,328+53,71x$ $R^2=96,82^{**}$
- ◊ $y=(13522,67-12803,45e^{-x})^{0,5}$ $R^2=97,69^{**}$
- ◻ $y=28,04+180,82x-35,56x^2$ $R^2=99,90^{**}$
- ▲ $y=19,07+150,06x-11,01e^x$ $R^2=91,85^{**}$



c

- $y=80,26+175,25x-34,56x^2$ $R^2=99,96^{**}$
- ◻ $y=88,77+121,65x-23,36x^2$ $R^2=92,81^{**}$
- ▲ $y=74,87+207,84x-43,63x^2$ $R^2=99,27^{**}$
- ◊ $y=78,34+108,26x-22,02x^2$ $R^2=99,87^{**}$
- ◻ $y=97,44+250,23x-55,70x^2$ $R^2=91,23^{**}$
- ▲ $y=56,37+254,42x-50,36x^2$ $R^2=89,88^{**}$

● Óxido cúprico PA+Cu metal moído PA ◊ Minério calcopirita
 ◻ Óxido de Cu 40 Industrial ◻ Cu metal moído PA
 ▲ Sulfato de Cu pentaidratado PA ▲ Óxido cúprico PA

FIGURA 18. Acúmulo de cobre na matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Acúmulo $Cu_{perfilh}$), por ocasião da colheita (b- Acúmulo $Cu_{colheita}$) e de panícula (c- Acúmulo Cu_{PN}) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 2º cultivo.

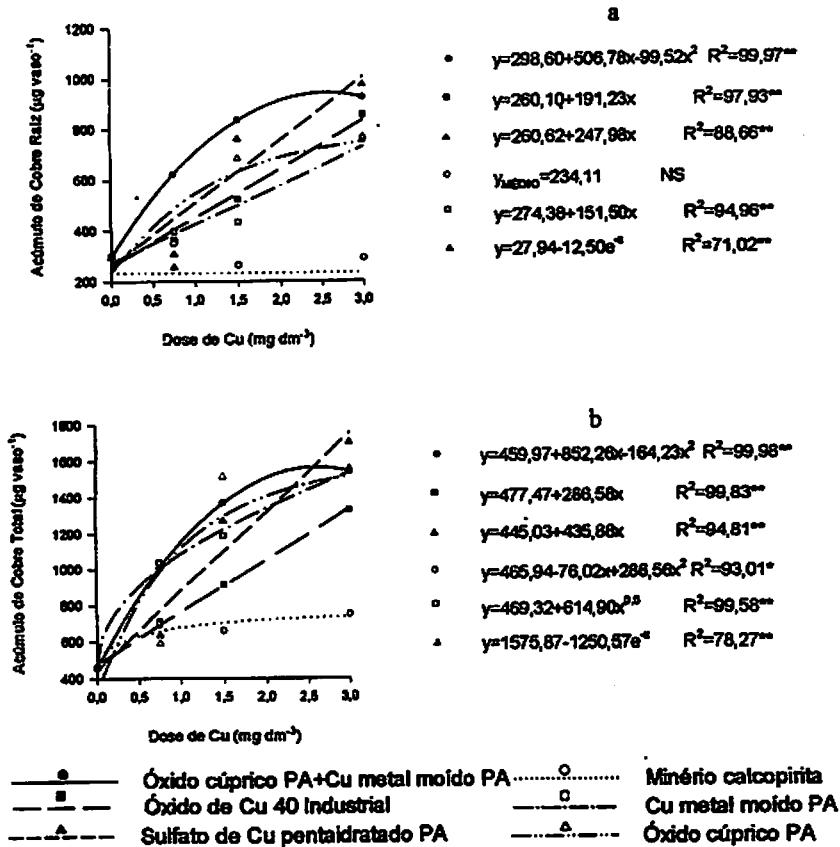
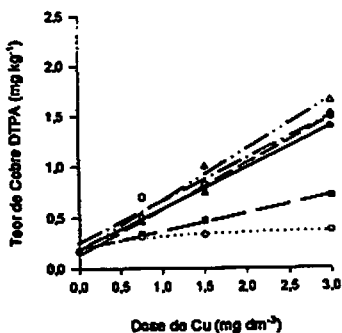


FIGURA 19. Acúmulo de cobre na matéria seca de raízes (a- Acúmulo Cu Raiz) e total (b- Acúmulo Cu Total) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de cobre- 2º cultivo.

3.3.8 Teores de cobre residual no solo, em função das fontes e doses de Cu - 2º cultivo

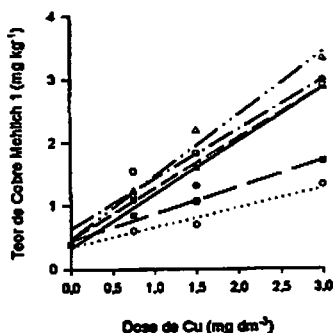
Na avaliação dos teores de Cu residual do 2º cultivo, observou-se efeito significativo dos fatores em estudo, bem como da interação destes (Tabela 9A do Anexo). Os teores encontrados no solo, tanto pelo DTPA quanto pelo Mehlich-1, encontravam-se em torno da metade dos encontrados no final do primeiro cultivo, com a mesma tendência de disponibilidade das fontes testadas e com resposta linear positiva. A solubilidade de Cu nas fontes utilizadas, avaliada pelo DTPA, mostrou que este extrator apresentou teores inferiores àqueles obtidos pelo Mehlich-1, tanto no 2º quanto no cultivo anterior.

Pode-se inferir que os teores mais baixos obtidos pelo DTPA, segundo Norvell (1984), podem estar relacionados com a quantidade de Cu adicionada ao solo, o que pode exceder a capacidade quelante desse extrator. Conforme Abreu & Raji (1996), as soluções ácidas têm capacidade de abaixar o pH e solubilizar o metal, o que não ocorre com o DTPA de reação alcalina. Assim, a acidez da solução extratora prevaleceu na solubilização do Cu sobre a capacidade de quelação do DTPA.



a

- $y=0,19+0,403x$ $R^2=99,94^{**}$
- $y=0,19+0,177x$ $R^2=99,42^{**}$
- ▲ $y=0,13+0,451x$ $R^2=99,30^{**}$
- $y=(0,14-0,11e^{-0,5x})^{0,5}$ $R^2=99,01^{**}$
- ◻ $y=0,25+0,415x$ $R^2=96,74^{**}$
- ▲ $y=0,17+0,500x$ $R^2=99,34^{**}$



b

- $y=0,33+0,841x$ $R^2=96,89^{**}$
- $y=0,45+0,420x$ $R^2=98,76^{**}$
- ▲ $y=0,47+0,797x$ $R^2=98,82^{**}$
- $y=0,35+0,306x$ $R^2=96,39^{**}$
- ◻ $y=0,63+0,784x$ $R^2=94,73^{**}$
- ▲ $y=0,47+0,983x$ $R^2=98,40^{**}$

<ul style="list-style-type: none"> ● ————— Óxido cúprico PA+Cu metal moído PA ■ ————— Óxido de Cu 40 Industrial ▲ ————— Sulfato de Cu pentaidratado PA 	<ul style="list-style-type: none"> ○ ————— Minério calcopirita ◻ ————— Cu metal moído PA ▲ ————— Óxido cúprico PA
---	--

FIGURA 20. Teores de cobre residual no solo (a- Teor Cu DTPA) e (b- Teor Cu Mehlich-1), em função de fontes e doses de cobre- 2º cultivo.

Utilizaram-se coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de Cu extraídos de amostras do solo que receberam os tratamentos de Cu pelo DTPA e Mehlich-1 e a produção de matéria seca, a concentração e o acumulado nas plantas de arroz em fase vegetativa (época crítica de referência), bem como nas demais partes da planta (Tabela 6).

TABELA 6. Coeficientes de correlação entre os teores de Cu no solo (DTPA e Mehlich-1) referentes ao 1º cultivo e às variáveis matéria seca, teor e acúmulo de Cu na parte aérea e demais partes das plantas de arroz (2º cultivo) cultivadas em um Neossolo Quartzarênico

Mehlich-1		DTPA	
Matéria seca (g vaso ⁻¹)			
PA perilhamento	20,18*	20,08*	20,08*
PA colheita	63,07**	59,24**	64,02**
Panicula	66,99**	6,96 ^m	16,06 ^m
Total	66,67**	65,01**	65,01**
Teor (mg kg ⁻¹)			
PA perilhamento	82,13**	76,33**	76,33**
PA colheita	83,91**	83,12**	83,12**
Panicula	86,02**	82,40**	82,40**
Raiz	70,91**	61,39**	61,39**
Total	83,59**	75,07**	75,07**
Acúmulo (µg vaso ⁻¹)			
PA perilhamento	77,05**	71,67**	71,67**
PA colheita	86,21**	84,82**	84,82**
Panicula	88,69**	84,85**	84,85**
Raiz	76,91**	69,87**	69,87**
Total	91,60**	84,84**	84,84**

**, *, ns significativo a 1%, 5% e não significativo, respectivamente.

O Cu extraído do solo pelo DTPA e Mehlich-1 apresentou correlação significativa para quase todas as variáveis estudadas, exceto para matéria seca de raiz pelos dois extratores. Observa-se que, de maneira geral, os valores de (r) foram inferiores para o Mehlich-1, porém, com essas diferenças muito próximas entre si, não evidenciando, desse modo, uma menor eficácia do Mehlich-1 nas condições estudadas. Melhores correlações foram obtidas com os dados de acúmulo de Cu na matéria seca de plantas de arroz (Tabela 6) sendo que os coeficientes de determinação (R²) para acúmulo na parte aérea na época de perilhamento, na colheita, na panicula (grãos), na raiz e total indicam que 59%, 74%, 79%, 59% e 84%, utilizando-se o DTPA e 51%, 72%, 72%, 49% e 72%

utilizando-se o Mehlich-1 são explicados pela regressão acúmulo nas diferentes partes da planta/cobre extraído do solo. Makarim & Cox (1983) obtiveram, em casa de vegetação, alta correlação entre o Cu extraído pelo Mehlich-1 ($r=0,74^{**}$) e o absorvido por trigo, em dezessete solos, sendo quinze minerais e dois orgânicos. Já Galvão & Sousa (1985), em um trabalho realizado em campo com um solo orgânico, encontraram que o Mehlich-1, normalmente usado em laboratório de rotina apresentou baixa capacidade de avaliação da disponibilidade de Cu no solo e o absorvido pelo trigo ($r=0,55^*$) e alta para o DTPA ($r=0,90^{**}$). Já Bataglia & Raij (1989), os quais conduziram um experimento em casa de vegetação com amostras de 26 solos diferentes, cultivando o sorgo, encontraram que as correlações entre as concentrações de Cu no solo e as concentrações na planta mostraram comportamento semelhante entre o DTPA ($r=0,58^{**}$) e o Mehlich-1 ($r=0,62^{**}$), com ligeira vantagem para o Mehlich-1. Já com o acúmulo, essas correlações foram inferiores, para o DTPA ($r=0,26^{ns}$) e para o Mehlich-1 ($r=0,42^*$). Galvão (1999) revela que os altos coeficientes de correlação obtidos entre os extratores HCl, Mehlich-1 e 3 e o DTPA mostram que os mesmos apresentaram alta capacidade preditiva da disponibilidade de Cu no solo para a soja. Cruz & Ferreira (1990) obtiveram valores de correlação entre Cu-solo e Cu-absorvido por plantas de milho de 0,72 (HCl) e 0,76 (DTPA).

Interessante que, apesar de não elevadas, as correlações com as raízes das plantas foram também significativas (Tabela 6). Gimenez et al. (1992), objetivando avaliar a toxicidade de Cu em mudas de cafeeiro, concluíram que os extratores DTPA ($r=0,97^*$) e HCl ($r=0,96^*$) apresentaram as melhores correlações com os teores de Cu nas raízes, uma vez que esta é a parte da planta mais sensível à toxicidade.

Diante das variações dos resultados citados, deve-se levar em consideração, conforme Cruz & Ferreira (1990), que a adequação de um extrator

a uma dada situação não implica que será obtido sucesso com seu emprego em outras situações, necessitando que os estudos sejam realizados em diferentes regiões pedoclimáticas. Para as condições estudadas, tanto o DTPA quanto o Mehlich-1 se mostraram eficientes na predição de cobre às plantas.

3.4 Avaliação da disponibilidade de cobre contido nos fertilizantes

Os coeficientes de correlação linear (r) entre os teores de Cu nos fertilizantes, extraídos pelos diversos extratores e o acúmulo de Cu nas diferentes partes das plantas de arroz, são mostrados na Tabela 7, para o 1º cultivo e na Tabela 8, para o 2º cultivo.

TABELA 7. Coeficientes de correlação linear (r) obtidos entre a solubilidade de Cu nos fertilizantes por diferentes métodos de extração e o acúmulo de Cu nas diferentes partes de plantas de arroz (1º cultivo)

Extrator	Acúmulo ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)				
	PA _{perfilhamento}	PA _{colheita}	Panicula	Raiz	Total
TT _{HCl}	0,92**	0,88*	0,34 ^{ns}	0,42 ^{ns}	0,68 ^{ns}
Água	-0,10 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,67 ^{ns}	0,43 ^{ns}
AC _{agitação}	0,61 ^{ns}	0,59 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	0,59 ^{ns}	0,68 ^{ns}
AC _{fervura}	0,16 ^{ns}	0,05 ^{ns}	0,36 ^{ns}	0,66 ^{ns}	0,53 ^{ns}
CNA _{agitação}	0,31 ^{ns}	0,24 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,37 ^{ns}	0,39 ^{ns}
CNA _{fervura}	0,87*	0,92**	-0,21 ^{ns}	0,37 ^{ns}	0,64 ^{ns}
DTPA _{agitação}	-0,06 ^{ns}	-0,16 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,63 ^{ns}	0,41 ^{ns}
DTPA _{fervura}	-0,03 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	0,15 ^{ns}	0,73*	0,50 ^{ns}

** , * , ns significativo a 1%, 5% e não significativo, respectivamente.

Correlações significativas entre a quantidade acumulada na matéria seca de parte aérea no perfilhamento (1º cultivo) e os teores de Cu nos fertilizantes foram obtidas quando se utilizaram os extratores TT_{HCl} e CNA_{fervura} (Tabela 7)

indicando que 85% e 76%, respectivamente, são explicadas pela regressão acúmulo nas diferentes partes da planta/cobre extraído pelos fertilizantes. Mesmo comportamento foi verificado quando se correlacionou com a quantidade acumulada na matéria seca de parte aérea por ocasião da colheita, explicando 76% e 85%, respectivamente, pelos extratores supracitados. É pertinente comentar que o DTPA apresentou correlação significativa com o acúmulo na raiz nesse primeiro cultivo, porém, com coeficiente inferior aos anteriores (Tabela 7).

Já no segundo cultivo, observou-se um maior número de correlações significativas (Tabela 8). Interessante notar que os teores totais explicaram bem os resultados, tendo o TT_{HCl} se correlacionado com o acúmulo em quase todas as partes das plantas de arroz, exceto com raiz. Isso se deve, provavelmente, aos altos acúmulos obtidos pelas mesmas. Também o $AC_{agitação}$ e, novamente, o $CNA_{ferrosa}$ correlacionaram significativamente com o acumulado na matéria seca de raízes e total. De maneira geral, considerando-se os dois cultivos, nota-se que o DTPA, a água e o AC foram pouco efetivos para caracterizar a disponibilidade de Cu para as plantas.

Em experimento realizado com fontes contendo micronutrientes, Vale & Alcarde (1999) também encontraram correlação significativa para o teor total (0,56*), porém inferior ao AC (0,64**) e ao CNA, com este último apresentando a maior correlação (0,73**). Vale ressaltar que os autores utilizaram um teste de rápida realização (Neubauer & Schneider), em placas de petri com fontes insolúveis e somente uma fonte solúvel de Cu, tendo os mesmos sugerido experimentos com mais fontes de Cu e de mais longa duração para maior confiabilidade dos dados. Oliveira (2003), cultivando plantas de arroz por cerca de 45 dias em dois Latossolos e utilizando várias misturas contendo esse nutriente, não encontrou correlação significativa com nenhum dos extratores já citados.

TABELA 8. Coeficientes de correlação linear (r) obtidos entre a solubilidade de Cu nos fertilizantes por diferentes métodos de extração e o acúmulo de Cu nas diferentes partes de plantas de arroz (2º cultivo)

Extrator	Acúmulo ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)				
	PA _{perfilhamento}	PA _{colheita}	Panicula (grãos)	Raiz	Total
TT _{HCl}	0,90**	0,80**	0,77*	0,44 ^{ns}	0,81*
Água	-0,44 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	0,24 ^{ns}	0,42 ^{ns}	0,23 ^{ns}
AC _{agitação}	0,08 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,58 ^{ns}	0,89**	0,77*
AC _{fervura}	-0,30 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	0,33 ^{ns}	0,72 ^{ns}	0,49 ^{ns}
CNA _{agitação}	0,52 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,20 ^{ns}	0,68 ^{ns}	0,53 ^{ns}
CNA _{fervura}	0,50 ^{ns}	0,40 ^{ns}	0,65 ^{ns}	0,74*	0,83*
DTPA _{agitação}	-0,47 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	0,21 ^{ns}	0,55 ^{ns}	0,29 ^{ns}
DTPA _{fervura}	-0,37 ^{ns}	-0,25 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,46 ^{ns}	0,30 ^{ns}

** , * , ns- significativo a 1%, 5% e não significativo, respectivamente.

Vale & Alcarde (2002) concluíram que o zinco das matérias-primas, solubilizado pelo CNA_{fervura}, foi o que apresentou as maiores correlações com o que realmente a planta tende a absorver, em um Neossolo Quartzarênico, em condições de casa de vegetação. Estes autores obtiveram correlações entre o acumulado em plantas de arroz e o extraído pelo CNA_{fervura} de ($r=0,92^{**}$) e para o milho de ($r=0,96^{**}$) e com o TT_{HCl} de $r=0,82^{**}$, para ambas as culturas. Vale & Alcarde (1999) e Vale (2001) mostraram que o nutriente boro nos fertilizantes não apresenta problema de disponibilidade para as plantas, tendo todos os extratores (inclusive CNA_{fervura} e TT_{HCl}, entre outros) apresentado altas correlações com o acumulado na matéria seca de parte aérea em plantas de arroz e soja. Como de certa forma busca-se trabalhar com soluções extratoras multinutrientes, a aceitação de alguns extratores torna-se de grande importância para os laboratórios de análise de rotina, fato que possibilita redução de custos e aumenta a praticidade dentro dos laboratórios. As informações obtidas até aqui, aliadas aos trabalhos realizados por Vale & Alcarde (1999), Vale (2001) e Vale

& Alcarde (2002), apontam que a solução de citrato neutro de amônio, diluição (1+9) sob fervura por cinco minutos, na relação 1:100, contribuirá para a avaliar com maior segurança os teores de micronutrientes, notadamente, cobre e zinco contidos em fertilizantes.

Com base nos dados de acúmulo nas partes da planta de arroz para se comparar a solubilização pelos extratores, pode-se calcular o índice de eficiência agronômica (IEA) das diferentes fontes contendo cobre, considerando-se o sulfato de cobre PA como padrão (Tabela 9).

De maneira geral, as fontes utilizadas apresentaram IEA dependendo da época de amostragem e das doses, acima de 100%, demonstrando o potencial desses fertilizantes nessa cultura. Observa-se também que, na menor dose de Cu utilizada, algumas fontes também tiveram IEA maior ou próximo do padrão, principalmente no segundo cultivo. Em parte, tal fato se deve à utilização das fontes na forma de pó fino, aumentando sua eficiência. No segundo cultivo, os IEA foram superiores na maioria dos casos, possivelmente por uma maior solubilização das fontes utilizadas.

É pertinente comentar que a solubilização dos produtos utilizados como fertilizantes, quando se utilizou o $CNA_{fervura}$ (Tabela 4), foi semelhante ao que ocorreu durante o cultivo das culturas. As fontes contendo a mistura e o óxido cúprico PA disponibilizaram mais Cu. O $CNA_{fervura}$ subestimou parte do Cu disponível às plantas vindo do Cu metálico, porém, como visto na análise de difratograma de raios-X, o Cu metálico utilizado não apresentou formas cristalinas definidas, estando na forma amorfa, que significa estar mais disponível às plantas, o que realmente ocorreu. Nesse tocante, o TT_{HCl} indicou melhor a real disponibilidade desta fonte às plantas. E, finalmente, para o 1º cultivo, as fontes óxido de Cu 40 Ind. e a calcopirita mostraram, tanto pelo $CNA_{fervura}$ quanto pelo acúmulo pelas plantas, uma menor disponibilidade às

plantas. No 2º cultivo, esses valores se elevaram, mostrando que houve maior solubilização das mesmas.

TABELA 9. Índice de Eficiência Agronômica para as fontes de cobre utilizadas, em relação ao sulfato de cobre PA

Índice de Eficiência Agronômica (%)						
1º Cultivo						
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Acúmulo (0,75 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	137	67	100	66	98	183
PA _{colheita}	162	60	100	51	151	171
Total	110	59	100	44	188	142
Acúmulo (1,50 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	144	90	100	51	138	203
PA _{colheita}	189	79	100	67	143	266
Total	79	42	100	40	91	111
Acúmulo (3,00 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	222	111	100	71	106	229
PA _{colheita}	197	99	100	44	139	169
Total	116	63	100	56	110	125
2º Cultivo						
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Acúmulo (0,75 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	175	122	100	79	338	140
PA _{colheita}	330	193	100	782	1097	349
Total	310	142	100	132	329	74
Acúmulo (1,50 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	192	132	100	118	292	314
PA _{colheita}	110	42	100	75	272	276
Total	112	56	100	25	90	130
Acúmulo (3,00 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	74	15	100	46	65	68
PA _{colheita}	65	78	100	56	146	143
Total	87	70	100	23	87	88

F1= óxido cúprico PA+ cobre metal moído PA; F2= óxido de cobre 40 Ind.; F3= sulfato de cobre pentaidratado PA; F4= minério calcopirita; F5= cobre metal moído PA; F6= óxido cúprico PA.

4 CONCLUSÕES

Os fertilizantes cúpricos testados apresentaram solubilidade diferenciada do cobre, conforme o método de extração utilizado, com os teores de cobre disponível diferentes daqueles obtidos pelo método de determinação do teor total.

Todas as fontes testadas foram eficientes em prover cobre às plantas, embora doses mais elevadas sejam necessárias quando se usam as fontes minério calcopirita e o óxido de Cu 40 Ind., pois as mesmas disponibilizaram menores quantidades do nutriente às plantas de arroz.

Todas as fontes apresentaram efeito residual de cobre no solo, mesmo após o segundo cultivo das plantas de arroz.

Diante das inúmeras fontes contendo cobre e das diferenças entre elas com relação à solubilidade e eficiência agronômica, sugere-se a adoção de mais um tipo de garantia para o teor desse micronutriente, além do teor total, uma vez que o método de determinação pelo teor total, adotado pela legislação brasileira, não é um critério adequado do ponto de vista agronômico. O citrato neutro de amônio (1+9), na relação 1:100 e com fervura por cinco minutos, pode ser indicado como o mais apropriado na avaliação da disponibilidade desse elemento em fertilizantes, auxiliando de maneira significativa a fiscalização do comércio desses produtos contendo micronutrientes.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A.; RAIJ, B. van Efeito da reação do solo no zinco extraído pelas soluções de DTPA e Mehlich-1. *Bragantia*, Campinas, v. 55, n. 2, p. 357-363, 1996.
- ALCARDE, J. C.; PONCHIO, C. O. A ação solubilizante das soluções de citrato de amônio e de ácido cítrico sobre fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 3, n. 3, p. 173-178, set./dez. 1979.
- ALCARDE, J. C.; VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 27, n. 2, p. 363-372, mar./abr. 2003.
- ALVA, A. K.; CHEN, E. Q. Effects of external copper concentrations on uptake of trace elements by citrus seedlings. *Soil Science*, Baltimore, v. 159, n. 1, p. 59-64, Jan. 1995.
- BAGHDADY, N. H.; SIPPOLA, J. Efficiency of aqua regia in extracting Cd, Cr, Hg, Ni and Pb of soils of different origins. *Annales Agriculturae Fenniae*, Jokioinen, v. 22, n. 4, p. 240-244, 1983.
- BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. van Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 13, n. 2, p. 205-212, maio/ago. 1989.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. *Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes - Métodos oficiais*. Brasília: Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV)/ Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1983. 104 p.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª Aproximação*. Viçosa, MG, 1999. 359 p.
- CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E. Seleção de métodos para avaliação do cobre disponível nos solos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 25, n. 4, p. 647-659, abr. 1990.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. *Manual de métodos de análise de solos*. 2. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e Abastecimento, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e Abastecimento, 1999. 412p.

FAGERIA, N. K. Adubação e nutrição mineral da cultura do arroz. Goiânia: Campus, 1984. 341 p.

FAGERIA, N. K.; FERREIRA, E.; PRABHU, A. S.; BARBOSA FILHO, M. P.; FILIPPI, M. C. Seja doutor do seu arroz. Piracicaba: Potafos, 1995. 20 p. (Arquivo do Agrônomo, 9).

FAGERIA, N. K.; SOUZA, N. P. Resposta das culturas de arroz e feijão em sucessão à adubação em solo de cerrado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 30, n. 3, p. 359-368, mar. 1995.

FORNASIERI FILHO, D.; FORNASIERI, J. L. Manual da cultura do arroz. Jaboticabal: FUNEP, 1993. 221 p.

GALRÃO, E. Z. Métodos de aplicação de cobre e avaliação da disponibilidade para a soja num Latossolo Vermelho-Amarelo, franco-argilo-arenoso, fase cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 265-272, abr./jun. 1999.

GALRÃO, E. Z.; SOUSA, D. M. G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 9, n. 2, p. 149-153, maio/ago. 1985.

GARTRELL, J. W. Residual effectiveness of copper fertilizer for wheat in Western Australia. *Australian Journal Experimental Agriculture and Animal Husbandry*, Melbourne, v. 20, n. 104, p. 370-376, 1980.

GILKES, R. J.; LIM-NUNEZ, R. Insoluble copper phosphates in copper super-phosphate and their availability to plants. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, v. 17, n. 2, p. 325-334, 1979.

GILKES, R. J.; SADLEIR, S. B. Availability to wheat of copper from various sources including copper super phosphate. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, v. 16, n. 1, p. 113-120, 1978.

GIMENEZ, S. M. N.; CHAVES, J. C. D.; PAVAN, M. A.; CRUCES, I. I. Toxicidade de cobre em mudas de caféiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 16, n. 3, p. 361-366, set./dez. 1992.

JOHNSON, C. M.; ULRICH, A. *Analytical methods for use in plant analysis*. California: California Agricultural Experimental Station, 1969. p. 27-33.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton- Florida: CRC, 1985. 315 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 4. ed. Boca Raton- Florida: CRC Press, 2000. 413 p.

LIDON, F. C.; HENRIQUES, F. S. Effects of increasing concentrations of Cu on metal uptake kinetics and biomass yields. *Soil Science*, Baltimore, v. 154, n. 1, p. 44-49, Jan. 1992.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society American Journal*, Madison, v. 43, n. 3, p. 421-428, May/June 1978.

MAHAN, B. *Química, um curso universitário*. 2. ed. São Paulo, 1977. 654 p.

MAKARIM, A. K.; COX, F. R. Evaluation of the need for copper with several soil extractants. *Agronomy Journal*, Madison, v. 75, n. 3, p. 493-496, May/June 1983.

MALAVOLTA, E. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo: Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. de *Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações*. 2. ed. rev. e atual. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

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

MARTENS, D. C.; WESTERMANN, D. Fertilizer applications for correcting micronutrient deficiencies. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.). *Micronutrients in agriculture*. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 549-591.

MEHLICH, A. *Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄*. Raleigh, North Carolina Soil Test Division, 1953. (não publicado).

MORTVEDT, J. J. Crop response to level of water-soluble zinc in granular zinc fertilizers. *Fertilizer Research*, Dordrecht, v. 33, n. 3, p. 249-255, 1992.

MORTVEDT, J. J. Micronutrients fertilizer technology. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.). *Micronutrients in agriculture*. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 523-548.

NORVEL, W. A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 48, n. 6, p. 1285-1292, Nov./Dec. 1984.

OLIVEIRA, S. C. de Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e metais pesados tóxicos em fertilizantes comercializados no Brasil. 2003. 156 p. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP

PAIM, L. A. Contaminação do solo por metais pesados, silício e fósforo como agentes amenizadores. 2002. 67 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobiotécnica) - Lavras, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

VALE, F. Avaliação e caracterização da disponibilidade de boro e zinco contidos em fertilizantes. 2001. 91 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

VALE, F.; ALCARDE, J. C. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 655-662, jul./set. 2002.

VALE, F.; ALCARDE, J. C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 441-451, abr./jun. 1999.

VOLKWEISS, S. J. Fontes e métodos de aplicação. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1988, Jaboticabal. Anais... Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. v. 2, p. 391-412.

WHEELER, D. M.; POWER, I. L. Comparison of uptake and toxicity of various ions in wheat. *Plant and Soil*, Dordrecht, v. 172, n. 2, p. 167-173, May 1995.

CAPÍTULO 3

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DO MANGANÊS DISPONÍVEL EM FERTILIZANTES

RESUMO

BASTOS, Ana Rosa Ribeiro. Comparação de métodos de extração para a quantificação do manganês disponível em fertilizantes. 2004. Cap. 3, 75 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

O método de quantificação do teor total do Mn em fertilizantes não tem sido confiável até o momento, uma vez que não indica a real disponibilidade desse micronutriente às plantas. Nesse estudo, determinou-se a solubilidade de Mn contido em fertilizantes (sulfato de Mn PA; MnO₂ PA+MnO Ind.; MnO₂ Ind.+MnO Ind.; MnO₂ PA; MnO₂ Ind.; MnO Ind.) utilizando-se diferentes métodos analíticos: teor total, teores solúveis em água, em H₂SO₄ 10% e em soluções de ácido cítrico a 20 g L⁻¹, de citrato neutro de amônio na diluição (1+9) e de DTPA 0,005 mol L⁻¹. As solubilidades nesses três últimos extratores foram determinadas por agitação da amostra por uma hora e por fervura durante 5 minutos. Paralelamente, conduziram-se experimentos com a cultura do arroz, em casa de vegetação, para verificar os efeitos imediato e residual da aplicação das fontes de Mn em diferentes doses (0; 5; 10 e 20 mg dm⁻³ de Mn) em um Neossolo Quartzarênico. Os fertilizantes apresentaram solubilidade diferenciada de Mn conforme os extratores testados, sendo diferentes com relação ao teor total do mesmo. Todas as fontes testadas foram eficientes em prover Mn às plantas, embora doses mais elevadas sejam necessárias quando se usam as fontes contendo o bióxido de Mn, tanto PA quanto o Ind., pois as mesmas disponibilizaram menores quantidades do nutriente às plantas de arroz. Todas as fontes apresentaram efeito residual de manganês no solo após o 2º cultivo das plantas de arroz. A adoção do extrator citrato neutro de amônio (1+9), na relação 1:100 e com agitação por uma hora, servirá para indicar com maior segurança a real disponibilidade de Mn nos fertilizantes, uma vez que o método de extração pelo teor total, o qual é requerido pela legislação brasileira, não apresentou correlação significativa com o acumulado em plantas de arroz, não indicando, portanto, a real disponibilidade desse micronutriente nos fertilizantes.

¹ Orientadora: Janice Guedes de Carvalho - UFPA

ABSTRACT

BASTOS, Ana Rosa Ribeiro. Adequability of extraction methods for Mn in fertilizers, according to its uptake by rice plant grown in fertilized soil. 2004. Chap. 3, 75 p. Thesis (Doctorate in Soil Science and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.¹

The total content method for quantification of Mn in fertilizers has not been reliable, as it does not indicate the actual availability of this nutrient to plants. In this work, the solubility of Mn in different fertilizers ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -p.a., MnO_2 -p.a.+ MnO -Ind., MnO_2 -Ind.+ MnO -Ind., MnO_2 -p.a., MnO_2 -Ind. and MnO -Ind.) was determined using different methodologies: total content and soluble contents in water, 10% H_2SO_4 , citric acid at 20 g L^{-1} , diluted neutral ammonium citrate (1+9) and DTPA at 0.005 mol L^{-1} . The Mn solubilities in the latter three extractors were assessed after agitation of the sample for one hour and after boiling for 5 minutes. The uptake of Mn by rice plants and their growth in orthic Quartzarenic Neosol- RQo soil material, fertilized with the different sources, at the rates of 0, 5, 10 and 20 mg dm^{-3} of Mn, were evaluated under greenhouse conditions. The fertilizers showed different contents of soluble Mn, according to the extraction method used, with these contents being different from the total content. All tested sources were efficient in providing Mn to the plants, although higher rates were shown to be necessary when using the sources containing MnO_2 , either PA and Ind., as these sources resulted in lower amounts of available Mn to the plants. All sources showed residual effect of Mn in the soil, as shown by the results observed in the second cultivation in fertilized soil material. The extraction procedure using neutral ammonium citrate (1+9), at 1:100, with agitation for one hour, was shown to be the most adequate do assess the availability of Mn in fertilizers, as the total content method, which is required by the Brazilian legislation did not show a good correlation with the amount of Mn accumulated by rice plants and, therefore, it does not indicate the actual availability of the micronutrient in the fertilizers.

¹ Adviser: Janice Guedes de Carvalho - Federal University of Lavras

1 INTRODUÇÃO

O manganês é um elemento essencial para o crescimento e o desenvolvimento das plantas. Apresenta efeitos expressivos na nutrição das plantas, tanto do ponto de vista de deficiência como de toxicidade, com perdas significativas na produção de plantas cultivadas sob ambos os efeitos.

Sintomas de deficiência e de toxicidade de manganês têm sido constatados em várias culturas, em diversas regiões agrícolas (Reuter et al., 1988; Borkert, 1991; Abreu et al., 1996). Atualmente, a utilização de solos com teores de nutrientes naturalmente baixos, o esgotamento de solos férteis, acelerado pelo aumento de produtividade, além da utilização inadequada de calcário, têm contribuído para aumentar a deficiência de manganês nas plantas cultivadas (Tanaka et al., 1993). Enquanto a deficiência de Mn pode prejudicar severamente o desenvolvimento das culturas e diminuir seu rendimento, pode-se fácil e economicamente corrigi-la, aplicando-se fertilizantes contendo esse nutriente.

As aplicações podem ser feitas no solo e ou nas folhas com compostos orgânicos, como o Na_2MnEDTA e inorgânicos, como os óxidos silicatados, cloretos, sulfatos e óxidos de manganês. As aplicações do fertilizante diretamente no solo, seja a lanço, com posterior incorporação, seja em sulco, na linha de semeadura, têm sido bastante utilizadas (Reuter et al., 1988). Porém, as aplicações no solo apresentam também algumas limitações, uma vez que o manganês do fertilizante pode sofrer rápida oxidação, diminuindo a disponibilidade do mesmo às plantas (Mascagni Jr. & Cox, 1988). Portanto, a eficiência agronômica do fertilizante contendo manganês depende, também, das características intrínsecas do adubo. Além disso, a ocorrência de deficiência desse elemento em plantas cultivadas em solos aos quais foram adicionados fertilizantes contendo esse micronutriente sugere que nem todo o manganês

contido nos fertilizantes está disponível às plantas. Desse modo, o extrator comumente utilizado na quantificação do Mn não possui a capacidade de discriminar a quantidade de manganês realmente disponível.

A determinação do manganês “disponível” em fertilizantes não é feita pelos laboratórios no Brasil, uma vez que a legislação brasileira vigente, que define e regulamenta as fontes de micronutrientes, faz referência apenas, em termos de garantia, ao teor total, sem nenhuma exigência quanto à solubilidade, eficiência de absorção, transporte na planta e à sua eficiência agrônômica. A falta de métodos adequados para quantificar o Mn disponível vem dificultando, para pesquisadores e agricultores, a avaliação de fontes confiáveis para o fornecimento desse nutriente às plantas.

Algumas pesquisas foram conduzidas na tentativa de avaliar a eficiência de adubações com micronutrientes. Vale & Alcarde (1999) desenvolveram uma pesquisa com o objetivo de determinar a solubilidade dos micronutrientes em fertilizantes comerciais, pelo uso de extratores químicos, correlacionando-os com a absorção pelas plantas. Esses autores utilizaram, para a avaliação do aproveitamento dos micronutrientes por plantas de arroz, o método de Neubauer & Schneider, por ser um método de rápida realização (cerca de 20 a 22 dias de cultivo em placas de petri contendo areia lavada). Com exceção do boro, a garantia pelo teor total, conforme exigido pela legislação, não indicou a real disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes. Os autores sugeriram um estudo mais aprofundado com os extratores que se mostraram mais promissores, entre os quais se destacaram ácido cítrico 20 g L⁻¹, citrato neutro de amônio (1+9) e DTPA 0,005 mol L⁻¹.

Mais recentemente, Vale & Alcarde (2002) determinaram a solubilidade de zinco contido em fertilizantes, usando, como extratores a água, o ácido cítrico 20 g L⁻¹, o citrato neutro de amônio (1+9) e o DTPA 0,005 mol L⁻¹, sob agitação e fervura, e correlacionaram-na com a disponibilidade desse elemento para

plantas de arroz e milho. Os autores confirmaram a não validade da garantia dos fertilizantes contendo zinco pelo teor total, sugerindo que o extrator citrato neutro de amônio (1+9), na relação 1:100 e com fervura por cinco minutos, contribuiria para melhorar a eficiência das adubações com esse nutriente.

Em vista do exposto, o presente trabalho visou quantificar o manganês disponível em diferentes fertilizantes, por meio de diferentes soluções extratoras, e correlacioná-lo com a disponibilidade desse elemento para as plantas, por meio de dois cultivos subseqüentes de plantas de arroz, em condições de casa de vegetação. Buscou-se identificar o efeito imediato e o possível efeito residual do nutriente e, com isso, eleger o extrator ou os extratores mais promissores para definir a disponibilidade de manganês presente nos fertilizantes.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no Departamento de Ciência do Solo, da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Foram utilizadas amostras de produtos fertilizantes contendo manganês (Tabela 1) cedidos pela indústria de fertilizantes NUTRIPLANT. As amostras foram preparadas visando à homogeneização e quarteação, em quarteador tipo "Jones", até atingir, aproximadamente, 100 gramas de fertilizante por amostra. A seguir, as amostras foram moídas manualmente, em gral de porcelana, até que passassem por completo em peneira com abertura de malha de 0,84 mm (ABNT nº 20). Produtos de origem PA foram utilizados para comparação.

Todos os produtos foram analisados seguindo metodologias descritas por Brasil (1983), Vale & Alcarde (1999) e Vale & Alcarde (2002), quanto ao teor total do micronutriente, aos teores solúveis em água e em soluções de ácido cítrico (AC) a 20 g L^{-1} , de citrato neutro de amônio (CNA) na diluição (1+9), de ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ e em H_2SO_4 10%. As solubilidades em AC, em CNA e em DTPA foram feitas de duas maneiras: por agitação da amostra com o extrator, por uma hora e por fervura, por cinco minutos. Foram realizadas três repetições para cada método de análise utilizado.

TABELA 1. Fontes de manganês utilizadas, suas respectivas garantias e forma física.

Produto	Garantias (%)	Forma física
Sulfato de manganês monoidratado PA	32,50	Pó
Bióxido de Mn PA + monóxido de Mn Ind.	62,00	Pó
Bióxido de Mn Ind. + monóxido de Mn Ind.	55,00	Pó
Bióxido de manganês PA	63,00	Pó
Bióxido de manganês industrial	50,00	Pó
Monóxido de manganês industrial	60,00	Pó

2.1 Extracções

2.1.1 Teor total de manganês

Foi utilizado o procedimento para fertilizantes minerais do tipo não fritas, utilizando-se somente o HCl (Brasil, 1983).

Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar queimar o resíduo. Em seguida, dissolveu-se o resíduo com 20 mL de solução de HCl 2 mol L⁻¹, fervendo ligeiramente. Após, filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 100 mL. O copo e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

Realizou-se também a extração com o teor total em água régia (HCl+HNO₃), conforme os procedimentos descritos por Brasil (1983).

Após a transferência de 0,500 g da amostra para copo de 250 mL, foram adicionados 15 mL de HCl concentrado e 3 mL de HNO₃ concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar queimar o resíduo. Foram adicionados 100 mL de água deionizada, deixando-se 5 minutos em ebulição. Após, filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 500 mL. Lavou-se o copo e o filtro com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

2.1.2 Teor de manganês solúvel em água

O procedimento foi o mesmo realizado por Vale & Alcarde (1999) e Vale & Alcarde (2002) quando utilizaram o elemento zinco.

Transferiram-se 2,500 g da amostra para papel de filtro faixa branca adaptado em funil e colocado sobre balão de 250 mL. Em seguida, lavou-se com porções sucessivas de água destilada, tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra. Procedeu-se, então, a extração até quase completar 250 mL. Nos filtrados que apresentaram turbidez, foram adicionados 2 mL de solução de HNO_3 (1+1) e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

2.1.3 Teores de manganês solúvel nas soluções de AC 20 g L⁻¹ (1:100), CNA (1+9) (1:100) e DTPA 0,005 mol L⁻¹ (1:100)

Os preparos de todas as soluções extratoras estão descritos em Vale & Alcarde (1999) e Vale & Alcarde (2002). Os métodos de extração, por agitação ou por fervura, foram os mesmos para todos os extratores.

2.1.3.1 Extração por agitação

Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 100 mL da solução extratora. A mistura, tampada com rolha de borracha, foi colocada em agitador tipo Wagner e agitada por 1 hora, a 30-40 rpm. Em seguida, foi filtrada em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 250 mL. O erlenmeyer e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

2.1.3.2 Extração por fervura

Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 100 mL da solução extratora, cobrindo-se a mistura com

vidro de relógio e procedeu-se a fervura por cinco minutos, em chapa aquecedora. Em seguida, filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 250 mL. O erlenmeyer e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

2.1.4 Teor de manganês solúvel em H₂SO₄ 10%

Após a transferência de 0,500 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 30 mL da solução H₂SO₄ 10%, fervendo por 45 minutos, em chapa aquecedora. Em seguida, retirou-se da chapa e deixou-se esfriar. Filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 500 mL. O erlenmeyer e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

Os teores de Mn foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica e os dados submetidos à análise de variância utilizando-se o programa estatístico Sistema de Análise de Variância (SISVAR, UFLA), com a solubilidade de Mn contido em cada fertilizante e em cada extrator, sendo comparada pelo teste de Scott & Knott a 5%.

2.2 Análise por difratometria de raios-X

As amostras dos fertilizantes foram submetidas à análise qualitativa por difratometria de raios-X, empregando-se um difratômetro dotado de goniômetro vertical e geometria θ , com variação angular de $2-60^{\circ}2\theta$, com radiação de CoK α e filtro de Fe, com velocidade de exposição de $1^{\circ}2\theta$ para a identificação dos principais minerais presentes e eventuais resíduos.

2.3 Avaliação do aproveitamento de manganês por plantas de arroz

Para avaliar a capacidade das fontes no fornecimento de Mn para as plantas, um experimento com a cultura do arroz foi instalado. O solo, classificado como Neossolo Quartzarênico Ortico- RQo (Areia Quartzosa) (EMBRAPA, 1999), foi utilizado por apresentar baixo teor de Mn, com vistas a conseguir o máximo aproveitamento do elemento contido no fertilizante. Na Tabela 2 encontram-se as análises químicas e físicas do solo utilizado. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 4 repetições, compondo um fatorial 4 x 6 (4 doses e 6 fontes), perfazendo um total 96 parcelas experimentais. Cada parcela consistiu de 5 kg de solo acondicionado em vaso, com os tratamentos correspondendo à aplicação de 0, 5, 10 e 20 mg dm^{-3} de Mn de cada fonte (Tabela 1).

Antes do plantio, efetuou-se a aplicação de carbonato de cálcio PA e hidroxicarbonato de magnésio PA para elevar a saturação por bases a 50%, conforme critério recomendado pela Comissão... (1999), na relação Ca:Mg 3:1. Os vasos permaneceram incubados por 15 dias, com a umidade do solo em torno de 60% do volume total de poros (VTP). A seguir, foram adicionadas ao solo quantidades suficientes de macronutrientes (N- 300, P- 200, K- 240, Ca- 90, Mg- 30 e S- 50 mg dm^{-3}) e micronutrientes (B- 0,5, Cu- 1,5, Zn- 5,0, Mo- 0,1 e Fe- 5,0 mg dm^{-3}), na forma de reagentes PA, tendo como referência Malavolta (1980). Os nutrientes foram aplicados em forma de solução e misturados ao solo. O nitrogênio e o potássio foram parcelados em 3 aplicações iguais, uma no plantio e as outras aos 35 e 55 dias após a emergência das plântulas. As fontes utilizadas foram: NH_4NO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Todos os produtos contendo o Mn (Tabela 1) foram adicionados no plantio da cultura, na forma de pó, exceção feita para o sulfato de Mn, o qual foi aplicado em forma de solução. As doses 0, 5, 10 e 20 mg dm⁻³ de Mn de cada fonte foram aplicadas de acordo com os teores totais do elemento, encontrados na análise.

As sementes de arroz, cultivar Canastra, foram tratadas com solução de hipoclorito de sódio a 1% e semeadas na quantidade de 10 sementes por vaso. Após a germinação, foram desbastadas, ficando seis plantas uniformes e vigorosas por vaso. A umidade do solo foi mantida entre 60% e 80% do volume total de poros (VTP) do solo, usando-se água desmineralizada, sendo controlada por meio de pesagens dos vasos. Aos 60 dias da germinação, na etapa imediatamente anterior à iniciação da panícula, em fase vegetativa (perfilhamento), fez-se o corte de 4 plantas por vaso rente ao solo para posterior análise foliar. A parte aérea foi lavada em água destilada e deionizada, levada a secar até atingir peso constante em estufa de circulação forçada de ar a 60°C, pesada e moída em moinho tipo Wiley e submetida à digestão nitroperclórica em bloco digestor para determinação do teor de Mn no extrato resultante, conforme procedimentos descritos por Malavolta et al. (1997).

Outras duas plantas foram mantidas nos vasos até o final do ciclo da cultura para as avaliações do efeito das fontes e doses de Mn sobre a produção de grãos. Após o corte da parte aérea, que foi separada em folhas + colmos e em panículas, as raízes foram retiradas dos vasos e uma amostra de solo, em cada parcela, foi analisada para o manganês, empregando-se os extratores Mehlich-1 (Mehlich, 1953) e DTPA (Lindsay & Norvell, 1978). Todas as partes das plantas de arroz foram lavadas, pesadas e moídas para, então, realizar-se o mesmo procedimento feito na época do perfilhamento.

Para a avaliação do efeito residual do manganês aplicado ao solo, efetuou-se o segundo cultivo de arroz similar ao primeiro. Com a análise de solo do primeiro cultivo aplicaram-se os nutrientes que não se revelaram suficientes para o bom desenvolvimento das plantas, além de adubações de cobertura com N e K. Os cortes da parte aérea e demais partes das plantas, tanto no

PH em água (1:2,5); P (mg dm⁻³)⁽¹⁾; K (mg dm⁻³)⁽¹⁾; Na (mg dm⁻³)⁽¹⁾; Ca (mmolc. dm⁻³)⁽¹⁾; Mg (mmolc. dm⁻³)⁽¹⁾; Al (mmolc. dm⁻³)⁽¹⁾; H+Al (mmolc. dm⁻³)⁽¹⁾; SB (mmolc. dm⁻³); t (mmolc. dm⁻³); T (mmolc. dm⁻³); m (%); V (%); ISNa (%); Matéria orgânica-MO (dag kg⁻¹)⁽¹⁾; S-Sulfato (mg dm⁻³)⁽¹⁾; Zn (mg dm⁻³)⁽¹⁾; Fe (mg dm⁻³)⁽¹⁾; Mn (mg dm⁻³)⁽¹⁾; Mn (mg dm⁻³)⁽²⁾; Cu (mg dm⁻³)⁽¹⁾; B (mg dm⁻³)⁽²⁾; Argênia grossa (g kg⁻¹)⁽¹⁾; Argênia fina (g kg⁻¹)⁽¹⁾; Silte (g kg⁻¹)⁽¹⁾; Argila (g kg⁻¹)⁽¹⁾; PH em água (relação 1:2,5); P, Na, K, Ca, Fe, Mn e Zn (extrator Mehlich-1); Mn (extrator DTPA); Ca, Mg e Al (extrator KCl 1 mol L⁻¹); H+Al (extrator SMP); B (extrator água quente); S (extrator fosfato monocalcico em ácido acético); MO (oxidação Na₂Cr₂O₇ 0,67 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹).⁽¹⁾ Conforme EMBRAPA (1997).⁽²⁾ Conforme Lindsay & Norvell (1978).⁽³⁾ Conforme Johnson & Ulrich (1969).

Determinação	
5,4	PH em água (1:2,5)
6,6	P (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
33,0	K (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
1,8	Na (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
5,0	Ca (mmolc. dm ⁻³) ⁽¹⁾
2,0	Mg (mmolc. dm ⁻³) ⁽¹⁾
8,0	Al (mmolc. dm ⁻³) ⁽¹⁾
32,0	H+Al (mmolc. dm ⁻³) ⁽¹⁾
8,0	SB (mmolc. dm ⁻³)
16,0	t (mmolc. dm ⁻³)
40,0	T (mmolc. dm ⁻³)
51,0	m (%)
19,6	V (%)
0,54	ISNa (%)
1,3	Matéria orgânica-MO (dag kg ⁻¹) ⁽¹⁾
8,9	S-Sulfato (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
2,3	Zn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
107,5	Fe (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
7,0	Mn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
1,6	Mn (mg dm ⁻³) ⁽²⁾
0,1	Cu (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾
0,1	B (mg dm ⁻³) ⁽²⁾
422,0	Argênia grossa (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾
503,0	Argênia fina (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾
23,0	Silte (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾
52,0	Argila (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾

TABELA 2. Análises químicas e físicas do solo utilizado no ensaio

perfilhamento quanto por ocasião da colheita, além dos demais procedimentos realizados no primeiro cultivo, foram também efetuados no segundo. Desse modo, foram realizados quatro cortes das plantas durante os dois cultivos.

Todos os dados obtidos foram submetidos à análise de variância utilizando-se programa estatístico SISVAR, por meio do qual foram ajustadas as equações de regressão. Utilizou-se também, na escolha de modelos de regressão, o programa Table Curve (Jandel Scientific), tendo o F corrigido pelo quadrado médio do resíduo da ANAVA, já que neste programa trabalhou-se com médias. Os valores de matéria seca, teor e acúmulo de Mn na diferentes partes das plantas foram correlacionados com o teor no solo obtido pelos extratores Mehlich-1 e DTPA, utilizando-se o pacote estatístico SAEG.

A avaliação da disponibilidade de Mn contido nos materiais fertilizantes foi realizada aplicando-se correlações lineares entre a solubilidade do elemento, em todos os extratores, com a quantidade acumulada pelas plantas de arroz sendo também utilizado o pacote estatístico SAEG. Com esses valores, pretendeu-se eleger os extratores mais promissores para definir a disponibilidade de manganês presente em fertilizantes.

A recuperação do manganês do fertilizante pela planta foi calculada utilizando-se o Índice de Eficiência Agronômica (IEA) das fontes, em relação ao sulfato de manganês PA, utilizando-se a seguinte expressão:

$$IEA = \frac{\text{Conteúdo}_{\text{fonte x}} - \text{Conteúdo}_{\text{testemunha}}}{\text{Conteúdo}_{\text{fonte m}} - \text{Conteúdo}_{\text{testemunha}}}$$

em que, $\text{Conteúdo}_{\text{fonte x}}$ = conteúdo nas plantas em função de cada fonte

$\text{Conteúdo}_{\text{fonte m}}$ = conteúdo nas plantas supridas com o sulfato de manganês monidratado PA

$\text{Conteúdo}_{\text{testemunha}}$ = conteúdo nas plantas testemunha

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratogramas de raios-X dos fertilizantes contendo manganês

Nas Figuras de 1 a 6 são mostrados os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras de fertilizantes contendo manganês.

Na análise de DRX de amostras em pó de sulfato de Mn monohidratado PA foram identificados reflexos variados de ~ 4,92; 4,86; 3,83; 3,51; 3,44; 3,36; 3,14; 2,59; 2,58; 2,36; 2,24 e 2,14Å, correspondendo aos planos 011; 11 $\bar{1}$; 020; 200 e 111; 21 $\bar{1}$; 120; 20 $\bar{2}$; 12 $\bar{2}$; 220; 031; 11 $\bar{3}$; 131, respectivamente, permitindo a identificação do mineral szmikita, MnSO $_4$.H $_2$ O (Figura 1).

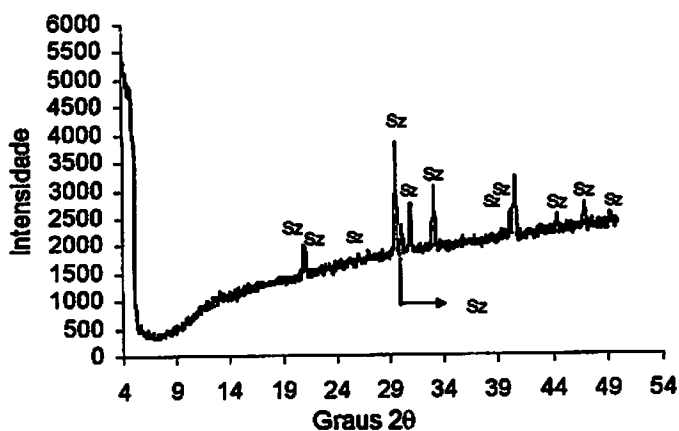


FIGURA 1. Difratograma de raios-X do fertilizante sulfato de manganês monohidratado PA. Sz: szmikita

Na amostra de MnO $_2$ PA (Figura 2), não se detectou a presença da pirohusita no DRX, inferindo-se que este não se encontra em forma cristalina e, sim, em formas amorfas, as quais não são identificadas no difratograma de raios-X. Inference-se, pois, que o Mn vindo dessa fonte poderá ser de mais fácil dissolução e, portanto, deverá estar mais disponível às plantas quando

adicionado ao solo. Mesmo comportamento foi verificado na amostra de MnO_2 Ind. (Figura 3).

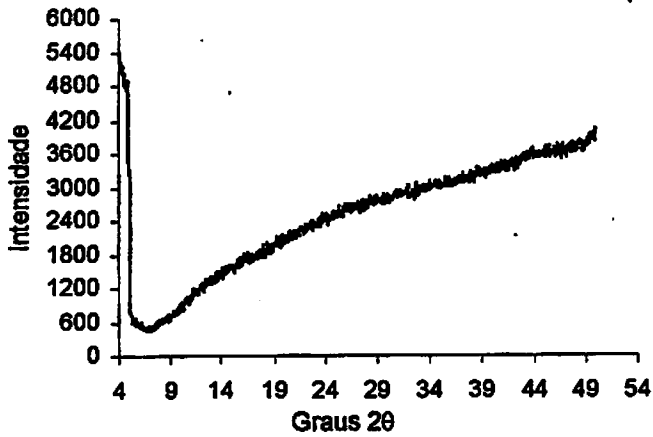


FIGURA 2. Difratograma de raios-X do fertilizante Bióxido de Mn PA.

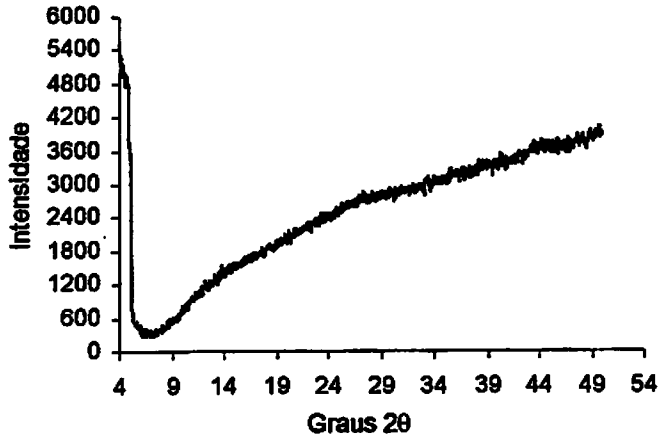


FIGURA 3. Difratograma de raios-X do fertilizante Bióxido de Mn Ind..

Na amostra de MnO Ind., o mineral manganosita, MnO , foi identificado na análise qualitativa de DRX por reflexos de $\sim 2,56$ e $2,21$ Å, correspondendo aos planos 111 e 200, respectivamente (Figura 4). Os resultados encontrados pelos DRX com amostras de monóxido e bióxidos de Mn utilizados indicam que

a valência (o estado de oxidação) do composto teria menor importância que a cristalinidade com relação à solubilidade do composto. Porém, esses resultados não permitem inferir a despeito da disponibilidade de Mn às plantas vindo dessas fontes (ver resultados de disponibilidade item 3.4).

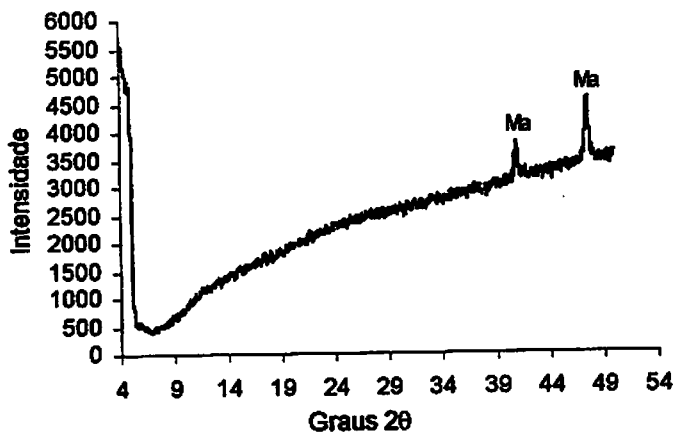


FIGURA 4. Difratograma de raios-X do fertilizante Monóxido de Mn Ind. Ma: manganosita

Para a mistura contendo o MnO_2 PA + MnO Ind. observou-se o mesmo comportamento das duas amostras isoladas citadas anteriormente: presença de manganosita com reflexos de 2,56 e 2,21 Å e a não detecção de formas cristalinas de bióxido de Mn (Figura 5). Comportamento semelhante foi observado para a amostra contendo MnO_2 Ind. + MnO Ind. (Figura 6).

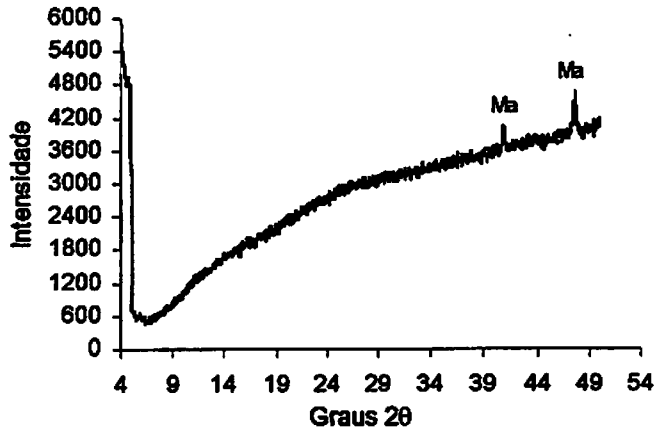


FIGURA 5. Difratoograma de raios-X do fertilizante Bióxido de Mn PA+Monóxido de Mn Ind.. Ma: manganosita

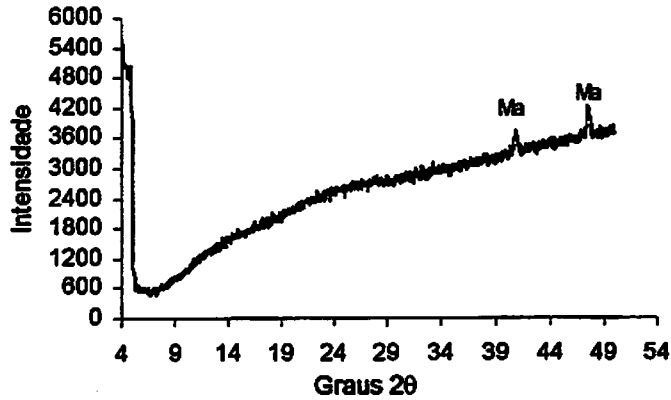


FIGURA 6. Difratoograma de raios-X do fertilizante Bióxido de Mn Ind.+Monóxido de Mn Ind.. Ma: manganosita

3.2 Avaliação da solubilidade de manganês contido nos materiais fertilizantes

Na Tabela 1B do Anexo pode ser observado o resumo da análise de variância para os teores de Mn obtidos das fontes pelos diversos extratores. Verificou-se variação significativa no teor de Mn das fontes, em relação aos diferentes extratores. Observa-se, de maneira geral, que as solubilidades em água e em DTPA_{fervura} foram as mais baixas em relação aos demais extratores, exceto para o sulfato de Mn, no qual o extrator CNA_{agitação} apresentou a menor capacidade de solubilização do micronutriente.

TABELA 3. Manganês total e solúvel nos diferentes extratores

Extrator	Fontes de manganês					
	g kg ⁻¹					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Garantia	32,54 a	62,00 a	55,00 b	63,00 a	50,00 c	60,00 a
TT _{água-régia}	31,89 b	61,30 b	56,16 a	60,52 b	52,71 a	60,63 a
TT _{HCl}	31,37 b	61,10b	52,67 c	60,00 b	51,53 b	58,08 c
Água	28,80 f	0,23 i	0,02 k	0,79 h	0,04 i	0,06 i
AC _{agitação}	31,55 b	54,24 c	39,47 d	52,10 c	15,38 e	51,82 d
AC _{fervura}	31,68 b	39,65 d	38,30 e	32,06 e	25,03 d	41,41 e
CNA _{agitação}	27,86 g	7,40 g	7,69 h	2,49 f	1,13 h	14,52 g
CNA _{fervura}	29,74 e	12,25 f	14,69 g	47,07 d	9,01 f	37,45 f
H ₂ SO ₄ 10%	30,67d	34,02 e	33,70 f	1,33 g	1,98 g	58,79 b
DTPA _{agitação}	31,11 c	2,49 h	2,59 i	2,17 f	1,88 g	7,62 h
DTPA _{fervura}	30,62 d	0,32 i	0,65 j	0,29 h	0,36 i	0,46 i

Médias seguidas das mesmas letras, nas colunas, não diferem entre si, pelo teste de Scott & Knott a 5%

F1= sulfato de Mn monoidratado PA ; F2= bióxido de Mn PA + monóxido de Mn Ind.; F3= bióxido de Mn Ind. + monóxido de Mn Ind.; F4= bióxido de Mn PA; F5= bióxido de Mn Ind.; F6= monóxido de Mn Ind..

TT= teor total; AC= ácido cítrico 20 g L⁻¹; CNA= citrato neutro de amônio (1+9); H₂SO₄ 10%= ácido sulfúrico PA a 10%; DTPA= ácido dietilenotriaminopentacético 0,005 mol L⁻¹.

Nota-se que os teores totais obtidos, tanto pelo TT_{HCl} como pelo $TT_{água}$, foram, na maioria das vezes, bem próximos entre si, apesar de estatisticamente diferentes em alguns casos e ambos superiores aos demais extratores. Os teores garantidos apresentaram-se superiores aos teores totais encontrados, exceto para MnO_2 Ind., apesar das diferenças serem bem sutis (Tabela 3).

De maneira geral, o AC mostrou boa solubilização de Mn das fontes testadas, sendo a extração do Mn no sulfato semelhante à extração total (Tabela 3).

A solução de ácido cítrico 20 g L^{-1} apresenta pH 2,3. Em pH 2,0, o ácido cítrico apresenta-se predominantemente na espécie H_3Cit e, em menor proporção, na espécie H_2Cit^- , sendo que a H_2Cit^- forma complexos preferencialmente com Ca^{+2} , Fe^{+2} , Mg^{+2} e Mn^{+2} (Alcarde & Ponchio, 1979). Desse modo, a ação solubilizante da solução do ácido cítrico a 20 g L^{-1} deve estar baseada na associação de dois fatores: ação complexante do ácido cítrico e seus íons e acidez da solução. Parece que o efeito da acidez é mais significativo na química do manganês iônico. O potencial positivo da reação $Mn^0 \rightarrow Mn^{+2} + 2e^-$ ($E = 1,18$ volts) mostra que o manganês metálico (Mn^0) dissolve-se (oxida-se) facilmente a Mn^{+2} em soluções aquosas diluídas. Essa oxidação prossegue naturalmente com o manganês metálico pelo fato de não existir, na superfície do mesmo, uma camada protetora de óxidos, ao contrário dos outros metais anteriores a ele na primeira série de transição (Mahan, 1977). Portanto, o pH 2,3 da solução extratora é um facilitador da maior atividade química do Mn^{+2} em solução. Porém, a estrutura cristalina e o tamanho da partícula também influem na solubilização (Alcarde & Ponchio, 1979).

É pertinente comentar que as amostras se encontravam na forma de pó fino. Esse fato, aliado aos fatores citados anteriormente, podem ter contribuído para uma maior solubilização das fontes por meio desse extrator.

Observa-se que o Mn contido nos produtos fertilizantes foi sensível às variações do pH das soluções extratoras. Conforme Norvell (1991), o quelato DTPA-Mn é muito estável em pH 7,0. Por outro lado, as soluções com caráter mais ácido (tal como o AC-pH- 2,3 e o H₂SO₄ 10%) têm capacidade de abaixar o pH e solubilizar o Mn, o que não ocorre com o DTPA de reação alcalina (Abreu & Raij, 1996). Desse modo, a acidez das soluções extratoras prevaleceu na solubilização do Mn sobre a capacidade de quelação do DTPA.

Na Tabela 4 encontram-se as solubilidades do Mn nas diferentes fontes, em relação ao teor total encontrado. A água foi pouco eficiente para extrair Mn das fontes testadas, excluindo-se o sulfato de Mn (91,8%), pois extraiu, em média, cerca de 0,40% do Mn em relação ao total em HCl. Conforme Lopes (1999), a solubilidade em água é fator determinante da eficiência agrônômica no curto prazo, para aplicações localizadas em sulco e produtos na forma granulada. Conforme Fiskel & Mourkides (1955), o manganês do MnSO₄ foi mais disponível para plantas de tomate crescidas em solos da Flórida por causa da sua maior solubilidade em água em relação a MnO e MnO₂.

O AC_{agitação} e o AC_{ferveja} extraíram bem mais Mn, solubilizando, em média, 75% e 62%, respectivamente, do teor de Mn (valor excluindo o sulfato). Essa tendência de extração foi semelhante à encontrada por Vale & Alcarde (1999), em amostras de fertilizantes com micronutrientes, entre eles o Mn e por Alcarde & Vale (2003), para formulações de fertilizantes contendo micronutrientes.

Observa-se que, apesar dos extratores testados apresentarem diferença significativa quando a fonte utilizada foi o sulfato de Mn, as mesmas não foram tão intensas como se verifica quando da utilização das fontes não solúveis (Tabela 4). Inclusive, o DTPA, nas duas formas de extração, para a fonte sulfato, resultou em elevada solubilização, cerca de 98,4% em média, sendo a mesma baixíssima para as demais fontes. Vale & Alcarde (1999) também observaram

que o DTPA (para fontes contendo Mn solúvel) foi o extrator que mais solubilizou Mn.

Para a fonte contendo o MnO_2 Ind, o AC, nas duas formas de extração, foi menos efetivo na solubilização desse elemento em relação à extração total (agitação, 29,8% e fervura, 48,6%). Comportamento semelhante para essa fonte foi observado para CNA, porém, em proporções bem menores (agitação, 2,2% e fervura, 17,5%).

TABELA 4. Solubilidade de manganês nos extratores

Fontes	Água	AC	AC	CNA	CNA	H_2SO_4	DTPA	DTPA
		agitação	fervura	agitação	Fervura	10%	agitação	fervura
% em relação ao teor total								
F1	91,8 a	100,5a	101,0 a	88,8 a	94,8 a	97,8 b	97,6 a	99,2 a
F2	0,38 b	88,8 b	64,9 c	12,1 d	20,0 e	55,7 d	0,53 b	4,07 c
F3	0,04 b	75,2 d	72,9 b	14,6 c	27,9 d	64,2 c	1,23 b	4,93 c
F4	1,31 b	86,8 c	53,4 d	4,1 e	78,4 b	2,2 f	0,49 b	3,62 c
F5	0,07 b	29,8 e	48,6 e	2,2 f	17,5 f	3,8 e	0,69 b	3,64 c
F6	0,10 b	89,2 b	71,3 b	25,0 b	64,5 c	101,2 a	0,80 b	13,1 b

Médias seguidas das mesmas letras, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Scott & Knott a 5%

F1= sulfato de Mn monohidratado PA ; F2= bióxido de Mn PA + monóxido de Mn Ind.; F3= bióxido de Mn Ind. + monóxido de Mn Ind.; F4= bióxido de Mn PA; F5= bióxido de Mn Ind.; F6= monóxido de Mn Ind..

TT= teor total; AC= ácido cítrico 20 g L⁻¹; CNA= citrato neutro de amônio (1+9); H_2SO_4 10%= ácido sulfúrico PA a 10%; DTPA= ácido dietilenotriaminopentacético 0,005 mol L⁻¹.

O H_2SO_4 10%, em relação ao total, extraiu de forma considerável o Mn das fontes que continham o MnO, mesmo nas misturas e solubilizou pouco o Mn das fontes que continham somente o MnO_2 (PA- 2,2% e Ind.- 3,8%). O $CNA_{agitação}$ também mostrou esse comportamento, porém, solubilizando menores quantidades de Mn.

O DTPA, nas duas formas de extração, solubilizou muito pouco o Mn. tanto de formas contendo MnO_2 como MnO , exceto para o sulfato, o qual solubilizou cerca de 98,4% em relação ao total.

Mortvedt (2001) comenta que o MnO_2 já se encontra na forma tetravalente, ou seja, na forma não disponível. Desse modo, na presente pesquisa, os bióxidos utilizados na condução do experimento apresentariam uma menor disponibilidade às plantas. Porém, é pertinente comentar que, pelos difratogramas de raios-X das amostras, não foi detectada no MnO_2 PA e no MnO_2 Ind. a presença de formas cristalinas, tais como pirolusita, ransdelita, manganita, hausmanita, entre outras, as quais caracterizariam uma menor disponibilidade imediata às plantas. Este fato revela que, se existe o bióxido na amostra, este não se encontra na forma cristalina. Já nas amostras contendo MnO PA e MnO Ind., detectou-se a manganosita, inferindo-se que, nesse caso, as fontes contendo o monóxido seriam, a princípio, menos disponíveis às plantas que o bióxido, devido à cristalinidade do produto. A reduzida cristalinidade detectada pelos difratogramas de raios-X e a elevada superfície de contato das fontes de Mn pulverizadas, combinadas com a química do elemento em solução ácida parecem explicar essas discrepâncias.

A reação $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{+2} + 2H_2O$ ($E= 1,23$ volts), com potencial positivo, mostra, ao contrário do que parece, que, em meio ácido, é fácil converter o MnO_2 a Mn^{+2} , espécie bastante ativa em solução aquosa. Além do que, o MnO_2 , por decomposição térmica, pode produzir uma mistura de MnO e Mn_2O_3 (Mahan, 1977). Porém, são imprescindíveis experimentos com solos e plantas para conclusões dessa natureza.

A correlação entre o teor de Mn garantido pelos fabricantes e o teor total extraído é apresentada na Tabela 5. O coeficiente de correlação encontrado foi de 0,99 para TT_{HCl} e 0,98 para $TT_{\text{água-régia}}$, com significância de 1% e coeficientes angulares da reta próximos de 1, evidenciando, desse modo, que o teor garantido

está presente nos fertilizantes. Vale (1997), trabalhando com matérias-primas contendo esse elemento, encontrou valores próximos aos encontrados nesse trabalho ($r = 0,87^{**}$ e coeficiente angular da reta de 0,90). Já Alcarde & Vale (2003), trabalhando com formulações de fertilizantes contendo Mn, encontraram que o teor total foi cerca de duas vezes superior ao garantido.

Na Tabela 5 encontram-se também as comparações entre o TT_{HCl} nos fertilizantes e os teores solúveis extraídos pelos diferentes extratores. Diante dos resultados obtidos, percebe-se que todos os extratores solubilizaram menos Mn em relação ao TT presente. O $AC_{agitação}$ foi o extrator que tendeu a extrair mais, seguido do $AC_{fervura}$. O H_2SO_4 10%, o $CNA_{agitação}$, o $DTPA_{fervura}$, a água e o $DTPA_{agitação}$ tiveram, inclusive, correlação negativa com a extração total, evidenciando baixa extração pelos mesmos, conforme observado pelos seus coeficientes angulares (Tabela 5).

Alcarde & Vale (2003) também encontraram solubilização estatisticamente significativa para o AC e superior àquela encontrada neste trabalho. Porém, vale ressaltar que os mesmos trabalharam com formulações fertilizantes, as quais contêm pequenas quantidades das matérias-primas no mesmo volume de solução extratora, o que pode, conforme Alcarde & Vale (2003), aumentar a solubilidade. Mas, os resultados apresentados por Oliveira (2003) revelam que, de forma geral, pelas regressões estabelecidas entre 5 relações produto/extrator e os teores de Mn solúveis em AC, a relação 1:100, juntamente com a 1:250, foi significativa para a maioria das formulações contendo micronutrientes e micronutrientes isolados e se repetiu mais entre as fontes para esse extrator, justificando, desse modo, a utilização, na atual pesquisa, da relação 1:100 entre produto/extrator. Os resultados obtidos por Oliveira (2003) corroboram com os dados de literatura para extratores de fertilizantes contendo fósforo (Brasil, 1983), em que a relação 1:100 é a utilizada.

TABELA 5. Valores dos coeficientes angulares da reta e dos coeficientes de correlação obtidos entre os teores de manganês garantidos e os teores totais de manganês, e entre os teores totais extraídos pelo HCl concentrado e os teores solúveis nos diferentes extratores, nas amostras de fertilizantes contendo manganês

Extrator	Garantia x teor total		Manganês total HCl x solúvel	
	Coeficiente angular da reta	Coeficiente de correlação (r)	Coeficiente angular da reta	Coeficiente de correlação (r)
TT _{água régia}	0,9702	0,98**	-	-
TT _{HCl}	0,9528	0,99**	-	-
Água	-	-	-0,9815	-0,93**
AC _{agitação}	-	-	0,7913	0,57**
AC _{fervura}	-	-	0,2185	0,39 ^{ns}
CNA _{agitação}	-	-	-0,6922	-0,77**
CNA _{fervura}	-	-	0,0669	0,05 ^{ns}
H ₂ SO ₄ 10%	-	-	-0,0135	-0,01 ^{ns}
DTPA _{agitação}	-	-	-1,0457	-0,94**
DTPA _{fervura}	-	-	-0,9437	-0,90**

** , ns- significativo a 1% e não significativo, respectivamente.

3.3 Resposta da cultura do arroz à aplicação de manganês

3.3.1 Produção de matéria seca, em função das fontes e doses de Mn - 1º cultivo

A produção de matéria seca de parte aérea (folhas+colmos) por ocasião do perfilhamento (MSPA_{perfilh.}), parte aérea (folhas+colmos) na colheita (MSPA_{colheita}), panícula (MSPN), raiz (MSR) e total (MST) das plantas de arroz foi significativamente ($P < 0,00001$) influenciada pelas fontes e doses de Mn e pela interação desses fatores. Para MSPA_{perfilh.}, a significância para a interação fontes x doses foi de $P < 0,02430$ e para MSPN, observou-se efeito não

significativo para o fator fontes. A Tabela 2B do Anexo traz o resumo da análise de variância para as mesmas.

Com relação a $MSPA_{\text{perfilh.}}$, as fontes sulfato de Mn e o MnO_2 PA não apresentaram efeito significativo, com uma produção média de 16,21 e 14,95 g, respectivamente. Vale ressaltar que essas duas fontes forneceram menores produções de matéria seca nessa ocasião (Figura. 7a). Para o sulfato, possivelmente, o que pode ter ocorrido foi uma imobilização inicial. Borket (1991) comenta que a aplicação de qualquer composto mangânico altamente solúvel pode ser usado para aumentar a disponibilidade de Mn às plantas, contudo, comenta que o Mn^{+2} pode oxidar-se a Mn^{+4} e precipitar como óxido. Sais solúveis de Mn^{+2} adicionados ao solo via taxas de fertilização comuns (20 a 40 kg ha⁻¹) são rapidamente adsorvidos (Reisenauer, 1988) e, quando o pH do solo é maior que 6,0, cátions metálicos como o manganês têm reduzida sua disponibilidade para as plantas, como resultado da adsorção específica (McBride, 1982), ou oxidação a formas de baixa disponibilidade (Reisenauer, 1988). Já para o bióxido, sua baixa solubilidade em água, além de sua forma tetravalente não disponível (Mortvedt, 1991), pode ter contribuído para esses resultados. Interessante que, pelas análises de DRX, não foram detectadas formas cristalinas no bióxido, o que não significou maior disponibilidade inicial.

Desse modo, percebe-se que resultados obtidos somente pelo DRX, ou somente pelas análises dos teores de Mn pelos diferentes extratores, não devem ser focados de forma isolada, mas se tornam de grande importância quando analisados em conjunto com a planta e o solo. Para a fonte contendo o MnO Ind., devido à grande variabilidade dos dados, não foi possível prever comportamento (sem ajuste polinomial). A fonte contendo a mistura de MnO_2 +MnO Inds. promoveu maior crescimento das plantas de arroz no estágio de perfilhamento, chegando à produção máxima de 22 g. Já a mistura contendo o MnO_2 PA+MnO Ind. e o MnO_2 Ind. isolado apresentaram resposta quadrática

negativa, indicando haver pontos de máxima produção de 20,60 e 19,99 g com a aplicação de 12,58 e 11,80 mg dm⁻³ de Mn, respectivamente.

Para o sulfato de Mn, o qual promoveu uma das menores produções de matéria seca na primeira coleta, ou seja, por ocasião do perfilhamento, mostrou comportamento inverso no estágio da colheita, tendo produção de matéria seca superior às demais fontes, com resposta quadrática negativa e máxima produção de 56,12 g. Também apresentaram esse mesmo comportamento as fontes contendo a mistura MnO₂ PA+MnO Ind. e o MnO Ind., porém, inferiores ao sulfato, com máximas produções de 50,71 e 50,29 g com aplicações de 11,95 e 15,80 mg dm⁻³ de Mn. As demais fontes não apresentaram efeito significativo com o aumento das doses de Mn usadas (Figura 7b).

Uma vez que a aplicação de 11,88 g de Mn dm⁻³ proporcionou a maior produção de matéria seca para o sulfato, infere-se que seriam necessárias doses bem superiores das fontes contendo os óxidos e bióxidos. Esses resultados indicam ainda que, apesar dos óxidos serem capazes de suprir a planta com Mn, a dose para corrigir uma possível deficiência seria maior que aquela recomendada para o sulfato. Vale ressaltar que, no presente trabalho, os óxidos e bióxidos utilizados se apresentavam na forma de pó fino. Essas condições podem ter possibilitado maior reação do MnO próximo às raízes e, conseqüentemente, maior disponibilidade do manganês do fertilizante para as plantas.

Com relação a MSPN, nesse primeiro cultivo, esperava-se quantificar o peso de grãos juntamente com a panícula, o que não foi possível devido ao índice de grãos chochos de praticamente 100%, em decorrência das baixas temperaturas noturnas verificadas por ocasião do florescimento. Nesta fase, temperaturas abaixo de 20°C acarretam em significativo aumento de esterilidade de espiguetas, e temperaturas menores que 12°C durante 6 dias podem ocasionar 100% de esterilidade (Fageria, 1984), atribuída principalmente às baixas

temperaturas noturnas (Fornasieri Filho & Fornasieri, 1993). Desse modo, os valores de MSPN foram bem mais baixos, porém, significativos. Para o sulfato, $\text{MnO}_2 + \text{MnO}$ Inds., MnO_2 PA + MnO Ind. e MnO_2 PA, verificou-se aumento linear de produção de MSPN com o aumento das doses de Mn, salientando-se a superioridade do sulfato em relação às demais fontes citadas. Já o MnO_2 Ind. mostrou uma resposta quadrática negativa com produção máxima de 6,96 g e, por fim, a produção de MSPN aumentou exponencialmente com as doses de Mn aplicadas quando a fonte utilizada foi o MnO Ind. (Figura 7c).

Quanto à variável MSR, observa-se que o sulfato apresentou resposta linear com o aumento das doses de Mn, com tendência de superioridade em relação às demais fontes. A mistura contendo MnO_2 PA + MnO Ind. e o MnO_2 PA, de forma isolada, apresentaram efeito não significativo em função das doses de Mn, com produções médias de 20,89 e 15,36 g, respectivamente. Interessante que a fonte contendo o MnO_2 Ind tenha apresentado uma produção máxima próxima da dose de 12,20 mg dm^{-3} de Mn, decaindo substancialmente na maior dose de Mn utilizada (20 mg dm^{-3}). Observa-se também que o uso dessa fonte resultou em baixa produção de $\text{MSPA}_{\text{colônia}}$ em relação às demais fontes. Já com a fonte $\text{MnO}_2 + \text{MnO}$ Inds. houve tendência de diminuição na produção de MSR a partir da dose 3 mg dm^{-3} e com o MnO Ind. houve aumento exponencial, porém, superior apenas ao MnO_2 PA (Figura 8a). Independentemente do crescimento da parte aérea, Nable & Loneragam (1984) relataram que o Mn teve alguma função específica no crescimento da raiz de trevo subterrâneo. As possíveis funções para o Mn no crescimento de raízes são creditadas ao metabolismo da auxina, às interações entre a auxina e outros hormônios vegetais e às várias reações que levam à síntese de fenóis e lignina (Campbell & Nable, 1988).

De maneira geral, para MST, o sulfato, MnO_2 Ind. e MnO_2 PA + MnO Ind. apresentaram produções máximas de 109,41; 107,54 e 99,43 g com a

aplicação correspondente a 14,14; 11,8 e 12,58 mg dm⁻³ de Mn. Verificou-se que o MnO₂ PA seguiu a mesma tendência das variáveis anteriores, ou seja. menores produções foram obtidas com sua utilização, não havendo, inclusive, efeito significativo quando da utilização dessa fonte. Para o MnO Ind., novamente observou-se aumento exponencial e não foi encontrado ajuste polinomial adequado para a mistura contendo o MnO₂+MnO Inds. (Figura 8b). A maior produção de MST verificada para o sulfato é atribuída, ao menos em parte, à sua solubilidade em água, o que possibilitou maior difusão do Mn do fertilizante até as raízes.

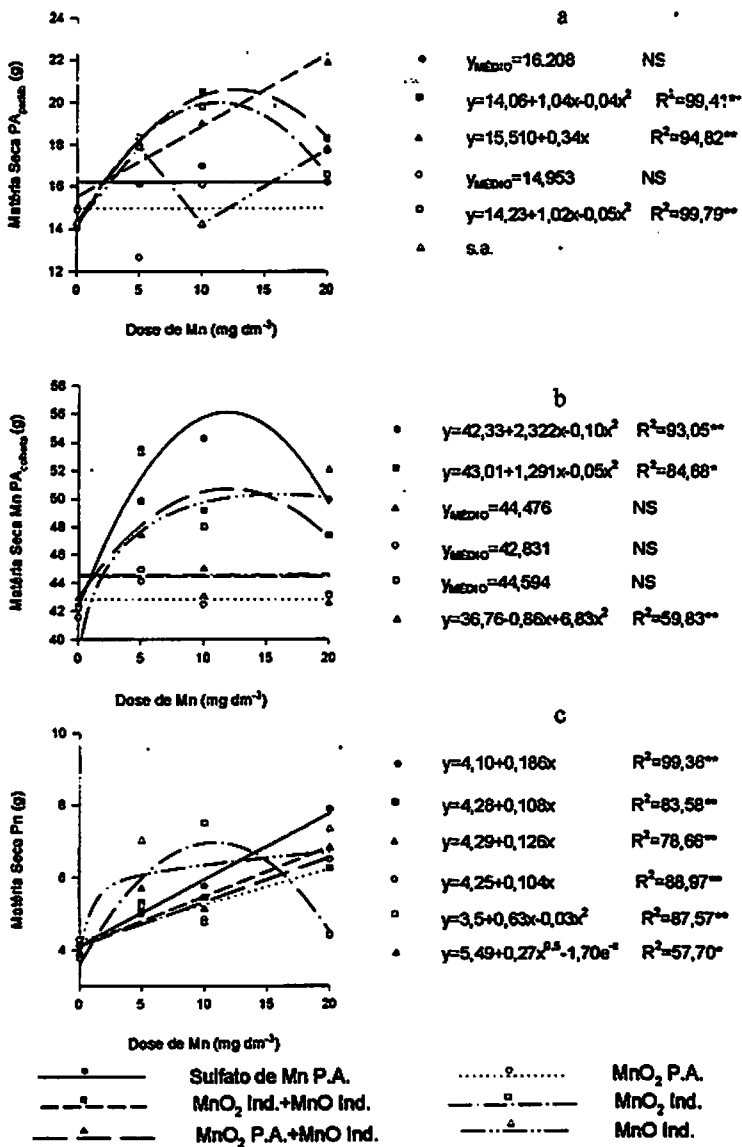
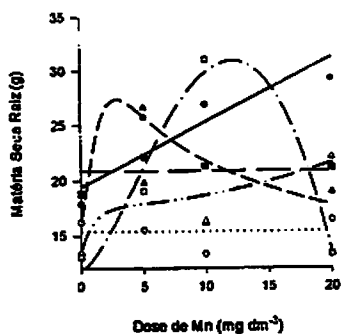
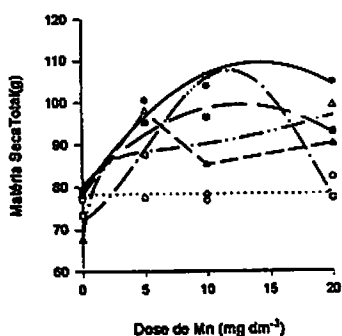


FIGURA 7. Produção de matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Matéria Seca PA_{perfilha}), por ocasião da colheita (b- Matéria Seca PA_{colheita}) e panicula (c- Matéria Seca Pn) de plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 1º cultivo.



a

- $y=20,573+0,50x$ $R^2=75,16^{**}$
- ◻ $y_{\text{MnO}}=20,889$ NS
- ▲ $y=110,02+0,01x^{2,5}+0,04e^{0,4x}$ $R^2=53,24^*$
- ◊ $y_{\text{MnO}}=15,357$ NS
- $y=11,84+1,12x^{1,5}-0,06x^{2,5}$ $R^2=96,34^{***}$
- △ $y=17,71+0,01x^2-4,21e^{-x}$ $R^2=78,17^*$



b

- $y=79,03+4,28x-0,15x^2$ $R^2=94,88^{***}$
- ◻ $y=80,32+3,04x-0,12x^2$ $R^2=92,80^{***}$
- ▲ s.a.
- ◊ $y_{\text{MnO}}=78,239$ NS
- $y=0,01-0,001x^{1,5}+0,0001x^2$ $R^2=99,59^{***}$
- △ $y=88,02+0,02x^2-20,47e^{-x}$ $R^2=66,93^{**}$

—•—	Sulfato de Mn P.A.◊.....	MnO ₂ P.A.
---◊---	MnO ₂ Ind.+MnO Ind.	---◦---	MnO ₂ Ind.
---▲---	MnO ₂ P.A.+MnO Ind.	---△---	MnO Ind.

FIGURA 8. Produção de matéria seca de raízes (a- Matéria Seca Raiz) e total (b- Matéria Seca Total) de plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 1º cultivo.

3.3.2 Teores de manganês na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Mn - 1º cultivo

Os teores de Mn na matéria seca de parte aérea por ocasião do perfilhamento (TPA_{perfilh}) e da colheita (TPA_{colheita}), na panicula (TPN), nas

raízes (TR) e total (TT) das plantas de arroz apresentaram resultados significativos para os efeitos das fontes, das doses e da interação entre esses dois fatores. Apenas TR não mostrou interação significativa entre fontes e doses (Tabela 3B do Anexo) e sim dos fatores isoladamente.

O sulfato proporcionou teores mais elevados de manganês na parte aérea das plantas de arroz por ocasião do perfilhamento, principalmente nas doses mais altas em relação às demais fontes testadas contendo óxidos e bióxidos. Nota-se que para a maioria das fontes, o aumento da dose de Mn foi acompanhado pelo aumento da concentração desse nutriente na parte aérea das plantas de arroz (Figura 9a), exceção feita para a mistura contendo MnO_2 PA+MnO Ind. e para o MnO_2 PA, as quais apresentaram resposta quadrática negativa. Resultados semelhantes com relação à superioridade do sulfato em relação a outras fontes foram observados por Carrol & Gammon Jr. (1967), avaliando a disponibilidade de manganês de vários fertilizantes, tais como o $MnSO_4$, MnO, MnO_2 e o $MnCO_3$ e por Abreu et al. (1996) utilizando o $MnSO_4$ e MnO, trabalhando com a cultura da soja.

Para o Mn, Fageria et al. (1995) citam, como intervalo de valores para os teores foliares em nível crítico, 20-30 $mg\ kg^{-1}$ e, em nível adequado, 30-600 $mg\ kg^{-1}$ na época do perfilhamento. Malavolta et al. (1997), nessa mesma época, propõem uma faixa adequada bem menos ampla, 100-150 $mg\ kg^{-1}$. Diante desses valores, pode-se dizer que quando não se aplicou Mn a este solo, os teores na parte aérea das plantas de arroz se apresentavam abaixo do nível adequado (Figura 9a). De acordo com esses últimos autores, os teores a partir da dose 5 $mg\ dm^{-3}$ para as fontes sulfato, MnO_2 PA+MnO Ind. e MnO_2 +MnO Inds. estão acima do adequado e, para as demais fontes, inclusive nessa dose, os teores estão acima da faixa adequada. Porém, para Fageria et al. (1995), as plantas se encontravam, mesmo nas doses mais elevadas, dentro do intervalo adequado, ficando somente o sulfato na dose 20 $mg\ dm^{-3}$ bem próximo do limite superior

ao do adequado. Nessa ocasião, as plantas não atingiram níveis tidos como tóxicos para as plantas de arroz ($>1000 \text{ mg kg}^{-1}$). Pereira et al. (2001) também não encontraram teores de Mn considerados tóxicos nesse estágio de desenvolvimento para a cultivar Canastra, embora os teores obtidos de Mn foliar tenham sido menores. Esses autores também constataram que, entre as cultivares testadas, a “Canastra” foi a mais sensível e mais responsiva à aplicação desse nutriente. Tanaka & Yoshida (1970) e Bertoni et al. (1999) também não verificaram sintomas de toxidez e nem mesmo menor desenvolvimento de plantas de arroz, mesmo com teores foliares de Mn muito acima dos tidos como tóxicos. Vale ressaltar que, conforme Lucas & Knezek (1972), o arroz é uma cultura que responde de forma moderada à aplicação de Mn e, conforme Fageria et al. (1995), o Mn é o segundo micronutriente mais extraído e acumulado por plantas de arroz.

Graham (1988) discute as diferenças varietais em relação à tolerância ao Mn, por meio de mecanismos de cinética de absorção e translocação do mesmo dentro da planta. De modo geral, o Mn absorvido pelas raízes pode chegar ao topo da planta, não diretamente, mas através de etapas. As diferenças dos genótipos podem se manifestar de acordo com a variação no volume de Mn acumulado no tecido e na capacidade da planta em liberar esse elemento dentro do vegetal. Komatuda et al. (1993) relatam que a maior tolerância de cultivares de soja ao excesso de Mn foi associada à capacidade de tolerar altos níveis internos de Mn e não a um possível mecanismo de exclusão desenvolvido pela planta. Esses resultados mostram que não existe uma avaliação precisa do nível crítico de toxicidade e que a concentração de Mn deverá ser usada como diagnóstico da toxicidade com algumas restrições. Também, a faixa ótima de Mn parece ser bem mais estreita do que a considerada adequada por Fageria et al. (1995), $30\text{-}600 \text{ mg kg}^{-1}$. Esse fato, aliado a argumentações de Clarkson (1988) de que a absorção de manganês não é exatamente controlada e que é bem

provável que exista nas células mais Mn do que aquela utilizada na bioquímica. já que suas exigências quantitativas são pequenas, reforça a suspeita da existência de uma faixa ótima bem menor do que o nível adequado, conforme apontado por Fageria et al. (1995), de 30-600 mg kg⁻¹.

Os teores de Mn na parte aérea (folha + colmos) por ocasião da colheita aumentaram com as doses de Mn adicionadas, em interação significativa ($P < 0,04$) com as fontes utilizadas; apenas as fontes contendo o MnO₂ tanto PA quanto Ind. não apresentaram resposta significativa, com teores médios de 150,84 e 135,42 mg kg⁻¹, respectivamente. Interessante que, para essas duas fontes, não foram detectados na DRX fases cristalinas, estando os dois em formas amorfas. Porém, mesmo assim, os teores refletidos na parte aérea revelam a menor disponibilidade do Mn presente nessas fontes (Figura 9b).

Os teores de Mn na matéria seca de panícula atingiram um máximo de 478,7 mg kg⁻¹ na dose 13,40 mg dm⁻³ de Mn, decaindo a partir dessa quando a fonte utilizada foi o MnO Ind. isolado. As demais fontes, nas doses acima da supracitada, disponibilizaram menos Mn, tendo a mistura contendo o MnO₂ Ind.+MnO Ind., na dose 20 mg dm⁻³, proporcionado teores cerca de 469 mg kg⁻¹ de Mn. As demais fontes apresentaram aumentos com o incremento do Mn, porém, inferiores à anteriormente citada. As fontes contendo o MnO₂ PA e o Ind. isolados foram novamente as que disponibilizaram menos Mn para as plantas de arroz (Figura 9c).

Observa-se que, com relação aos teores nas raízes nesse 1^o cultivo, estes não apresentaram interação significativa para os fatores fontes e doses, mas os mesmos, de forma isolada mostram diferenças significativas ($P < 0,02$; $P < 0,00001$), respectivamente. Foram observados, pelos teores na parte aérea, por ocasião do perfilhamento e colheita, alta taxa de absorção e translocação de Mn pelas plantas de arroz, pois os teores encontrados nas raízes foram bem inferiores aos da parte aérea. Os teores de Mn nas raízes aumentaram de forma

linear até a última dose do elemento adicionado (Figura 10a). As fontes contendo o sulfato de Mn, a mistura MnO_2 Ind.+ MnO Ind. e o MnO Ind. apresentaram teores superiores aos das demais e não diferiram estatisticamente entre si (Figura 10b).

Rosolem et al. (1992) encontraram teores significativos de Mn nas raízes de soja, mas os níveis atingidos não foram suficientes para afetar de modo significativo a produção de matéria seca de parte aérea. Porém, conforme os autores, nesse caso, a raiz parece ter agido como órgão acumulador de Mn, evitando, por algum mecanismo, sua translocação para a parte aérea, onde a toxidez poderia se manifestar. Entretanto, também para a soja, Brown & Jones (1977) relatam que o sistema radicular pouco influencia na resposta dessa cultura à disponibilidade de Mn. Comportamento similar parece ter ocorrido para as plantas de arroz.

Os teores de Mn na matéria seca total seguiram tendência semelhante às citadas anteriormente, com as fontes MnO_2 PA e Ind. promovendo as menores concentrações do elemento. O MnO Ind. e o sulfato propiciaram os maiores teores de Mn, tendo o primeiro apresentado uma resposta quadrática negativa e o segundo resposta linear ao incremento das doses de Mn. Conforme Volkweiss (1991), o sulfato e o MnO são fontes igualmente eficientes no fornecimento de Mn às plantas, seguramente quando o segundo estiver em forma de pó, devido à sua baixa solubilidade em água.

Os resultados indicam que, apesar de todas as fontes suprirem as plantas de arroz com Mn, as doses recomendadas para as fontes contendo o MnO_2 serão superiores às recomendadas para o sulfato e MnO , uma vez que os bióxidos já estão em formas mais oxidadas que, por sua vez, são de mais baixa disponibilidade (McBride, 1982).

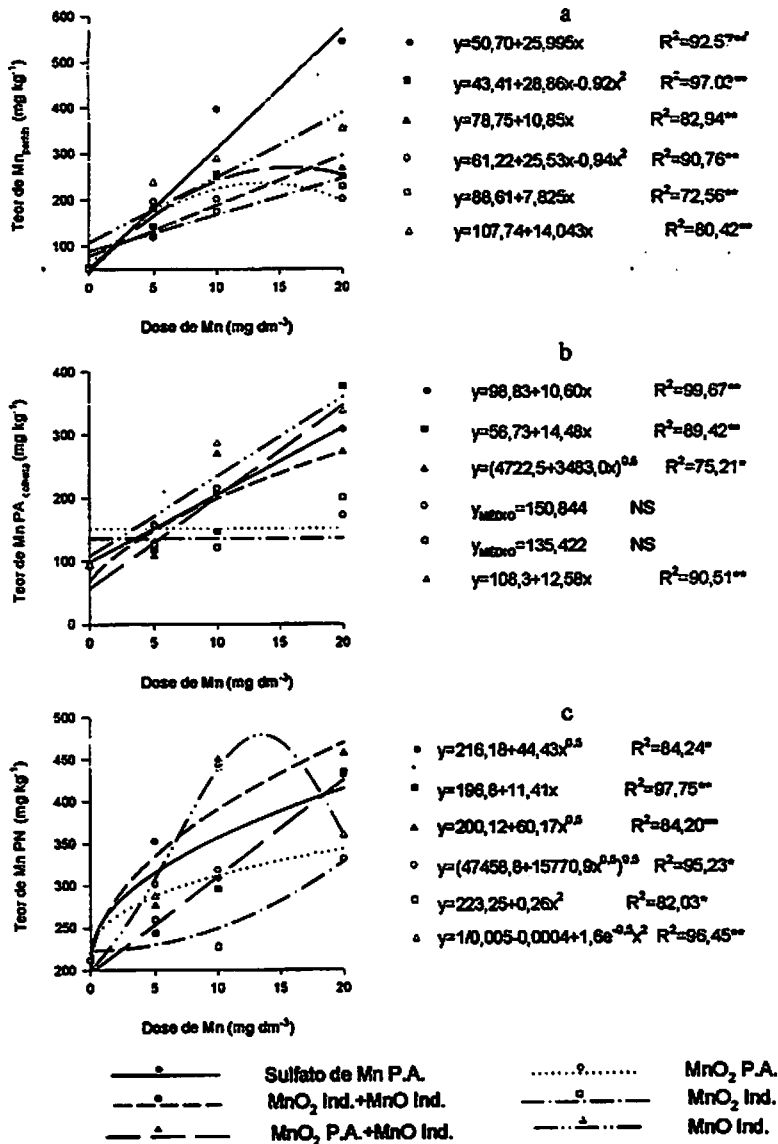
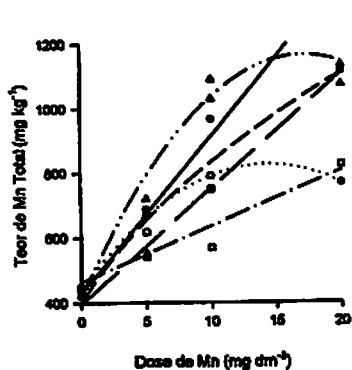
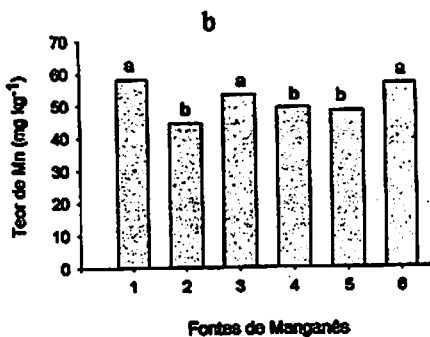
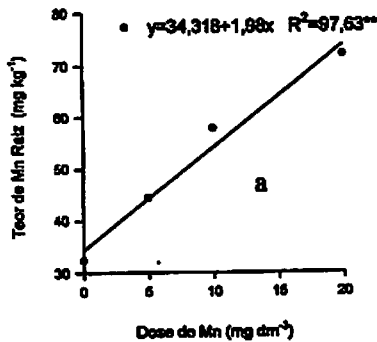


FIGURA 9. Teores de manganês na matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Teor Mn PA_{perfilh.}), por ocasião da colheita (b- Teor Mn PA_{colheita}) e de panícula (c- Teor Mn PN) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 1º cultivo.



c

- $y=428,58+48,58x$ $R^2=99,00\%$
- $y=397,45+35,52x$ $R^2=99,32\%$
- ▲ $y=(159840,4+53627,07x)^{0,65}$ $R^2=84,13\%$
- $y=443,84+53,46x-1,87x^2$ $R^2=99,99\%$
- $y=465,56+17,09x$ $R^2=87,29\%$
- ▲ $y=417,72+87,56x-2,57x^2$ $R^2=97,22\%$

—•—	Sulfato de Mn P.A. (1)◦.....	MnO ₂ P.A. (4)
---◦---	MnO ₂ ind.+MnO ind. (2)	---◦---	MnO ₂ ind. (3)
---▲---	MnO ₂ P.A.+MnO ind. (3)	---▲---	MnO ind. (6)

FIGURA 10. Teores de manganês na matéria seca de raízes em função das fontes (a) e em função das doses de Mn (b) e teores de manganês na matéria seca total (c) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 1^o cultivo.

3.3.3 Acúmulo de manganês na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Mn - 1º cultivo

Semelhaante ao que ocorreu para as variáveis anteriores, observou-se que os fatores fontes e doses influenciaram no acúmulo de Mn na matéria seca das plantas de arroz, bem como a interação dos mesmos ($P < 0,00001$) (Tabela 4B do Anexo).

Por ocasião do perfilhamento, o acúmulo de Mn na parte aérea das plantas aumentou com o incremento das doses do elemento, com exceção da fonte contendo a mistura MnO_2 PA+MnO Ind., que respondeu de forma quadrática negativa. Menores acúmulos foram proporcionados pelas fontes contendo o bióxido de forma isolada, tanto PA quanto o Ind. (Figura 11a).

Por ocasião da colheita, as fontes MnO Ind., sulfato e o MnO_2 PA+MnO Ind. aumentaram linearmente com o aumento das doses de Mn. Não houve ajuste polinomial adequado para a fonte contendo o MnO_2 Ind.+MnO Ind.. Novamente, menores acúmulos foram proporcionados pelas fontes contendo o MnO_2 PA e MnO_2 Ind., não havendo, entretanto, efeito significativo em relação às doses utilizadas com acúmulos médios de 6466 e 5999 μg vaso⁻¹ (Figura 11b).

Os acúmulos encontrados na panicula (Figura 11c) e nas raízes (Figura 12a) acompanharam a tendência dos acumulados na parte aérea, porém, com valores bem inferiores.

Os acúmulos mais altos verificados na parte aérea (folha+colmos), em relação aos encontrados na panicula, podem ser explicados pela baixa translocação de Mn para os grãos, ficando o mesmo mais na parte vegetativa (Malavolta, 1980). O autor ainda comenta que cerca de 75% do Mn são encontrados na parte aérea, 13% nos grãos e 12% na casca.

Por fim, para o acúmulo total nas plantas de arroz, todas as fontes proporcionaram aumentos lineares com o incremento das doses de Mn (Figura

12b). Novamente, o MnO_2 PA e o Ind. foram as fontes que promoveram menores acúmulos do elemento. Interessante que, mesmo não apresentando no DRX fases cristalinas, a valência (o estado de oxidação) do composto foi mais importante que a cristalinidade do mesmo. O MnO Ind. e o sulfato apresentaram comportamento muito semelhante, sendo superiores aos demais. As fontes sulfato e o MnO Ind. são reconhecidas como fertilizantes contendo micronutrientes pela legislação. Como todas as fontes utilizadas forneceram Mn às plantas, e de forma diferenciada, pode-se inferir que foram utilizados materiais reconhecidos como fertilizante para a fabricação das mesmas.

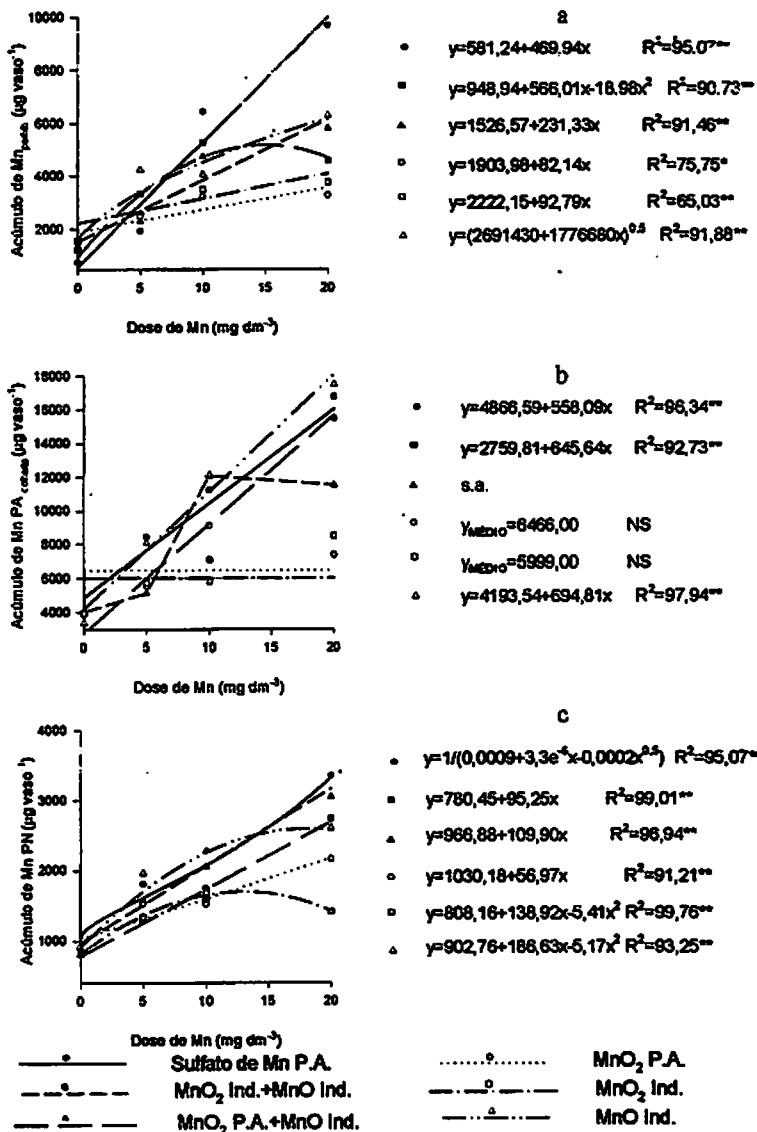
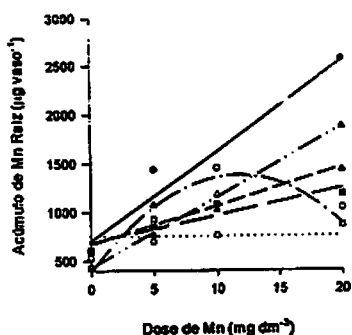
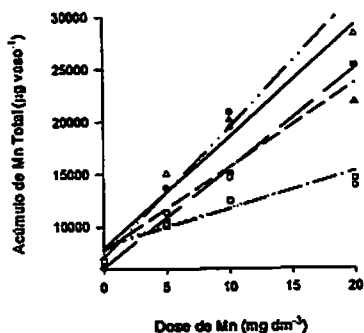


FIGURA 11. Acúmulo de manganês na matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Acúmulo $Cu_{\text{perfilh.}}$), por ocasião da colheita (b- Acúmulo Cu_{colheita}) e de panícula (c- Acúmulo Mn PN) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 1º cultivo.



a

- $y=699,60+92,19x$ $R^2=93,65^{***}$
- $y=685,43+28,00x$ $R^2=87,4^{**}$
- ▲ $y=667,30+39,68x$ $R^2=83,87^{**}$
- $y_{\text{Medio}}=752,22$ NS
- $y=374,32+171,74x-7,33x^2$ $R^2=84,77^{**}$
- ◊ $y=427,63+72,48x$ $R^2=99,89^{***}$



b

- $y=7077,96+1238,13x$ $R^2=98,88^{***}$
- $y=8123,67+941,73x$ $R^2=99,67^{***}$
- ▲ $y=7725,52+793,08x$ $R^2=83,72^{**}$
- $y=8350,13+345,10x$ $R^2=88,07^{**}$
- $y=8159,36+354,56x$ $R^2=85,05^{**}$
- ▲ $y=7948,62+1059,48x$ $R^2=96,84^{***}$

—○—	Sulfato de Mn P.A.○.....	MnO ₂ P.A.
---□---	MnO ₂ Ind.+MnO Ind.	---○---	MnO ₂ Ind.
---▲---	MnO ₂ P.A.+MnO Ind.	---△---	MnO Ind.

FIGURA 12. Acúmulo de manganês na matéria seca de raízes (a- Acúmulo Mn Raiz) e total (b- Acúmulo Mn Total) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 1º cultivo.

3.3.4 Teores de manganês residual no solo, em função das fontes e doses de Mn - 1º cultivo

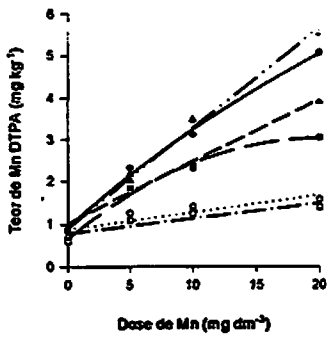
As fontes e as doses de Mn influenciaram significativamente a quantidade de Mn recuperado pelos extratores Mehlich-1 e DTPA, havendo interação entre os fatores ($P < 0,00001$) (Tabela 5B do Anexo).

Os resultados mostraram que o aumento nas doses de Mn aplicadas ao solo foi acompanhado pela sua maior extração pelos extratores, salvo para as fontes sulfato de Mn e MnO_2 PA+MnO Ind., em DTPA (Figura 13a) e MnO_2 Ind.+MnO Ind., pelo método Mehlich-1 (Figura 13b), em que a resposta foi quadrática negativa. Nota-se que o DTPA extraiu mais Mn nas parcelas que continham o sulfato e o MnO Ind. e bem menos nas que continham o bióxido isoladamente (MnO_2 PA e MnO_2 Ind.), cujos teores refletiram na parte aérea e raízes das plantas. Apesar do Mehlich-1 também diferenciar o Mn vindo das diferentes fontes, essas diferenças foram bem menos acentuadas. Além disso, o teor no solo extraído pelo DTPA foi menor do que o extraído pelo Mehlich-1.

Reisenauer (1988) comenta que, de modo geral, a aplicabilidade do Mehlich-1 é mais restrita a solos ácidos com baixo poder tampão, e que, em solos com elevado poder tampão, há uma certa exaustão do extrator, que não consegue retirar níveis significativamente maiores que o DTPA, implicando que, quanto maior a capacidade tampão do solo, maior o desgaste do extrator e, conseqüentemente, menor a extração. O DTPA é tamponado a um pH mais elevado, e esta natureza alcalina não limita sua eficácia em solos ácidos e evita a extração excessiva de elementos como o ferro e o manganês em solos calcários, tanto pela presença do pH tamponado como pela presença de Ca^{+2} solúvel, que impedem a dissolução excessiva de $CaCO_3$, evitando a liberação destes elementos não disponíveis oclusos na fase sólida do solo (Norvell & Lindsay,

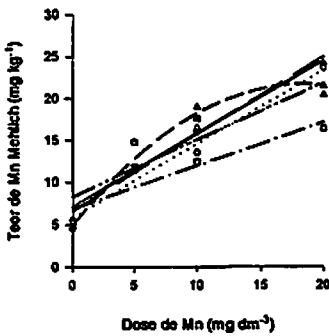
1972). Em vista do exposto, os dados obtidos nesse trabalho são coerentes com as maiores extrações obtidas pelo Mehlich-1 no solo utilizado.

Para a Comissão... (1999), de 3 a 5 mg dm⁻³ de Mn (Mehlich-1) e 0 a 1,2 mg dm⁻³ de Mn (DTPA) constituem as faixas correspondentes a baixos teores de Mn no solo. Os teores de Mn (Mehlich-1) da testemunha se encontravam próximos ao limite inferior dessa faixa crítica, em média, 5,17 mg dm⁻³ (Figura 13b). Portanto, a resposta das plantas de arroz a esse nutriente foi devido ao seu baixo teor no solo, o mesmo ocorrendo para os teores em DTPA, em média, 0,72 mg dm⁻³, faixa de Mn considerada baixa quando esse extrator é utilizado. Ao mesmo tempo, os teores de Mn na parte aérea das plantas de arroz no tratamento sem aplicação de Mn foram sempre menores, refletindo a sua deficiência no solo.



a

- $y=0,94+0,6x-0,003x^2$ $R^2=99,42^{**}$
- $y=0,65+0,24x-0,006x^2$ $R^2=98,94^{**}$
- ▲ $y=1,018+0,15x$ $R^2=97,84^{**}$
- $y=0,874+0,04x$ $R^2=77,66^{**}$
- ◐ $y=0,779+0,04x$ $R^2=80,19^{**}$
- △ $y=0,901+0,24x$ $R^2=99,28^{**}$



b

- $y=7,09+0,872x$ $R^2=89,82^{**}$
- $y=6,62+0,918x$ $R^2=96,61^{**}$
- ▲ $y=4,95+1,82x-0,05x^2$ $R^2=98,87^{**}$
- ◐ $y=5,83+0,876x$ $R^2=98,48^{**}$
- ◑ $y=6,85+0,514x$ $R^2=87,11^{**}$
- ◒ $y=8,30+0,679x$ $R^2=82,00^{**}$

—•—	Sulfato de Mn P.A.◐.....	MnO ₂ P.A.
---◐---	MnO ₂ Ind.+MnO Ind.	---◑---	MnO ₂ Ind.
---▲---	MnO ₂ P.A.+MnO Ind.	---△---	MnO Ind.

FIGURA 13. Teores de manganês residual no solo (a- Teor Mn DTPA) e (b- Teor Mn Mehlich-1), em função de fontes e doses de manganês-1º cultivo.

3.3.5 Produção de matéria seca, em função das fontes e doses de Mn - 2º cultivo

Como ocorrido para o primeiro cultivo, nesse segundo cultivo, observou-se efeito altamente significativo para as fontes e doses de Mn sobre a produção de matéria seca das plantas de arroz, bem como interação entre os mesmos. No caso de MSPA_{perfilh.} não houve efeito significativo ($P > 0,05$) das fontes utilizadas (Tabela 6B do Anexo).

Apesar da expectativa de pequenos efeitos residuais das fontes contendo Mn, em função da rápida reversão de sais de Mn para formas menos disponíveis (Reuter et al., 1988) e de sua grande exportação pela colheita (Malavolta et al., 1997), um dos primeiros resultados a ser destacado é que todas as fontes proporcionaram efeitos residuais.

Por ocasião do perfilhamento, todas as fontes contendo Mn apresentaram resposta quadrática negativa. A fonte contendo a mistura MnO₂ PA+MnO Ind. mostrou produção de matéria seca máxima superior às demais, tendo atingido 21,63 g na dose de 15,63 mg dm⁻³. As produções foram bem próximas às do 1º cultivo, exceto para o MnO₂ PA e para o sulfato, as quais foram superiores às encontradas no 1º cultivo (Figura 14a).

Percebe-se que mesmo as fontes contendo o bióxido apresentaram maior solubilidade e maior disponibilidade às plantas nesse 2º cultivo. Talvez, a condição de experimento em casa de vegetação, com vasos contendo solo, mais compactado e com menor aeração (com conseqüente aumento do contato na interface solo-raiz) e o controle da umidade do solo, tenham favorecido a formação de manganês livre (Mn⁺²), uma vez que as condições de drenagem têm papel importante na disponibilidade do nutriente. Além disso, a distribuição do sistema radicular (volume e profundidade) é de grande importância na absorção do Mn (Marschner, 1988), pois, nos vasos, a distribuição é bastante uniforme,

com maior aproveitamento do elemento pelas raízes. Pode-se inferir que no campo, em solos mais arenosos, com baixa CTC e altos índices pluviométricos, a disponibilidade que foi mais alta em casa de vegetação, poderá ser bem menor.

Comportamento semelhante das fontes de Mn com relação às doses de aplicação foi observado por ocasião da colheita. Somente o sulfato apresentou comportamento diferenciado, ocorrendo, a partir da dose de 5 mg dm^{-3} , redução na produção de matéria seca (folha+colmos). Os valores encontrados para essa variável foram próximos aos do 1º cultivo. Observou-se que a fonte contendo o MnO_2 PA+MnO Ind., que no 1º cultivo apresentou produção inferior apenas àquela do sulfato, no 2º cultivo apresentou produção de matéria seca máxima inferior a todas as fontes testadas (Figura 14b).

Como houve produção de grãos nesse segundo cultivo, a matéria seca produzida foi bem maior que a produzida no primeiro. Produções máximas de matéria seca de panícula (casca+grãos) de 63, 56, 62, 56 e 56 g foram obtidas com as doses de 10,5; 12,18; 13,75; 14,6 e 14,6 mg dm^{-3} , respectivamente, com as fontes sulfato, MnO_2 PA+MnO Ind., MnO_2 PA, MnO_2 Ind. e MnO_2 Ind.+MnO Ind.. A fonte monóxido Ind. isolado foi aquela que proporcionou menor produção de matéria seca de panícula (casca+grãos) (Figura 14c).

Como observado neste trabalho, Abreu et al. (1996) também encontraram superioridade do sulfato em relação à fonte contendo MnO em um trabalho realizado com soja (2º cultivo). Carrol & Gammon Jr. (1967), avaliando a disponibilidade de Mn de várias fontes, entre as quais estavam o sulfato, MnO, MnO_2 e MnCO_3 , não encontraram efeitos das mesmas sobre a produção de trevo e gramínea forrageira, apesar da absorção de Mn pelas duas culturas ter sido maior com a aplicação de 33 kg ha^{-1} de Mn como sulfato no primeiro cultivo. Também Gettier et al. (1984), utilizando as doses 10, 20, 30 ou 60 kg ha^{-1} de Mn como sulfato, aplicado a lanço, observaram que a maior produção da soja devido ao efeito residual de Mn ocorreu na dose de 60 kg ha^{-1} de Mn, porém, o efeito

residual da adubação foi insuficiente para corrigir a deficiência desse elemento no segundo ano. Conforme Galvão & Mesquita Filho (1981), a aplicação de 6 kg ha⁻¹ de sulfato de Mn para a cultura do arroz, em solos sob vegetação de cerrado, proporcionou maior teor de Mn na parte aérea da cultura subsequente (milho), indicando efeito residual da adubação.

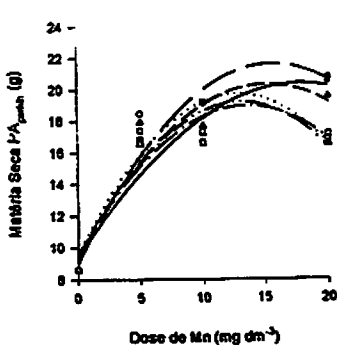
Mascagni & Cox (1988) conseguiram produções máximas até dois anos após para a cultura da soja, com a aplicação de 30 kg de Mn ha⁻¹, na forma de sulfato e oxissulfato de Mn aplicadas a lanço. Porém, reforçam a idéia de que, para que a aplicação a lanço seja tão eficiente quanto a de sulco, doses mais elevadas do fertilizante devem ser utilizadas, pois, na aplicação a lanço, como um maior volume de solo é atingido pelo adubo, possibilita maior reação. Isso faz com que o Mn do fertilizante sofra rápida oxidação, formando óxidos e hidróxidos insolúveis, de baixa disponibilidade às plantas.

Martens & Westermann (1991) reforçam que, quando aplicadas a lanço, o efeito residual de fontes de Mn apresenta-se pequeno, mesmo quando são adicionadas altas doses na forma de MnSO₄. Conforme Lopes (1999), esses resultados suportam a recomendação de utilizar adubações contendo esse micronutriente no sulco de plantio.

Produções semelhantes ao do 1º cultivo de MSR foram observadas nesse 2º cultivo. O MnO₂ Ind., que apresentou produção máxima de raízes no 1º cultivo, apresentou a menor produção no 2º cultivo, não havendo, inclusive, efeito significativo das doses de Mn, com produção média de 20,13 g. Outra observação a fazer é a respeito da outra fonte de bióxido (PA) isolada, que apresentou comportamento inverso ao do 1º cultivo, tendo resposta quadrática negativa nesse 2º cultivo, com máximo superior às demais fontes (Figura 15a). Como verificado pelos DRX, não foram observadas formas cristalinas nessas fontes contendo o bióxido, havendo, nesse cultivo, certa liberação do Mn para as plantas cultivadas.

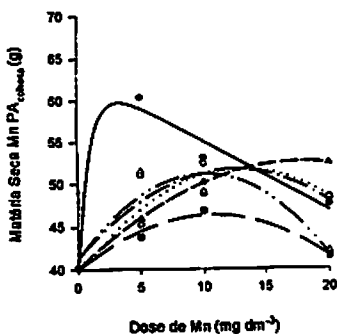
As raízes liberam para o ambiente uma quantidade apreciável de materiais orgânicos e inorgânicos. Os exsudatos orgânicos das raízes, bem como os subprodutos de microorganismos, formam complexos orgânicos que facilitam o transporte e a absorção de nutrientes. A exsudação de compostos orgânicos, como aminoácidos, açúcares e ácidos orgânicos, afeta a flora microbiana que utiliza esses exsudatos, a qual tem importante papel no estado de oxidação do Mn no solo (Bataglia, 1988). Segundo esse autor, em certas condições, a atividade microbiana promove a oxidação do Mn^{+2} a Mn^{+4} , acentuando a deficiência em solos de reação próxima da neutralidade ou alcalinos. Por outro lado, Marschner (1988) comenta que a exsudação de compostos orgânicos pelas raízes, como o ácido málico e sua oxidação, pode aumentar a solubilidade de Mn pela redução do MnO_2 e posterior complexação com o Mn^{+2} formado.

De maneira geral, a tendência da produção de MST foi semelhante para todas as fontes, havendo ligeira queda com a maior dose utilizada (20 mg dm^{-3}). O sulfato, como mostrado para as variáveis anteriores, proporcionou maiores produções totais. O MnO Ind., que apresentou produção máxima no 1º cultivo bem próxima a do sulfato, no 2º cultivo, foi bem inferior àquela proporcionada pelo sulfato (Figura 15b).



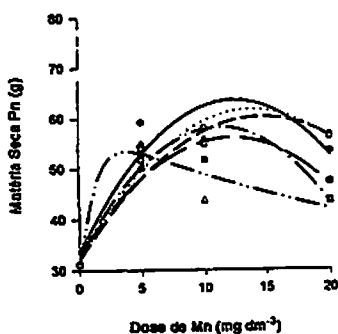
a

- $y=9,39+1,22x-0,03x^2$ $R^2=90,46^{**}$
- $y=9,03+1,61x-0,05x^2$ $R^2=97,77^{**}$
- ▲ $y=9,53+1,42x-0,05x^2$ $R^2=86,16^{**}$
- $y=9,57+1,58x-0,06x^2$ $R^2=82,08^{**}$
- ◻ $y=9,47+1,40x-0,05x^2$ $R^2=83,86^{**}$
- △ $y=9,03+1,55x-0,06x^2$ $R^2=94,83^{**}$



b

- $y=63,29-0,82x-23,13e^{-x}$ $R^2=97,24^{**}$
- $y=39,89+1,211x-0,06x^2$ $R^2=96,74^{**}$
- ▲ $y=40,10-1,40x+0,04x^2$ $R^2=99,97^*$
- $y=39,47-1,88x+0,70x^2$ $R^2=92,99^{**}$
- ◻ $y=41,35-1,67x+0,07x^2$ $R^2=75,02^{**}$
- △ $y=41,22-1,88x+0,10x^2$ $R^2=84,39^{**}$



c

- $y=33,5+4,85x-0,20x^2$ $R^2=86,73^{**}$
- $y=33,0+3,79x-0,16x^2$ $R^2=86,58^{**}$
- ▲ $y=32,0+3,87x-0,13x^2$ $R^2=98,10^{**}$
- $y=31,9+4,31x-0,16x^2$ $R^2=98,42^{**}$
- ◻ $y=32,8+4,52x-0,20x^2$ $R^2=83,04^{**}$
- △ $y=0,02+0,0003x+0,02e^{-x}$ $R^2=88,46^*$

—•—	Sulfato de Mn P.A.○.....	MnO ₂ P.A.
—▪—	MnO ₂ Ind.+MnO Ind.	—○—	MnO ₂ Ind.
—▲—	MnO ₂ P.A.+MnO Ind.	—△—	MnO Ind.

FIGURA 14. Produção de matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Matéria Seca PA_{perfilh}), por ocasião da colheita (b- Matéria Seca PA_{colheita}) e panicula (c- Matéria Seca PN) de plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 2^o cultivo.

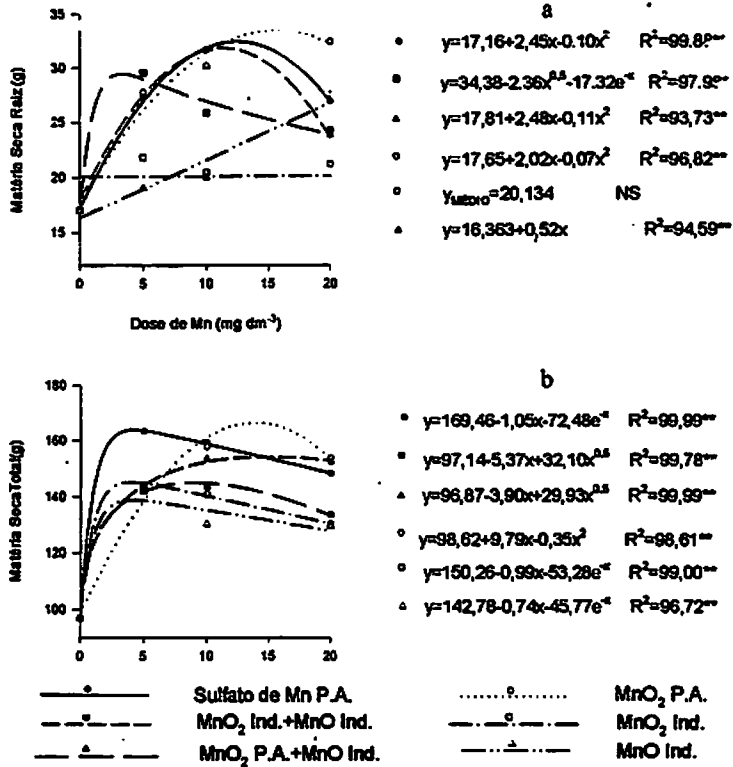


FIGURA 15. Produção de matéria seca de raízes (a- Matéria Seca Raiz) e total (b- Matéria Seca Total) de plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 2º cultivo.

3.3.6 Teores de manganês na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Mn - 2º cultivo

Também para esse 2º cultivo, os teores de Mn na matéria seca de parte aérea no perfilhamento e na colheita, na panícula, nas raízes e total das plantas de arroz, apresentaram resultados significativos para os efeitos das fontes, das doses e da interação entre esses dois fatores (Tabela 7B do Anexo).

Para os teores de Mn por ocasião do perfilhamento, notou-se que todas as fontes apresentaram efeitos residuais e não houve redução nas concentrações de Mn na parte aérea, quando comparadas com aquelas observadas no 1º cultivo. Todas as fontes proporcionaram aumentos lineares com o incremento das doses de Mn, com superioridade revelada para o MnO Ind, seguido do sulfato de Mn (Figura 16a). Vale ressaltar que o MnO Ind. estava na forma de pó fino, com conseqüente maior disponibilização do Mn às plantas. É pertinente também comentar que, como pode ser visto na Figura 14a, esses maiores teores de Mn não proporcionaram as maiores produções de matéria seca de parte aérea nessa ocasião. Já Abreu et al. (1996), em cultivos subseqüentes com a cultura da soja, encontraram que maiores incrementos no teor de Mn-planta foram proporcionados pela aplicação do sulfato de manganês em relação ao MnO.

Com relação aos teores adequados de Mn por ocasião do perfilhamento, todas as fontes, a partir da dose de 5 mg dm^{-3} , proporcionaram teores acima da faixa considerada adequada por Malavolta et al. (1997), qual seja, 100-150 mg kg^{-1} . Com base na faixa proposta por Fageria et al. (1995), de 30 a 600 mg kg^{-1} , o MnO Ind. forneceu, a partir da dose 10 mg dm^{-3} , teores acima do adequado e para o sulfato, as misturas contendo o $\text{MnO}_2 \text{ PA} + \text{MnO Ind.}$ e o $\text{MnO}_2 \text{ Ind.} + \text{MnO Ind.}$, na maior dose aplicada, os teores estavam acima daqueles tidos como adequados, mas não atingiram níveis tóxicos para as plantas de arroz ($>1000 \text{ mg kg}^{-1}$).

Tendência semelhante à do 1º cultivo foi verificada para os teores na matéria seca de parte aérea por ocasião da colheita, com as fontes apresentando resposta linear positiva ao incremento das doses de Mn. Ao contrário do primeiro cultivo, nesse 2º, houve maior solubilização das fontes $\text{MnO}_2 \text{ PA}$ (aumento exponencial) e $\text{MnO}_2 \text{ Ind.}$ (aumento linear), porém, sempre inferiores às demais fontes (Figura 16b).

Na matéria seca de panícula, nesse 2º cultivo, em que houve produção de grãos, os teores encontrados foram muito próximos aos do 1º cultivo, confirmando que a maior parte do Mn absorvido fica na parte vegetativa (Malavolta, 1980) sendo pouco translocado para os grãos. Com relação à disponibilidade das fontes, foi observada a mesma tendência das variáveis anteriores, com menores teores proporcionados pelo MnO₂ PA (Figura 16c).

A concentração de Mn nas raízes aumentou linearmente com as doses aplicadas de Mn, exceto para as fontes contendo o MnO₂ Ind., em que observou-se redução a partir da dose de 11,8 mg dm⁻³, e MnO Ind., que apresentou aumentos exponenciais e superiores às demais, caracterizando-se como a fonte que proporcionou retenção de maior quantidade de Mn nesse órgão (Figura 17a).

Como esperado, os teores totais seguiram o comportamento das variáveis anteriores, havendo para as fontes testadas, resposta linear positiva com o aumento das doses de Mn, com superioridade do MnO Ind. seguida do sulfato. Somente o MnO₂ PA apresentou resposta do tipo raiz-quadrada e inferior às demais (Figura 17b).

Como mencionado anteriormente, a superioridade do MnO Ind. em relação às demais fontes pode ser devido à sua forma física de pó fino, que possibilitou maior disponibilidade do manganês do fertilizante às plantas, não tendo revertido, porém, em aumento de matéria seca. O sulfato esteve bem próximo ao óxido e isso se deve, provavelmente, à sua maior solubilidade em água. As demais fontes, principalmente os bióxidos, também forneceram Mn às plantas, porém, as doses necessárias para corrigir uma possível deficiência seriam maiores para essas fontes.

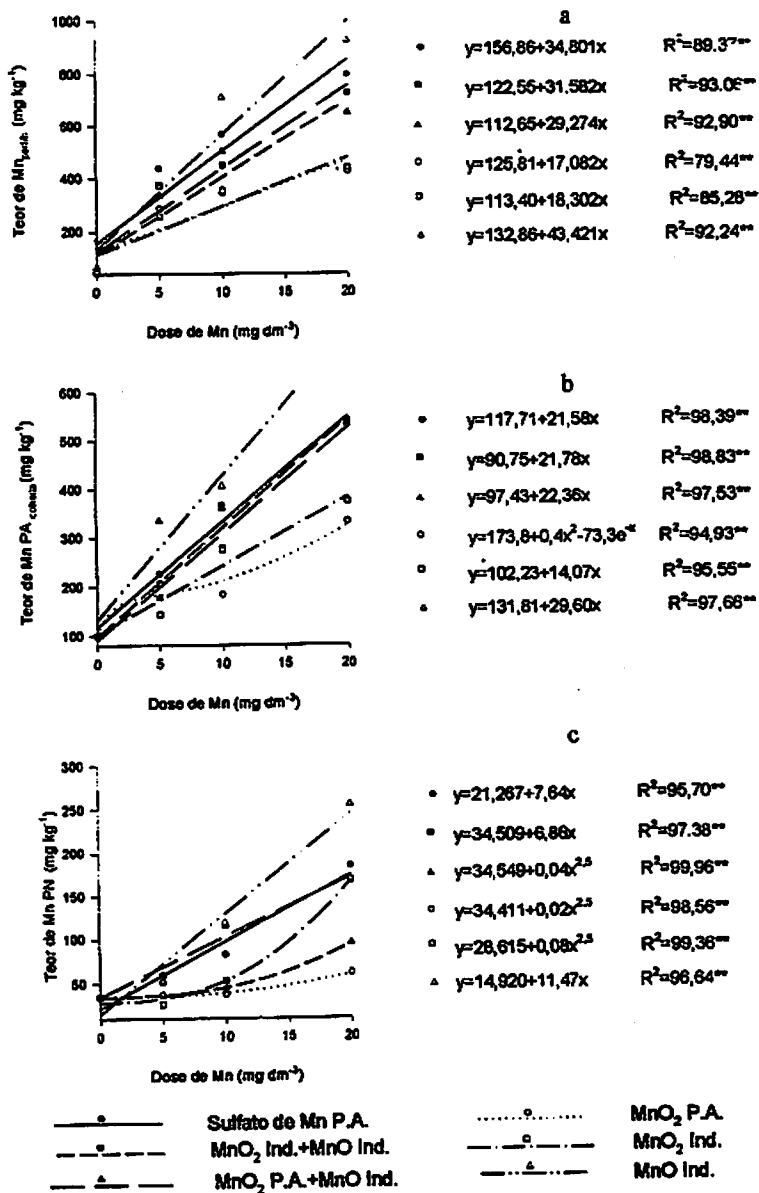


FIGURA 16. Teores de manganês na matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Teor Mn PA_{perfilh.}), por ocasião da colheita (b- Teor Mn PA_{colheita}) e de panícula (c- Teor Mn PN) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 2º cultivo.

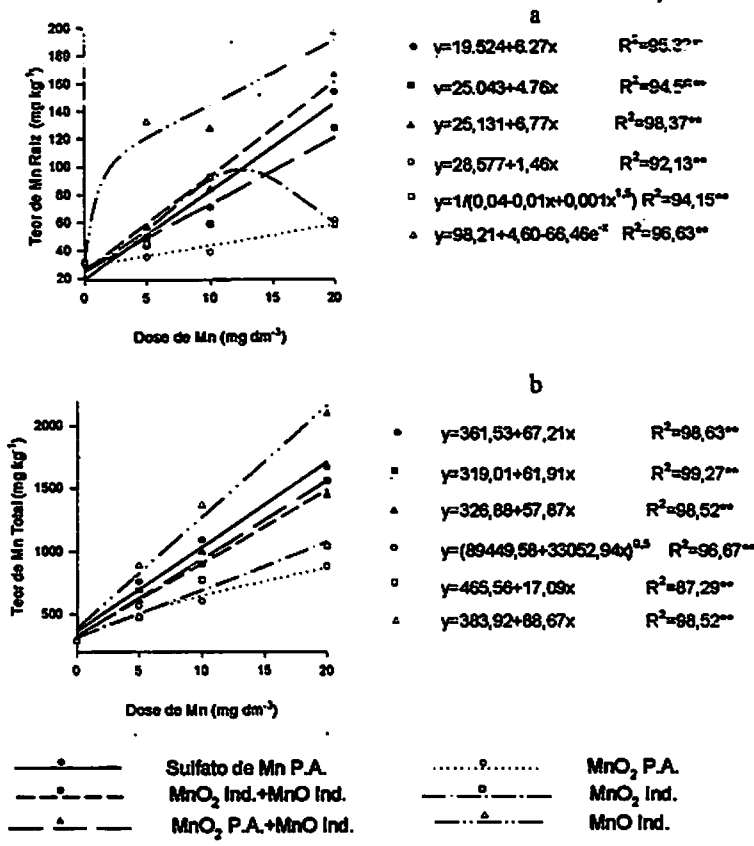


FIGURA 17. Teores de manganês na matéria seca de raízes (a- Teor Mn Raiz) e total (b- Teor Mn Total) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 2º cultivo.

3.3.7 Acúmulo de manganês na matéria seca de plantas de arroz, em função das fontes e doses de Mn - 2º cultivo

Pelo teste de F da análise de variância observou-se um efeito altamente significativo ($P<0,00001$) das fontes e doses de Mn sobre o acúmulo de Mn na matéria seca das plantas de arroz (Tabela 8B do Anexo).

Por ocasião do perfilamento, todas as fontes se ajustaram a uma função linear positiva, tendo os menores acúmulos nessa ocasião sido proporcionados pelas fontes contendo o MnO_2 PA e o Ind. (Figura 18a).

Notaram-se também aumentos no acúmulo por ocasião da colheita com o incremento das doses de Mn. O MnO Ind. proporcionou maiores acúmulos, seguido do sulfato, tendo o MnO_2 PA e o Ind. proporcionado os menores acúmulos (Figura 18b). Os aumentos crescentes no acúmulo foram acompanhados de teores de Mn na $MSPA_{colheita}$ também crescentes e com diminuições nas doses mais altas da produção $MSPA_{colheita}$, inferindo-se que essa diminuição se deve a um efeito de concentração do elemento conforme descrito por Malavolta (1980) e Marschner (1995).

Conforme Fageria & Souza (1995), para produzir uma tonelada de grãos de arroz de sequeiro, é necessário que, na época de colheita, tenham sido acumulado na parte aérea da planta, em média, 377 g de Mn ha^{-1} . Em comparação com o trabalho supracitado, com os resultados na colheita do 2º cultivo e admitindo-se no campo, para cultivo de arroz de sequeiro, uma densidade de 60-70 sementes por metro linear com uma germinação em torno de 80% a 85%, em espaçamento de 50 cm entre linhas, conforme citado pelos autores, têm-se 1.080.000 plantas ha^{-1} . Isso significa dizer que representa, em média, 558 μg na matéria seca de parte aérea correspondente a duas plantas. Analisando-se esse dado de campo, com os dados conseguidos em casa de vegetação nesse segundo cultivo com a dose adicionada de 1,5 $mg\ dm^{-3}$ das fontes testadas (dose esta recomendada para a maioria das culturas para cultivo em casa de vegetação, conforme Malavolta, 1980), nota-se que as fontes sulfato, MnO_2 PA+ MnO Ind., MnO_2 Ind.+ MnO Ind., MnO_2 PA, MnO_2 Ind. e o MnO Ind. proporcionaram, em média, o acúmulo de 13.670, 9.038, 8.212, 9.336, 7.385 e 17.252 $\mu g\ vaso^{-1}$ de Mn, respectivamente. Percebe-se que todas as fontes forneceram quantidades acumuladas na parte aérea superiores à indicada por

Fageria & Souza (1995). Vale ressaltar que, no campo, muitos fatores, tais como exploração do solo pelas raízes, competição com as plantas daninhas, interações que ocorrem do elemento com o solo, entre outros, podem contribuir para esse acúmulo mais baixo no campo. Além disso, no vaso utilizado (com diâmetro de cerca de 0,3 m e extrapolando para 1 ha), tem-se, teoricamente, bem menos plantas competindo no vaso que no campo, justificando os mais altos acúmulos encontrados nos vasos.

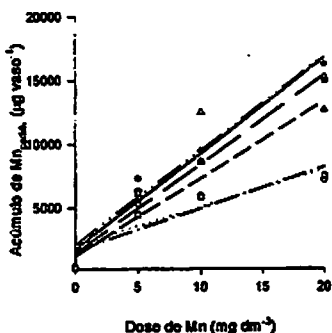
Semelhantemente às variáveis anteriores, todas as fontes proporcionaram aumentos no acúmulo de Mn presente na panícula (casca+grãos) com o incremento das doses de Mn (Figura 18c). Verifica-se que a parte aérea (folha+colmos) acumulou mais Mn que a panícula (casca+grãos), confirmando que grande parte do Mn acumula-se na parte vegetativa, pois o mesmo apresenta baixa mobilidade no floema (Malavolta, 1980).

Maiores acúmulos nas raízes foram também proporcionados pelo MnO Ind., sulfato e MnO₂ Ind. e MnO Ind. (Figura 19a), seguindo a mesma tendência dos acúmulos na parte aérea.

O acúmulo total exprime bem o comportamento das variáveis anteriores em relação às fontes, frente as doses de Mn. De modo geral, as fontes contendo MnO Ind. e o sulfato de Mn forneceram maiores acúmulos totais e, novamente, as que continham o MnO₂ PA e o Ind., os menores. As demais se mostraram intermediárias e superiores às últimas citadas (Figura 19b). Nota-se que o acúmulo de Mn foi mais dependente da concentração do elemento, uma vez que os incrementos em matéria seca não foram tão elevados, principalmente para o MnO Ind. Apesar de todas as fontes terem fornecido Mn às plantas, a forma química do Mn presente nas que continham o bióxido revela a menor disponibilidade dessas fontes às plantas, mesmo não sendo detectadas nos DRX formas cristalinas em amostras contendo esses fertilizantes. Desse modo, o estado de oxidação do composto revelou-se, como esperado, importante na

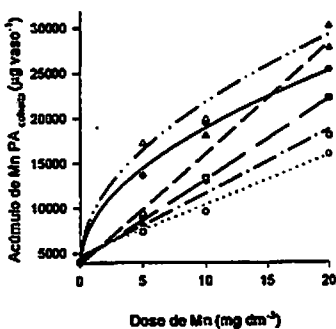
disponibilidade de Mn às plantas, apesar da solubilização parcial ocorrida nessas fontes. Miner et al. (1986), avaliando o efeito da solubilidade em água de fontes de Mn com solubilidade variável no crescimento de plantas de milho em um solo arenoso, verificaram que a absorção de Mn foi mais alta nos tratamentos com as mais altas proporções de Mn solúvel em água, quando comparada com aquelas de baixa solubilidade em água.

Com relação à disponibilidade de fontes contendo óxidos e bióxidos, há relatos na literatura de que, além da exsudação pelas raízes de ácidos orgânicos, fenóis e aminoácidos, os quais podem agir diretamente no aumento da dissolução de compostos tais como óxidos de Mn, outros fatores, como pH, forma de N adicionada, capacidade redutora das raízes, compactação do solo a qual promove alterações na morfologia e distribuição das raízes podendo aumentar a produção de exsudados, podem contribuir para aumentar a solubilidade de Mn. Também o volume de raízes é de particular importância em solos bem drenados, visto que o Mn movimenta-se nesses solos principalmente por difusão (Marschner, 1988). Conforme Borkert et al. (2001), a aplicação de KCl também pode favorecer a solubilização de Mn, sendo esse efeito atribuído à diminuição do pH pela adição de um fertilizante salino, à ação do ion Cl⁻ como doador de elétrons para a redução de MnO₂, causando a conseqüente acidificação da rizosfera, e à troca catiônica de K⁺ por Mn²⁺. Na atual pesquisa, o KCl foi adicionado ao solo em adubações de cobertura. Infere-se, pois, que resultados semelhantes poderão ser observados no campo, uma vez que o KCl é uma das fontes mais utilizadas na agricultura como fornecedora de potássio.



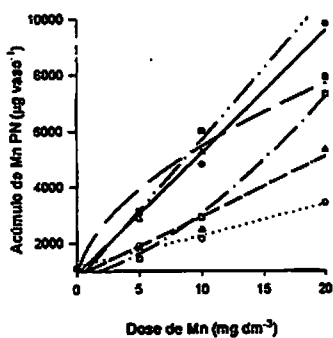
a

- $y=1797,79+750,18x$ $R^2=95,82^{***}$
- $y=1473,13+688,59x$ $R^2=97,1^{***}$
- ▲ $y=1294,56+804,64x$ $R^2=98,66^{***}$
- $y=2115,06+298,99x$ $R^2=72,22^{**}$
- ◻ $y=1703,24+327,15x$ $R^2=84,17^{**}$
- ▲ $y=2129,83+739,66x$ $R^2=89,05^{**}$



b

- $y=3760,29+4812,1x^{0,5}$ $R^2=99,58^{***}$
- $y=4202,16+802,44x$ $R^2=99,91^{***}$
- ▲ $y=3771,08+1230,76x$ $R^2=97,81^{***}$
- $y=4876,11+555,89x$ $R^2=94,08^{***}$
- ◻ $y=4615,76+709,13x$ $R^2=96,45^{***}$
- ▲ $y=3841,36+5684,72x^{0,5}$ $R^2=98,54^{***}$



c

- $y=870,79+435,72x$ $R^2=99,31^{***}$
- $y=(802333,7+2911560x)^{0,5}$ $R^2=98,49^{***}$
- ▲ $y=817,01+213,42x$ $R^2=96,45^{***}$
- $y=1164,59+111,52x$ $R^2=98,06^{**}$
- ◻ $y=819,64+71,38x^{1,5}$ $R^2=99,41^{***}$
- ▲ $y=637,95+505,84x$ $R^2=98,95^{***}$

—•—	Sulfato de Mn P.A.○.....	MnO ₂ P.A.
—▪—	MnO ₂ Ind.+MnO Ind.	—◻—	MnO ₂ Ind.
—▲—	MnO ₂ P.A.+MnO Ind.	—▲—	MnO Ind.

FIGURA 18. Acúmulo de manganês na matéria seca da parte aérea por ocasião do perfilhamento (a- Acúmulo Cu_{perfilh}), por ocasião da colheita (b- Acúmulo Cu_{colheita}) e de panícula (c- Acúmulo Mn PN) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 2º cultivo.

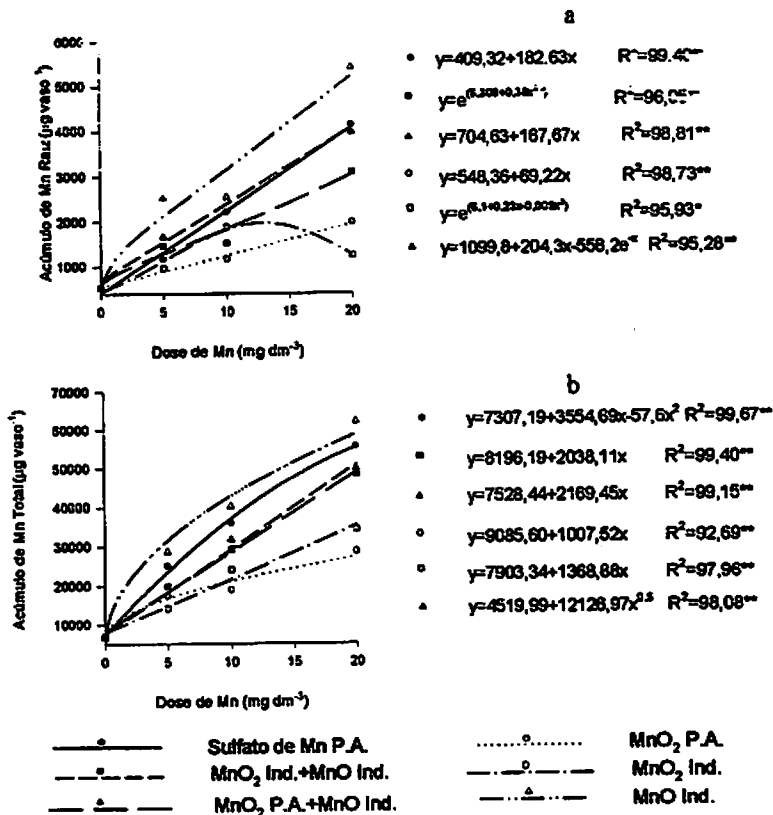


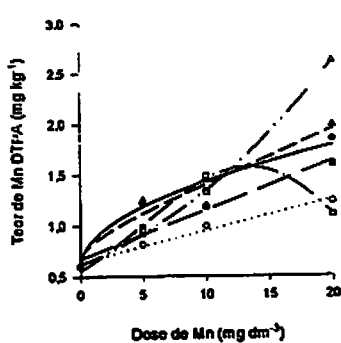
FIGURA 19. Acúmulo de manganês na matéria seca de raízes (a- Acúmulo Mn Raiz) e total (b- Acúmulo Mn Total) em plantas de arroz, em função de fontes e doses de manganês- 2º cultivo.

3.3.8 Teores de manganês residual no solo, em função das fontes e doses de Mn - 2º cultivo

Nas Figuras 20a e 20b observa-se que os teores no solo extraídos pelo DTPA e pelo Mehlich-1 foram afetados significativamente pelas fontes e doses

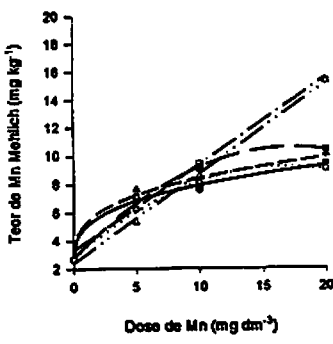
de Mn utilizadas ($P < 0,00001$), bem como da interação entre os fatores (Tabela 9B do Anexo).

O comportamento dos extratores em relação às fontes e doses de Mn foi bastante similar ao do 1º cultivo, com destaque para o fato dos teores encontrados no 2º cultivo estarem em torno da metade aos encontrados no 1º. Pode-se inferir que, apesar do efeito residual revelado nesse cultivo, atenção especial deve ser dirigida para cultivos subsequentes, uma vez que resultados de pesquisas atentam para o baixo efeito residual de fontes de Mn devido, principalmente, às várias reações de insolubilização que podem ocorrer nos solos (Mascagni Jr. & Cox, 1988; Waggoner & Peaslee, 1983; Gettier et al., 1984). A literatura, porém, não é consensual nesse assunto, uma vez que estudos realizados por Galvão & Mesquita Filho (1981) indicaram efeito residual da adubação com Mn para a cultura do milho e Abreu et al. (1996) para a cultura da soja.



a

- $y=0,587+0,268x^{0,5}$ $R^2=98,22^{**}$
- $y=0,669+0,05x$ $R^2=97,72^{**}$
- ▲ $y=0^{(0,448+0,22x^{0,5})}$ $R^2=93,17^{**}$
- $y=0,637+0,03x$ $R^2=98,01^{**}$
- ◻ $y=0^{(0,559+0,12x+0,001x^2)}$ $R^2=97,55^{**}$
- △ $y=0,62+0,05x+0,003x^2$ $R^2=99,90^{**}$



b

- $y=(7,38+17,605x^{0,5})^{0,5}$ $R^2=99,11^{**}$
- $y=2,77+0,91x-0,03x^2$ $R^2=99,83^{**}$
- ▲ $y=(7,41+20,144x^{0,5})^{0,5}$ $R^2=98,87^{**}$
- $y=2,77+0,77x-0,02x^2$ $R^2=99,78^{**}$
- ◻ $y=3,30+0,611x$ $R^2=98,81^{**}$
- △ $y=2,40+0,636x$ $R^2=99,74^{**}$

—•—	Sulfato de Mn P.A.○.....	MnO ₂ P.A.
---▪---	MnO ₂ Ind.+MnO Ind.	---◻---	MnO ₂ Ind.
—▲—	MnO ₂ P.A.+MnO Ind.	---△---	MnO Ind.

FIGURA 20. Teores de manganês residual no solo (a- Teor Mn DTPA) e (b- Teor Mn Mehlich-1), em função de fontes e doses de manganês- 2º cultivo.

Os coeficientes de correlação linear de Pearson entre os teores de Mn extraídos de amostras do solo pelo DTPA e Mehlich-1 e a produção de matéria seca, a concentração e o acumulado nas plantas de arroz em fase vegetativa são apresentados na Tabela 6.

Observa-se que os dois métodos apresentaram coeficientes de correlação altamente significativos e com todas as variáveis estudadas. Vale ressaltar, porém, que os coeficientes foram menores quando correlacionados com a matéria seca das plantas de arroz e que, apesar de pequenas diferenças, os coeficientes encontrados para o DTPA foram sempre superiores aos encontrados para o Mehlich-1. Rosolem et al. (1992) comentam que um bom extrator confiável para análises de rotina, deveria apresentar coeficientes de correlação altos em todas as situações estudadas (desde matéria seca até acúmulo). Os dois extratores satisfizeram essa premissa.

	** - significativo a 1%	
DTPA	PA perfilhamento	88,93**
	PA colheita	85,94**
	Panicula	84,19**
	Raiz	89,92**
	Total	90,93**
Mehlich-1	PA perfilhamento	86,67**
	PA colheita	84,50**
	Panicula	73,04**
	Raiz	76,54**
	Total	86,01**
Matéria seca (g vaso ⁻¹)	PA perfilhamento	89,67**
	PA colheita	86,18**
	Panicula	78,57**
	Raiz	86,25**
	Total	91,47**
Teor (mg kg ⁻¹)	PA perfilhamento	59,27**
	PA colheita	25,91**
	Panicula	39,29**
	Raiz	37,36**
	Total	45,91**
Acúmulo (µg vaso ⁻¹)	PA perfilhamento	85,08**
	PA colheita	82,22**
	Panicula	64,35**
	Raiz	69,78**
	Total	82,74**

TABELA 6. Coeficientes de correlação entre os teores de Mn no solo (DTPA e Mehlich-1) referentes ao 1º cultivo e às variáveis matéria seca, teor de Mn na parte aérea e demais partes das plantas de arroz (2º cultivo) cultivadas em um Neossolo Quartzarênico

Os resultados permitem dizer que o aumento das doses de Mn aplicadas a este solo foi acompanhado pela sua maior extração, tanto pela planta de arroz como pelos extratores, e que os extratores Mehlich-1 e DTPA podem ser utilizados na predição da disponibilidade de Mn para as plantas cultivadas no solo estudado. Resultados semelhantes foram observados por Pereira et al. (2001) cultivando arroz em um Latossolo Vermelho amarelo sob diferentes doses de Mn. Rosolem et al. (1992), analisando a relação entre Mn extraído do solo e a concentração desse elemento em plantas de soja, observaram que, quando os níveis de Mn no solo foram modificados pela adição de sulfato de Mn, o desempenho do DTPA ($r= 72\%$) foi ligeiramente superior ao do Mehlich-1 ($r= 69\%$). Resultados semelhantes foram observados por Abreu et al. (1994), aplicando doses crescentes de cloreto de manganês (PA) em dez amostras de solo do estado de São Paulo. Esses autores encontraram coeficientes de correlação significativos entre o Mn-planta de soja e o Mn-solo de 0,78, quando utilizaram o DTPA e de 0,71 para o Mehlich-1. Pesquisas de Wilson et al. (1981) também demonstraram que o DTPA foi um extrator eficiente para avaliar a mudança na disponibilidade de Mn causada pela aplicação de doses crescentes de vários fertilizantes contendo Mn. Comportamento semelhante foi também observado por Abreu et al. (1996) com a aplicação de sulfato e óxidos de Mn em um Latossolo Vermelho Amarelo.

3.4 Avaliação da disponibilidade de manganês contido nos fertilizantes

Os coeficientes de correlação linear (r) obtidos entre os teores de Mn nos fertilizantes, extraídos pelos diversos extratores e o acúmulo de Mn nas diferentes partes da plantas de arroz, são mostrados nas Tabelas 7 e 8 para o 1º cultivo e nas Tabelas 9 e 10 para o 2º cultivo.

TABELA 7. Coeficientes de correlação linear (r) obtidos entre a solubilidade de Mn nos fertilizantes por diferentes métodos de extração e o acúmulo de Mn nas diferentes partes de plantas de arroz (1^o cultivo)

Extrator	Acúmulo ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)				
	PA _{perfilhamento}	PA _{colheita}	Panicula	Raiz	Total
TT _{HCl}	-0,72 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,26 ^{ns}	0,21 ^{ns}	-0,12 ^{ns}
Água	0,84*	-0,01 ^{ns}	-0,18 ^{ns}	-0,11 ^{ns}	0,24 ^{ns}
AC _{agitação}	0,09 ^{ns}	0,45 ^{ns}	0,49 ^{ns}	0,49 ^{ns}	0,43 ^{ns}
AC _{fervura}	0,29 ^{ns}	0,63 ^{ns}	0,77*	0,70 ^{ns}	0,70*
CNA _{agitação}	0,99**	0,33 ^{ns}	0,21 ^{ns}	0,31 ^{ns}	0,61 ^{ns}
CNA _{fervura}	0,20 ^{ns}	0,53 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,50 ^{ns}	0,40 ^{ns}
H ₂ SO ₄ 10%	0,58 ^{ns}	0,62 ^{ns}	0,72*	0,74*	0,79*
DTPA _{agitação}	0,80*	0,00 ^{ns}	-0,17 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	0,26 ^{ns}
DTPA _{fervura}	0,90**	0,11 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	0,05 ^{ns}	0,37 ^{ns}

** , * , ns significativo a 1%, 5% e não significativo, respectivamente.

Observa-se, pelos resultados da Tabela 7, que o teor total em HCl não apresentou correlação significativa com o acumulado na matéria seca das diferentes partes das plantas de arroz, indicando que esse extrator se mostrou inadequado para caracterizar a disponibilidade de Mn às plantas. Correlações significativas entre a quantidade acumulada na matéria seca de parte aérea no perfilhamento (1^o cultivo) e os teores de Mn nos fertilizantes foram obtidas quando se utilizaram os extratores CNA_{agitação}, DTPA_{fervura}, Água, DTPA_{agitação}, mostrando que 98%, 81%, 71% e 64%, respectivamente, são explicadas pela regressão acúmulo na matéria seca por ocasião do perfilhamento/Mn extraído pelos fertilizantes e que esses extratores solubilizaram coerentemente as mesmas formas químicas presentes. Comportamento semelhante foi observado por Vale & Alcarde (1999) com fontes contendo esse micronutriente.

Quando se utilizou o acúmulo de Mn na panicula houve também correlação significativa utilizando-se os extratores AC_{fervura} e H₂SO₄ 10%, porém, com coeficientes de determinação (59% e 52% respectivamente)

para o acúmulo total de Mn (Tabela 9). Já no segundo cultivo, observou-se que somente o extrator H₂SO₄ 10% apresentou correlação significativa com o acúmulo na matéria seca da parte aérea, tanto no perfilhamento como na colheita. Mesma tendência foi observada

Quando se isola a fonte solúvel em água (sulfato de Mn PA), o comportamento muda um pouco, porém, mantendo o comportamento do CNA_{agitação}, com correlação altamente significativa. Além desse extrator, por ocasião do perfilhamento, o AC_{fervas} e o H₂SO₄ 10% também apresentaram correlações significativas. Mesmo comportamento foi verificado quando se correlacionou com o acúmulo de Mn total. Vale & Alcarde (1999) também encontraram correlações significativas com os extratores CNA (r = 0,90) e AC (r = 0,93).

**, *; ns significativo a 1%, 5% e não significativo, respectivamente.

Extrator	Acúmulo (µg vaso ⁻¹)			
	PA _{perfilhamento}	PA _{colheita}	Panicula	Raiz
TT HCl	0,62 ^{ns}	0,34 ^{ns}	0,32 ^{ns}	0,39 ^{ns}
Agua	-0,33 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	-0,25 ^{ns}	-0,17 ^{ns}
AC _{agitação}	0,68 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,49 ^{ns}
AC _{fervas}	0,97 ^{**}	0,65 ^{ns}	0,76 ^{ns}	0,70 ^{ns}
CNA _{agitação}	0,96 ^{**}	0,71 ^{ns}	0,79 ^{ns}	0,84 [*]
CNA _{fervas}	0,15 ^{ns}	0,54 ^{ns}	0,31 ^{ns}	0,52 ^{ns}
H ₂ SO ₄ 10%	0,97 [*]	0,63 ^{ns}	0,75 ^{ns}	0,76 ^{ns}
DTPA _{agitação}	0,43 ^{ns}	0,67 ^{ns}	0,78 ^{ns}	0,59 ^{ns}
DTPA _{fervas}	0,75 ^{ns}	0,67 ^{ns}	0,63 ^{ns}	0,83 [*]
Total	0,41 ^{ns}	0,21 ^{ns}	0,54 ^{ns}	0,81 [*]

TABELA 8. Coeficientes de correlação linear (r) obtidos entre a solubilidade de Mn nos fertilizantes por diferentes métodos de extração e o acúmulo de Mn nas diferentes partes de plantas de arroz (1º cultivo) (sem o sulfato de Mn)

inferiores aos anteriormente citados e com essa mesma tendência estendendo-se para o acúmulo de Mn na matéria seca total.

TABELA 9. Coeficientes de correlação linear (r) obtidos entre a solubilidade de Mn nos fertilizantes por diferentes métodos de extração e o acúmulo de Mn nas diferentes partes de plantas de arroz (2^o cultivo)

Extrator	Acúmulo ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)				
	PA _{perfilhamento}	PA _{colheita}	Panicula (grãos)	Raiz	Total
TT _{RCl}	-0,17 ^{ns}	-0,33 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,05 ^{ns}	-0,17 ^{ns}
Água	0,27 ^{ns}	0,31 ^{ns}	0,09 ^{ns}	-0,15 ^{ns}	0,23 ^{ns}
AC _{agitação}	0,28 ^{ns}	-0,08 ^{ns}	0,41 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	0,16 ^{ns}
AC _{fervura}	0,65 ^{ns}	0,46 ^{ns}	0,60 ^{ns}	0,26 ^{ns}	0,60 ^{ns}
CNA _{agitação}	0,70 ^{ns}	0,66 ^{ns}	0,43 ^{ns}	0,20 ^{ns}	0,66 ^{ns}
CNA _{fervura}	0,23 ^{ns}	-0,14 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	-0,14 ^{ns}	0,05 ^{ns}
H ₂ SO ₄ 10%	0,94 ^{**}	0,84 [*]	0,76 [*]	0,63 ^{ns}	0,94 ^{**}
DTPA _{agitação}	0,29 ^{ns}	0,33 ^{ns}	0,90 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	0,25 ^{ns}
DTPA _{fervura}	0,44 ^{ns}	0,45 ^{ns}	0,21 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,41 ^{ns}

** , * , ns- significativo a 1%, 5% e não significativo, respectivamente.

Quando a fonte sulfato de Mn foi isolada (2^o cultivo), os extratores CNA_{agitação}, H₂SO₄ 10% e o DTPA_{fervura} explicaram bem a correlação entre o acumulado na matéria seca de parte aérea no perfilhamento e os teores de Mn nos fertilizantes (96%, 90% e 86%, respectivamente), porém, o DTPA apresentou significância inferior aos outros citados (Tabela 10). Na colheita, os resultados se repetiram para o CNA_{agitação} e para o H₂SO₄ 10%. Finalmente, mesmo comportamento do estágio de perfilhamento foi observado para o acúmulo de Mn total.

Conforme Vale & Alcarde (1999), AC 2%, CNA e DTPA se mostraram promissores para a caracterização da disponibilidade de Mn em fertilizantes contendo esse elemento, com coeficientes de correlação muito próximos entre si. Porém, os autores utilizaram um teste de rápida realização (Neubauer &

Diante dos resultados obtidos, nota-se que os extratores que se mostraram mais promissores foram o CNA^{agitação}, H₂SO₄ 10% e o AC^{ferva}. Com base nos dados obtidos no primeiro cultivo na época do perfilhamento (época que reflete com maior precisão o estado nutricional de plantas de arroz) observa-se que o CNA^{agitação} se repete quando se tem ou não a fonte solúvel em água (sulfato de Mn PA) e com alta significância. Não se deve descartar também o H₂SO₄ 10% que se correlacionou bem com o Mn acumulado nas plantas de arroz, porém, vale ressaltar que, mesmo não sendo considerado como teor total, a extração é feita por ácido forte sob aquecimento, sendo praticamente considerado como tal. Esses dois extratores reagiram menos com a tração bióxido tendo boa extração com a tração monóxido de Mn.

**; *, ns- significativo a 1%, 5% e não significativo, respectivamente.

Extrator	Acumulo (µg vaso ⁻¹)			
	PA ^{perfilhamento}	PA ^{colheita}	Partícula (grãos)	Raiz
TT ^{HCl}	0,36 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	0,55 ^{ns}	-0,24 ^{ns}
Água	-0,50 ^{ns}	-0,82 [*]	-0,35 ^{ns}	-0,79 ^{ns}
AC ^{agitação}	0,40 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,46 ^{ns}	-0,25 ^{ns}
AC ^{ferva}	0,77 ^{ns}	0,59 ^{ns}	0,65 ^{ns}	0,24 ^{ns}
CNA ^{agitação}	0,98 ^{**}	0,83 [*]	0,73 ^{ns}	0,65 ^{ns}
CNA ^{ferva}	0,20 ^{ns}	-0,21 ^{ns}	-0,06 ^{ns}	-0,13 ^{ns}
H ₂ SO ₄ 10%	0,95 ^{**}	0,86 [*]	0,76 ^{ns}	0,65 ^{ns}
DTPA ^{agitação}	0,51 ^{ns}	0,75 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	0,48 ^{ns}
DTPA ^{ferva}	0,93 [*]	0,72 ^{ns}	0,65 ^{ns}	0,76 ^{ns}
Total				0,89 [*]

TABELA 10. Coeficientes de correlação linear (r) obtidos entre a solubilidade de Mn nos fertilizantes por diferentes métodos de extração e o acumulo de Mn nas diferentes partes de plantas de arroz (i^o cultivo) (sem o sulfato de Mn)

Schneider) em placas de petri, tendo comentado que os resultados obtidos não foram definitivos, necessitando de estudos mais aprofundados. Mas definiram que o teor total, conforme exigido pela legislação, não indica a real disponibilidade de micronutrientes nos fertilizantes, o que também ficou caracterizado neste trabalho. Oliveira (2003), cultivando plantas de arroz por cerca de 45 dias em dois Latossolos e utilizando várias misturas contendo esse nutriente não encontrou correlação significativa com qualquer um dos extratores já citados.

Com base nos dados de acúmulo nas partes das plantas de arroz para se comparar a solubilização pelos extratores, pode-se calcular o índice de eficiência agrônômica (IEA) das diferentes fontes contendo manganês, considerando-se o sulfato de manganês PA como padrão (Tabela 11).

Observa-se, de maneira geral, que as fontes utilizadas apresentaram IEA principalmente na parte aérea por ocasião do perfilhamento, na dose de 5 mg dm^{-3} , durante o 1º cultivo, acima de 100%, demonstrando o potencial desses fertilizantes nessa cultura. Em parte, tal fato se deve à utilização das fontes na forma de pó fino aumentando sua eficiência e parcial imobilização do sulfato nesse estágio. Menores IEA foram encontrados para as fontes contendo o MnO_2 PA e Ind.

É pertinente comentar que a solubilização dos fertilizantes, utilizando-se o $\text{CNA}_{\text{agitação}}$ e o H_2SO_4 10% (Tabela 4), foi semelhante ao que ocorreu durante o cultivo das culturas, com a solubilidade das fontes em relação ao teor total superior para o H_2SO_4 10% em relação ao $\text{CNA}_{\text{agitação}}$. No caso do sulfato de Mn, foi solubilizado praticamente todo o Mn. As fontes contendo as misturas e o MnO Ind. disponibilizaram mais Mn que as fontes contendo o MnO_2 PA e Ind. de forma isolada. Desse modo, em termos de eficiência agrônômica, existem similaridades entre as fontes de Mn solúveis, tanto em $\text{CNA}_{\text{agitação}}$ como em H_2SO_4 10%, em qualquer dose de Mn.

TABELA 11. Índice de Eficiência Agronômica para as fontes de Mn utilizadas, em relação ao sulfato de manganês PA

Índice de Eficiência Agronômica (%)						
1° Cultivo						
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Acúmulo (5 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	100	210	165	194	341	499
PA _{colheita}	100	43	27	36	41	92
Total	100	56	50	52	67	119
Acúmulo (10 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	100	77	67	37	42	53
PA _{colheita}	100	44	111	71	27	112
Total	100	59	95	56	41	90
Acúmulo (20 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	100	39	54	23	29	59
PA _{colheita}	100	112	66	30	40	118
Total	100	77	62	30	33	89
2° Cultivo						
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Acúmulo (5 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	100	86	58	71	59	83
PA _{colheita}	100	52	43	55	35	137
Total	100	72	60	58	41	120
Acúmulo (10 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	100	90	91	61	60	134
PA _{colheita}	100	58	91	36	61	103
Total	100	77	86	41	59	115
Acúmulo (20 mg dm ⁻³)						
PA _{perfilhamento}	100	92	77	43	45	94
PA _{colheita}	100	85	111	56	66	123
Total	100	85	88	45	56	113

F1= sulfato de Mn monoidratado PA ; F2= bióxido de Mn PA + monóxido de Mn Ind.; F3= bióxido de Mn Ind. + monóxido de Mn Ind.; F4= bióxido de Mn PA; F5= bióxido de Mn Ind.; F6= monóxido de Mn Ind..

Pesquisas anteriores apontaram a solução de CNA como promissora na avaliação de zinco (Vale & Alcarde, 2002) e de cobre (Bastos, 2004- Cap. 2) em fertilizantes. Diante disso, para a extração do Mn, sugere-se a adoção de CNA na diluição (1+9), com agitação por uma hora, pelas características do extrator e pela praticidade, uma vez que a solução será a mesma utilizada na avaliação de cobre e de zinco.

4 CONCLUSÕES

Os fertilizantes contendo manganês apresentaram solubilidade diferenciada desse micronutriente, conforme os extratores testados, sendo diferentes também com relação ao teor total do mesmo.

Todas as fontes testadas foram eficientes em prover manganês às plantas, embora doses mais elevadas sejam necessárias quando se usam as fontes contendo o bióxido de Mn, tanto PA quanto o Ind., pois as mesmas disponibilizaram menores quantidades do nutriente às plantas de arroz.

Todas as fontes apresentaram efeito residual de manganês no solo, mesmo após o segundo cultivo das plantas de arroz.

A adoção do extrator citrato neutro de amônio (1+9), na relação 1:100 e com agitação por uma hora, servirá para indicar com maior segurança a real disponibilidade de Mn nos fertilizantes, uma vez que o método de extração pelo teor total, tal como requerido pela legislação brasileira, não apresentou correlação significativa com o acumulado em plantas de arroz, não indicando, portanto, a real disponibilidade de Mn nos fertilizantes.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A. de; NOVAIS, R. F.; VAN RAIJ, B.; RIBEIRO, A. C. Comparação de métodos para avaliar a disponibilidade do manganês em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 18, n. 1, p. 81-90, jan./abr. 1994.

ABREU, C. A.; VAN RAIJ, B. Efeito da reação do solo no zinco extraído pelas soluções de DTPA e Mehlich-1. *Bragantia*, Campinas, v. 55, n. 2, p. 357-363, 1996.

ABREU, C. A.; VAN RAIJ, B.; TANAKA, R. T. Fontes de manganês para a soja e seus efeitos na análise do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 20, p. 91-97, jan./abr. 1996.

ALCARDE, J. C.; PONCHIO, C. O. A ação solubilizante das soluções de citrato de amônio e de ácido cítrico sobre fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 3, n. 3, p. 173-178, set./dez. 1979.

ALCARDE, J. C.; VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 363-372, mar./abr. 2003.

BASTOS, A. R. R. **Comparação de métodos de extração para a quantificação de cobre disponível em fertilizantes.** 2003. Cap. 2, 67 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

BATAGLIA, O. C. Micronutrientes: disponibilidade e interações. In: BORKERT, C. M.; LANTMANN, A. F. (Ed.) *Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira*. Londrina, 1988. p. 121-132.

BERTONI, J. C.; HOLANDA, F. S. R.; CARVALHO, J. G. de; PAULA, M. B. de; ASSIS, M. P. de Efeito do cobre na nutrição do arroz irrigado por inundação- Teores e acúmulo de nutrientes. *Ciência e Agrotecnologia*, Lavras, v. 23, n. 3, p. 547-559, jul./set. 1999.

BORKERT, C. M. Manganês. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. (Ed.) *Micronutrientes na agricultura*. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. p. 115-136.

BORKERT, C. M.; PAVAN, M. A.; BATAGLIA, O. C. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: ferro e manganês. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.). *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 151-186.

BRASIL. Ministério da Agricultura. *Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes - Métodos oficiais*. Brasília: Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV)/ Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1983. 104 p.

BROWN, J. C.; JONES, W. E. Manganese and iron toxicities dependent on soybean variety. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 8, n. 1, p. 1-15, 1977.

CAMPBELL, L. C.; NABLE R. O. Physiological functions of manganese in plants In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.). *Manganese in soils and plants*. Australia: Kluwer Academic, 1988. p. 139-154.

CARROL, M. L.; GAMMON, JR. N. The effect of various fertilizer materials on the availability of several manganese sources. *Soil and Crop Science Society of Florida Proceedings*, San Francisco, v. 27, p. 251-258, 1967.

CLARKSON, D. T. The uptake and translocation of manganese by plant roots. In: GRAHAM R. D.; HANNAM R. J.; UREN N. C. (Ed.). *Manganese in soils and plants*. Austrália: Kluwer Academic, 1988. p. 101-111.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª Aproximação*. Viçosa, MG, 1999. 359 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. *Manual de métodos de análise de solos*. 2. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e Abastecimento, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília: Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e Abastecimento, 1999. 412 p.

FAGERIA, N. K. *Adubação e nutrição mineral da cultura do arroz*. Goiânia: Campus, 1984. 341 p.

FAGERIA, N. K.; FERREIRA, E.; PRABHU, A. S.; BARBOSA FILHO, M. P.; FILIPPI, M. C. *Seja doutor do seu arroz*. Piracicaba: Potafos, 1995. 20 p. (Arquivo do Agrônomo, 9).

FAGERIA, N. K.; SOUZA, N. P. Resposta das culturas de arroz e feijão em sucessão à adubação em solo de cerrado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 30, n. 3, p. 359-368, mar. 1995.

FISKEL, J. G. A.; MOURKIDES, G. A. A comparison of manganese sources using tomato plants grown on marl, peat and sand soils. *Plant and Soil*, The Hague, v. 6, n. 4, p. 313-331, 1955.

FORNASIERI FILHO, D.; FORNASIERI, J. L. *Manual da cultura do arroz*. Jaboticabal: FUNEP, 1993. 221 p.

GALRÃO, E. Z.; MESQUITA FILHO, M. V. de Efeito de micronutrientes na produção e composição química do arroz (*Oryza sativa* L.) e do milho (*Zea mays* L.) em solo de cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 5, n. 1, p. 72-75, jan./abr. 1981.

GETTIER, S. W.; MANTENS, D. C.; HALLOCK, D. L.; STEWART, M. J. Residual Mn and associated soybean yield response from $MnSO_4$ application on sandy loam soil. *Plant and Soil*, The Hague, v. 81, n. 1, p. 101-110, 1984.

GRAHAM, R. D. Genotypic differences in tolerance to manganese deficiency. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.) *Manganese in soils and plants*. Austrália: Kluwer Academic, 1988. p. 261-276.

JOHNSON, C. M.; ULRICH, A. *Analytical methods for use in plant analysis*. California: California Agricultural Experimental Station, 1969. p. 27-33.

KOMATUDA, C. R. N.; SEDIYAMA, C. S.; NOVAIS, R. F.; MONNERAT, P. H.; NEVES, J. C. L. Comportamento de cultivares de soja sob deficiência ou excesso de manganês em solução nutritiva. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 17, n. 2, p. 217-221, maio/ago. 1993.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society American Journal*, Madison, v. 43, n. 3, p. 421-428, May/June 1978.

LOPES, A. S. *Micronutrientes - Filosofias de aplicação e eficiência agrônômica*. São Paulo: Anda, 1999. 72 p. (Boletim Técnico, 8)

LUCAS, R. E.; KNEZEK, B. D. Climatic and soil conditions promoting micronutrient deficiencies in plants. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. (Ed.). *Micronutrients in agriculture*. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p. 265-288.

MAHAN, B. *Química, um curso universitário*. 2. ed. São Paulo, 1977. 654 p.

MALAVOLTA, E. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo: Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. de *Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações*. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MARSCHNER, H. Mechanisms of manganese acquisition by roots from soils. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.) *Manganese in soils and plants*. Australia: Kluwer Academic, 1988. p. 191-204.

MARSCHNER, H. *Mineral nutrition of higher plants*. 2. ed. San Diego: Academic, 1995. 889 p.

MARTENS, D. C.; WESTERMANN, D. Fertilizer applications for correcting micronutrient deficiencies. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.) *Micronutrients in agriculture*. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 549-591.

MASCAGNI JR., H. J.; COX, F. R. Residual effect of manganese fertilization. *Soil Science Society American Journal*, Madison, v. 52, n. 2, p. 434-438, Mar./Apr. 1988.

MCBRIDE, M. B. Electron spin resonance investigation of Mn^{+2} complexation in natural and synthetic organics. *Soil Science Society American Journal*, Madison, v. 46, n. 6, p. 1137-1143, Nov./Dec. 1982.

MEHLICH, A. *Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH_4* . Raleigh: North Carolina Soil Test Division, 1953. (não publicado).

MINER, G. S.; TRAORE, S.; TUCKER, M. R. Crop response to starter fertilizer acidity and manganese materials varying in water solubility. *Agronomy Journal*, Madison, v. 78, n. 2, p. 291-295, Mar./Apr. 1986.

MORTVEDT, J. J. Micronutrients fertilizer technology. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.) *Micronutrients in agriculture*. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 523-548.

MORVEDT, J. Tecnologia e produção de fertilizantes com micronutrientes. Presença de elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; VAN RAIJ, B., ABREU, C. A. de (Ed.). *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 237-251.

NABLE, R. O.; LONERAGAN, J. F. Translocation of manganese in subterranean clover (*Trifolium subterraneum L. cv. Seaton Park*) II. Effects of leaf senescence and of restricting supply to part of a split root system. *Australian Journal of Plant Physiology*, Melbourne, v. 11, n. 1/2, p. 113-118, 1984.

NORVELL, W. A. Reactions of metal chelates in soil and nutrient solutions. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.) *Micronutrients in agriculture*. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 187-228.

NORVELL, W. A.; LINDSAY, W. L. Reactions of DTPA chelates of iron, zinc, copper and manganese with soils. *Soil Science Society American Proceedings*, Madison, v. 36, n. 5, p. 778-783, Sept./Oct. 1972.

OLIVEIRA, S. C. de Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e metais pesados tóxicos em fertilizantes comercializados no Brasil. 2003. 156 p. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP

PEREIRA, G. D.; BERTONI, J. C.; MORAIS, A. R. Doses e métodos de adubação com manganês e seus efeitos na produção da cultura do arroz. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 25, n. 3, p. 625-633, jul./set. 2001.

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

REUTER, D. J.; ALSTON, A. M.; MCFARLANE, J. D. Occurrence and correction of manganese deficiency in plants. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. (Ed.) *Manganese in soils and plants*. Australia: Kluwer Academic, 1988. p. 205-218.

ROSOLEM, C. A.; BESSA, M. A.; AMARAL, P. G. do; PEREIRA, H. F. M. Manganês no solo, sua avaliação e toxidez de manganês em soja. *Pesquisa agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 27, n. 2, p. 277-285, fev. 1992.

TANAKA, A.; YOSHIDA, S. Nutritional disorders of the rice plant in Asia. *Philippines: The International Rice Research Institute*, 1970. 51 p.

TANAKA, R. T.; MASCARENHAS, H. A. A.; BULISANI, E. A. Manganese deficiency in soybeans induced by excess lime. In: ARMSTRONG, D. L. (ed). *Better Crops International, Potash & Phosphate Institute, Norcross*, v. 9, n. 2, p. 7, 1993.

VALE, F. Avaliação química da disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes. 1997. 67 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

VALE, F.; ALCARDE, J. C. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 655-662, jul./set. 2002.

VALE, F.; ALCARDE, J. C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 441-451, abr./jun. 1999.

VOLKWEISS, S. J. Fontes e métodos de aplicação. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1988. Jaboticabal. Anais... Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. p. 391-412.

WAGGER, M. G.; PEASLEE, D. E. Low efficiency of manganese fertilization of soybeans on a Haplaquept soil. *Communications of Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 14, n. 5, p. 387-409, 1983.

WILSON, D. O.; BOSWELL, F. C.; OHKI, K.; PARKER, M. B.; SHUMAN, L. M. Soil distribution and soybean plant accumulation of manganese in manganese-deficient and manganese-fertilized field plots. *Soil Science Society American Journal*, Madison, v. 45, n. 3, p. 549-552, May/June 1981.

ANEXOS

Anexo A

TABELA 1A.	Resumo da ANAVA dos teores de cobre nos materiais fertilizantes submetidos aos diferentes extratores.....	170
TABELA 2A.	Resumo da ANAVA para os parâmetros vegetativos avaliados, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 1º cultivo.....	171
TABELA 3A.	Resumo da ANAVA para os teores de cobre na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 1º cultivo.....	172
TABELA 4A.	Resumo da ANAVA para os acúmulos de cobre na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 1º cultivo.....	173
TABELA 5A.	Resumo da ANAVA para os teores de cobre residual no solo, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 1º cultivo.....	174
TABELA 6A.	Resumo da ANAVA para os parâmetros vegetativos avaliados, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 2º cultivo.....	175
TABELA 7A.	Resumo da ANAVA para os teores de cobre na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 2º cultivo.....	176
TABELA 8A.	Resumo da ANAVA para os acúmulos de cobre na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 2º cultivo.....	177
TABELA 9A.	Resumo da ANAVA para os teores de cobre residual no solo, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 2º cultivo.....	178

TABELA 1A. Resumo da ANAVA dos teores de cobre nos materiais fertilizantes submetidos aos diferentes extratores.

Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	87642.38	0,00001
Extratores	9	187662.14	0,00001
Fontes x Extratores	45	21066,43	0,00001
Erro	120		
C.V. (%)	0,85		

TABELA 2A. Resumo da ANAVA para os parâmetros vegetativos avaliados, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 1º cultivo.

Matéria seca de parte aérea por ocasião do perfilhamento (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	3,42	0,01000
Doses	3	59,47	0,00001
Fontes x Doses	15	4,44	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	7,88		
Matéria seca de parte aérea (folhas + colmos)- por ocasião da colheita (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	12,16	0,00001
Doses	3	43,64	0,00001
Fontes x Doses	15	9,18	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	6,52		
Matéria seca de panícula (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	32,44	0,00001
Doses	3	139,43	0,00001
Fontes x Doses	15	12,77	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	9,25		
Matéria seca de raiz (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	15,59	0,00001
Doses	3	103,91	0,00001
Fontes x Doses	15	18,00	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	9,40		
Matéria seca total (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	6,44	0,00001
Doses	3	149,83	0,00001
Fontes x Doses	15	17,44	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	4,95		

TABELA 3A. Resumo da ANAVA para os teores de cobre na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 1^o cultivo.

Teor de cobre na parte aérea por ocasião do perfilhamento (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	50,75	0,00001
Doses	3	89,35	0,00001
Fontes x Doses	15	8,85	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	13,59		
Teor de cobre na parte aérea (folhas+colmos)- por ocasião da colheita (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	21,26	0,00001
Doses	3	93,95	0,00001
Fontes x Doses	15	5,24	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	11,23		
Teor de cobre na panícula (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	19,78	0,00001
Doses	3	101,53	0,00001
Fontes x Doses	15	4,07	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	9,25		
Teor de cobre na raiz (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	64,54	0,00001
Doses	3	405,39	0,00001
Fontes x Doses	15	11,03	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	14,49		
Teor de cobre total (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	67,82	0,00001
Doses	3	399,74	0,00001
Fontes x Doses	15	12,01	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	10,17		

TABELA 4A. Resumo da ANAVA para os acúmulos de cobre na matéria seca considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 1^o cultivo.

Acúmulo de cobre na parte aérea por ocasião do perfilhamento ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	43,43	0,00001
Doses	3	119,06	0,00001
Fontes x Doses	15	5,13	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	14,81		
Acúmulo de cobre na parte aérea (folhas + colmos)- por ocasião da colheita ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	36,24	0,00001
Doses	3	137,35	0,00001
Fontes x Doses	15	6,91	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	10,96		
Acúmulo de cobre na panicula ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	6,98	0,00001
Doses	3	247,17	0,00001
Fontes x Doses	15	4,62	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	11,88		
Acúmulo de cobre na raiz ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	65,18	0,00001
Doses	3	402,973	0,00001
Fontes x Doses	15	12,97	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	15,59		
Acúmulo de cobre total ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	92,96	0,00001
Doses	3	613,74	0,00001
Fontes x Doses	15	15,74	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	9,04		

TABELA 5A. Resumo da ANAVA para os teores de cobre residual no solo, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 1^o cultivo.

Teor de cobre residual no solo - DTPA (mg kg⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P_≤
Fontes	5	147,4	0,00001
Doses	3	566,26	0,00001
Fontes x Doses	15	39,91	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	15,58		
Teor de cobre residual no solo - Mehlich-1 (mg kg⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P_≤
Fontes	5	99,52	0,00001
Doses	3	429,85	0,00001
Fontes x Doses	15	29,15	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	16,78		

TABELA 6A. Resumo da ANAVA para os parâmetros vegetativos avaliados, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 2º cultivo.

Matéria seca de parte aérea por ocasião do perfilhamento (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	12,16	0,00001
Doses	3	9,96	0,00001
Fontes x Doses	15	8,89	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	8,88		
Matéria seca de parte aérea (folhas + colmos)- por ocasião da colheita (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	5,41	0,00001
Doses	3	227,68	0,00001
Fontes x Doses	15	4,62	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	5,23		
Matéria seca de panicula (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	3,83	0,01000
Doses	3	297,56	0,00001
Fontes x Doses	15	3,88	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	8,33		
Matéria seca de raiz (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	33,56	0,00001
Doses	3	15,82	0,00001
Fontes x Doses	15	10,47	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	6,59		
Matéria seca total (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	3,04	0,02000
Doses	3	338,87	0,00001
Fontes x Doses	15	4,67	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	4,47		

TABELA 7A. Resumo da ANAVA para os teores de cobre na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 2º cultivo.

Teor de cobre na parte aérea por ocasião do perfilhamento (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	27,55	0,00001
Doses	3	194,16	0,00001
Fontes x Doses	15	8,82	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	13,64		
Teor de cobre na parte aérea (folhas+colmos)- por ocasião da colheita (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	51,32	0,00001
Doses	3	184,62	0,00001
Fontes x Doses	15	13,21	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	19,88		
Teor de cobre na panícula (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	33,49	0,00001
Doses	3	141,78	0,00001
Fontes x Doses	15	9,30	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	10,04		
Teor de cobre na raiz (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	165,72	0,00001
Doses	3	419,71	0,00001
Fontes x Doses	15	45,22	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	9,83		
Teor de cobre total (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	181,52	0,00001
Doses	3	830,92	0,00001
Fontes x Doses	15	54,13	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	6,57		

TABELA 8A. Resumo da ANAVA para os acúmulos de cobre na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 2º cultivo.

Acúmulo de cobre na parte aérea por ocasião do perfilhamento ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	24,20	0,00001
Doses	3	151,63	0,00001
Fontes x Doses	15	12,98	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	16,75		
Acúmulo de cobre na parte aérea (folhas + colmos)- por ocasião da colheita ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	47,67	0,00001
Doses	3	213,10	0,00001
Fontes x Doses	15	13,72	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	20,98		
Acúmulo de cobre na panicula ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	44,74	0,00001
Doses	3	412,83	0,00001
Fontes x Doses	15	12,84	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	11,08		
Acúmulo de cobre na raiz ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	66,93	0,00001
Doses	3	280,76	0,00001
Fontes x Doses	15	22,57	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	11,95		
Acúmulo de cobre total ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	82,91	0,00001
Doses	3	717,92	0,00001
Fontes x Doses	15	31,24	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	7,98		

TABELA 9A. Resumo da ANAVA para os teores de cobre residual no solo, considerando-se as fontes e doses de cobre referentes ao 2º cultivo.

Teor de cobre residual no solo - DTPA (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P≤
Fontes	5	210,11	0,00001
Doses	3	1212,77	0,00001
Fontes x Doses	15	58,48	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	9,55		
Teor de cobre residual no solo - Mehlich-1 (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P≤
Fontes	5	137,48	0,00001
Doses	3	1028,65	0,00001
Fontes x Doses	15	29,77	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	10,00		

Anexo B

TABELA 1B. Resumo da ANAVA dos teores de manganês nos materiais fertilizantes submetidos aos diferentes extratores.....	180
TABELA 2B. Resumo da ANAVA para os parâmetros vegetativos avaliados, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 1º cultivo.....	181
TABELA 3B. Resumo da ANAVA para os teores de manganês na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 1º cultivo.....	182
TABELA 4B. Resumo da ANAVA para os acúmulos de manganês na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 1º cultivo.....	183
TABELA 5B. Resumo da ANAVA para os teores de manganês residual no solo, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 1º cultivo.....	184
TABELA 6B. Resumo da ANAVA para os parâmetros vegetativos avaliados, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 2º cultivo.....	185
TABELA 7B. Resumo da ANAVA para os teores de manganês na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 2º cultivo.....	186
TABELA 8B. Resumo da ANAVA para os acúmulos de manganês na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 2º cultivo.....	187
TABELA 9B. Resumo da ANAVA para os teores de manganês residual no solo, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 2º cultivo.....	188

TABELA 1B. Resumo da ANAVA dos teores de manganês nos materiais fertilizantes submetidos aos diferentes extratores.

Fonte de variação	·G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	7813,59	0,00001
Extratores	10	55379,93	0,00001
Fontes x Extratores	50	3690,79	0,00001
Erro	132		
C.V. (%)	1,24		

TABELA 2B. Resumo da ANAVA para os parâmetros vegetativos avaliados, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 1º cultivo.

Matéria seca de parte aérea por ocasião do perfilhamento (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	4,80	0,00001
Doses	3	11,98	0,00001
Fontes x Doses	15	2,03	0,02430
Erro	72		
C.V. (%)	14,00		
Matéria seca de parte aérea (folhas + colmos)- por ocasião da colheita (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	8,13	0,00001
Doses	3	22,24	0,00001
Fontes x Doses	15	3,91	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	7,52		
Matéria seca de panícula (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	1,33	0,26000
Doses	3	35,18	0,00001
Fontes x Doses	15	4,84	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	16,25		
Matéria seca de raiz (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	31,25	0,00001
Doses	3	28,35	0,00001
Fontes x Doses	15	15,34	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	11,67		
Matéria seca total (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	17,69	0,00001
Doses	3	47,25	0,00001
Fontes x Doses	15	8,63	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	6,63		

TABELA 3B. Resumo da ANAVA para os teores de manganês na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 1º cultivo.

Teor de manganês na parte aérea por ocasião do perfilhamento (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	56,75	0,00001
Doses	3	476,55	0,00001
Fontes x Doses	15	30,62	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	13,02		
Teor de manganês na parte aérea (folhas+colmos)- por ocasião da colheita (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	2,64	0,03000
Doses	3	29,78	0,00001
Fontes x Doses	15	1,85	0,04000
Erro	72		
C.V. (%)	41,38		
Teor de manganês na panicula (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	5,54	0,00001
Doses	3	46,53	0,00001
Fontes x Doses	15	3,62	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	17,88		
Teor de manganês na raiz (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	2,83	0,02000
Doses	3	44,25	0,00001
Fontes x Doses	15	1,50	0,13000
Erro	72		
C.V. (%)	24,40		
Teor de manganês total (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	10,91	0,00001
Doses	3	126,03	0,00001
Fontes x Doses	15	5,38	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	15,84		

TABELA 4B. Resumo da ANAVA para os acúmulos de manganês na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 1º cultivo.

Acúmulo de manganês na parte aérea por ocasião do perfilhamento ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	39.304	0,00001
Doses	3	474.364	0,00001
Fontes x Doses	15	11.746	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	16,77		
Acúmulo de manganês na parte aérea (folhas + colmos)- por ocasião da colheita ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	5,68	0,00001
Doses	3	44,36	0,00001
Fontes x Doses	15	2,68	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	35,05		
Acúmulo de manganês na panicula ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	11,67	0,00001
Doses	3	134,69	0,00001
Fontes x Doses	15	5,52	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	17,52		
Acúmulo de manganês na raiz ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	12,03	0,00001
Doses	3	45,46	0,00001
Fontes x Doses	15	4,38	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	28,69		
Acúmulo de manganês total ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P \leq
Fontes	5	11,84	0,00001
Doses	3	102,87	0,00001
Fontes x Doses	15	4,34	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	22,86		

TABELA 5B. Resumo da ANAVA para os teores de manganês residual no solo, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 1^o cultivo.

Teor de manganês residual no solo - DTPA (mg kg⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P≤
Fontes	5	102,63	0,00001
Doses	3	301,71	0,00001
Fontes x Doses	15	20,76	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	15,23		
Teor de manganês residual no solo - Mehlich-1 (mg kg⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P≤
Fontes	5	6,80	0,00001
Doses	3	289,67	0,00001
Fontes x Doses	15	3,69	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	14,26		

TABELA 6B. Resumo da ANAVA para os parâmetros vegetativos avaliados, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 2º cultivo.

Matéria seca de parte aérea por ocasião do perfilhamento (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P≤
Fontes	5	2,13	0,07000
Doses	3	213,65	0,00001
Fontes x Doses	15	2,10	0,02000
Erro	72		
C.V. (%)	10,00		
Matéria seca de parte aérea (folhas + colmos)- por ocasião da colheita (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P≤
Fontes	5	12,51	0,00001
Doses	3	71,75	0,00001
Fontes x Doses	15	7,25	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	5,71		
Matéria seca de panicula (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P≤
Fontes	5	4,36	0,01000
Doses	3	110,28	0,00001
Fontes x Doses	15	2,51	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	10,69		
Matéria seca de raiz (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P≤
Fontes	5	11,18	0,00001
Doses	3	46,87	0,00001
Fontes x Doses	15	3,96	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	13,58		
Matéria seca total (g)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P≤
Fontes	5	17,46	0,02000
Doses	3	346,54	0,00001
Fontes x Doses	15	4,75	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	4,80		

TABELA 7B. Resumo da ANAVA para os teores de manganês na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 2º cultivo.

Teor de manganês na parte aérea por ocasião do perfilhamento (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	47,52	0,00001
Doses	3	510,60	0,00001
Fontes x Doses	15	11,24	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	14,74		
Teor de manganês na parte aérea (folhas+colmos)- por ocasião da colheita (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	32,26	0,00001
Doses	3	327,25	0,00001
Fontes x Doses	15	7,99	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	16,31		
Teor de manganês na panícula (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	132,57	0,00001
Doses	3	791,98	0,00001
Fontes x Doses	15	47,17	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	12,29		
Teor de manganês na raiz (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	163,44	0,00001
Doses	3	513,94	0,00001
Fontes x Doses	15	43,13	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	11,63		
Teor de manganês total (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	128,57	0,00001
Doses	3	1050,15	0,00001
Fontes x Doses	15	27,12	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	8,79		

TABELA 8B. Resumo da ANAVA para os acúmulos de manganês na matéria seca, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 2º cultivo.

Acúmulo de manganês na parte aérea por ocasião do perfilhamento ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	$P \leq$
Fontes	5	48,52	0,00001
Doses	3	522,06	0,00001
Fontes x Doses	15	13,99	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	14,61		
Acúmulo de manganês na parte aérea (folhas + colmos)- por ocasião da colheita ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	$P \leq$
Fontes	5	32,32	0,00001
Doses	3	330,14	0,00001
Fontes x Doses	15	6,89	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	16,21		
Acúmulo de manganês na panícula ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	$P \leq$
Fontes	5	59,31	0,00001
Doses	3	463,95	0,00001
Fontes x Doses	15	17,80	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	16,89		
Acúmulo de manganês na raiz ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	$P \leq$
Fontes	5	59,23	0,00001
Doses	3	301,35	0,00001
Fontes x Doses	15	18,24	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	17,84		
Acúmulo de manganês total ($\mu\text{g vaso}^{-1}$)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	$P \leq$
Fontes	5	92,54	0,00001
Doses	3	970,61	0,00001
Fontes x Doses	15	18,27	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	10,09		

TABELA 9B. Resumo da ANAVA para os teores de manganês residual no solo, considerando-se as fontes e doses de manganês referentes ao 2º cultivo.

Teor de manganês residual no solo - DTPA (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	26,89	0,00001
Doses	3	300,95	0,00001
Fontes x Doses	15	18,56	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	11,54		
Teor de manganês residual no solo - Mehlich-1 (mg kg ⁻¹)			
Fonte de variação	G.L.	Valor F	P _≤
Fontes	5	20,23	0,00001
Doses	3	632,07	0,00001
Fontes x Doses	15	18,32	0,00001
Erro	72		
C.V. (%)	9,80		