

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FONTES DE MANGANÊS,
DISPONIBILIDADE PARA A SOJA E DISTRIBUIÇÃO NAS
FRAÇÕES DO SOLO**

**Andréia de Cássia Gomes São João
Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Mendes Coutinho**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências
Agrárias e Veterinárias–Unesp, Câmpus de Jaboticabal,
como parte das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Agronomia (Ciência do Solo).

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

Novembro de 2006

DADOS CURRICULARES DA AUTORA

ANDRÉIA DE CÁSSIA GOMES SÃO JOÃO - nascida em 23 de Janeiro de 1980, no Rio de Janeiro, é Engenheira Agrônoma formada pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro- UFRRJ, em maio de 2003. Foi bolsista do grupo de pesquisas cana-crua, junto a UFRRJ, de 2003 a 2005. Ingressou no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo, nível de Mestrado, em março de 2005.

**Aos meus pais,
Joaquim e Anna pelo apoio e incentivo,
Dedico.**

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre iluminar a minha vida.

Aos meus pais Anna Maria e Joaquim Fernandes, meus irmãos Adriana e Alexandre e toda minha família pelo apoio, compreensão, carinho e confiança.

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Mendes Coutinho pela orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Itamar Andrioli pela classificação dos solos.

À CAPES pela bolsa concedida.

À Galvani Fertilizantes pela produção do SS+Mn e análise química do Mn nos fertilizantes utilizados.

Ao Prof. José Carlos Barbosa pela ajuda nas análises estatísticas.

Ao Prof. Dr. Takashi Muraoka e a Prof. Dra. Mara Cristina Pessôa Cruz pelas sugestões para melhoria deste trabalho.

Aos amigos (as) de pós-graduação Alysson, Fábio, Eurico, Adriana, Gilciléia, Alan, Felipe, Adolfo, Roberto, Elísio, Ernesto, Cínara, Ricardo e Valdeci pelo apoio e amizade.

Às amigas Rachel, Aline, Andressa e Alessandra pelo apoio, carinho e convivência agradável nesses um ano e nove meses de curso.

Aos professores e funcionários do Departamento de Solos e Adubos, em especial à Cláudia, pelas análises laboratoriais, ao Djair pela ajuda na montagem do experimento e à Célia Regina, pelas conversas agradáveis.

Ao meu namorado Amauri Beutler pela ajuda na montagem e condução do experimento e apoio naqueles momentos em que tudo parecia dar errado.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Manganês na planta	4
2.2. Fontes de manganês	6
2.3. Extratores de manganês disponível.....	9
2.4. Fracionamento, distribuição e disponibilidade do Mn nas frações	14
2.5. Relação entre Mn disponível e o Mn nas frações	17
3. MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1. Solos.....	19
3.2. Delineamento experimental e tratamentos	21
3.3. Instalação e condução do experimento	21
3.4. Análises químicas	22
3.4.1. Avaliação da solubilidade do Mn contido nos fertilizantes.....	22
3.4.2. Análise do material vegetal.....	22
3.4.3. Análises das amostras dos solos.....	23
3.4.3.1. Determinação dos teores de Mn disponível	23
3.4.3.2. Fracionamento.....	23
3.5. Eficiência agrônômica de fontes de Mn.....	24
3.6. Análise estatística	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1. Caracterização da solubilidade do Mn contido nos fertilizantes.....	26
4.2. Produção de matéria seca e Mn na planta	28
4.3. Mn disponível no solo	27
4.4. Eficiência agrônômica das fontes de Mn	40

4.5. Fracionamento	42
5. CONCLUSÕES	49
6. REFERÊNCIAS	50

EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FONTES DE MANGANÊS, DISPONIBILIDADE PARA A SOJA E DISTRIBUIÇÃO NAS FRAÇÕES DO SOLO

RESUMO - Realizou-se em casa de vegetação, um experimento para avaliar os efeitos no solo, na planta e na produção de matéria seca da soja em função de doses e fontes de Mn. Avaliou-se ainda, a distribuição do micronutriente em diferentes frações. Utilizou-se um delineamento experimental inteiramente casualizado, segundo um arranjo fatorial 3x6x3 (solo x dose x fonte de Mn). Os solos foram classificados como Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo textura muito argilosa (LVA) e Latossolo Vermelho textura média (LVd). As doses de Mn (0, 5, 10, 20, 40 e 60 mg kg⁻¹), foram fornecidas por superfosfato simples (SS) + Mn (incorporado durante o processo de granulação do SS), Mn "tipo fritas" e MnSO₄. O Mn disponível foi extraído com DTPA e Mehlich-1 (M-1). Os extratores utilizados na avaliação da solubilidade do Mn nos fertilizantes foram: água, ácido cítrico a 20 g L⁻¹ e citrato neutro de amônio mais água. Calculou-se a eficiência agronômica das fontes, tendo-se o MnSO₄ como referência. Estimou-se a distribuição do Mn nas frações trocável, matéria orgânica, óxidos de Fe e Al não cristalinos e cristalinos e residual, por meio de extração seqüencial. A adição de Mn aumentou as concentrações deste micronutriente na planta, independentemente do solo e fonte considerada. A resposta da soja à adubação com Mn em termos de produção de matéria seca dependeu do teor inicial de Mn dos solos. No RQ e LVA, que apresentaram baixos teores de Mn, houve aumento significativo na produção de matéria seca da parte aérea da soja. A fonte Mn "tipo fritas" apresentou menor eficiência agronômica em comparação ao SS+Mn e ao MnSO₄. A garantia do Mn pelo teor total não indicou a real disponibilidade do micronutriente para a soja. Os extratores DTPA e M-1 foram eficientes na avaliação da disponibilidade de Mn para a soja. Nos latossolos, a maior parte do Mn esteve associada às frações residual e óxidos de Fe e Al cristalinos e não-cristalinos e no RQ, ligada às frações trocável e residual. O Mn acumulado na parte aérea da soja e o extraído pelas soluções de DTPA e M-1 estiveram associados à fração trocável.

Palavras-chave: *Glycine max* (L.) Merrill, extração seqüencial, micronutriente, extratores.

AGRONOMIC EFFECTIVENESS OF MANGANESE SOURCES, AVAILABILITY TO SOYBEAN AND DISTRIBUTION ON SOIL FRACTIONS

SUMMARY –A greenhouse experiment was carried out to evaluate the effects in soil, plant and soybean dry matter yield in function of manganese rates and sources. The distribution of manganese in different fractions was evaluated. A completely randomized design in a factorial arrangement 3x6x3 (soil x rate x Mn source) was used. The soils were classified as Typic Quartzipsamment (soil 1), clayey Typic Haplustox (soil 2) and sandy clay loam Typic Haplustox (soil 3). Mn rates were 0, 5, 10, 20, 40 e 60 mg kg⁻¹ using single superphosphate + Mn (micronutrient incorporated in ordinary superphosphate granulation), "Fritted" Mn and manganese sulphate. The available Mn was determined with Mehlich-1 (M-1) and DTPA. The extractants used to evaluate Mn solubility in fertilizers were: water, 20 g L⁻¹ citric acid and neutral ammonium citrate solutions. The agronomic effectiveness of the manganese sources was calculated using manganese sulphate as reference. Using sequential extraction, the soil Mn was partitioned into exchangeable, organic, amorphous Fe and Al oxides, crystalline Fe and Al oxides and residual forms. Mn fertilization increased Mn content in soybean shoot, regardless to soil and source considered. Dry matter yield depended of Mn initial in soils. In soils 1 and 2, which had low Mn content, occurred an increase in soybean dry matter yield. The DTPA and M-1 extractants were efficient to evaluate the Mn availability to soybean. The "fritted" Mn source resulted lower agronomic effectiveness in comparison to SS+Mn and MnSO₄. The guarantee on total Mn content in fertilizers did not indicate the availability of the micronutrient to soybean. In soils 2 and 3, higher Mn contents were found in amorphous Fe and Al oxides and crystalline Fe and Al oxides and residual fractions. In the sandy soil (soil 1), higher contents were found in exchangeable and residual fractions. Multiple regression analysis showed that the Mn in soybean shoot and Mn extracted by DTPA and by Mehlich-1 were associated with soil exchangeable fractions.

Keywords: Glycine max (L.) Merrill, sequential extraction, micronutrient, extractants.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento tecnológico da agricultura, o uso de cultivares com alto potencial produtivo e o uso intensivo do solo, ocorre uma maior remoção de micronutrientes, esgotando gradativamente a sua reserva nos solos. Este fato tem contribuído para o aparecimento de deficiência de micronutrientes, inclusive nas regiões tradicionais de cultivo.

No Brasil, vêm ocorrendo com frequência problemas de deficiência de manganês em soja, devido principalmente à utilização de solos menos férteis ou que receberam doses elevadas de calcário incorporado superficialmente ou, no caso do plantio direto, sem incorporação (TANAKA et al., 1993; OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2000). Além do teor inicial de Mn e do pH do solo, parece que a magnitude da resposta ao micronutriente também está associada à textura do solo e a fonte do micronutriente empregada (MASCAGNI JÚNIOR & COX, 1985a,b).

Atualmente, a principal matéria-prima empregada pelas indústrias de fertilizantes de micronutrientes são as "fritas". Entretanto, VALE & ALCARDE (1999) constataram que as comercializadas hoje no Brasil, não são realmente "fritas", devido aos micronutrientes não estarem fundidos com silicatos, que é a característica do produto. São somente produtos obtidos da solubilização parcial com ácido sulfúrico de resíduos metálicos, apresentando uma parte do micronutriente na forma de sulfato, de boa disponibilidade, e outra parte do micronutriente de disponibilidade duvidosa.

Nos últimos anos tem aumentado a prática de distribuir o micronutriente em mistura com as formulações NPK (LOPES, 1999), pela diminuição de custos e pela maior facilidade em aplicar uniformemente o fertilizante com micronutriente, já que as quantidades aplicadas são normalmente pequenas.

Embora aparentemente simples, essa combinação poderá apresentar problemas. Quando a fonte de Mn é misturada a seco com outros fertilizantes, em função da

granulometria e densidade dos produtos, pode ocorrer segregação durante a manipulação ou aplicação, resultando em uma distribuição desuniforme de Mn no campo.

Este problema pode ser eliminado através da incorporação uniforme de Mn em um fertilizante contendo macronutriente (granulado) durante o processo de fabricação. Porém, é importante saber se a disponibilidade de Mn para as plantas é afetada devido às reações químicas que podem ocorrer durante o processo de incorporação ou após a aplicação do fertilizante no solo.

Por outro lado, a legislação brasileira de fertilizantes procura fornecer alguma característica para cada produto e especifica a garantia mínima do micronutriente. Essas especificações, entretanto, podem não assegurar a efetiva disponibilidade dos mesmos às plantas, uma vez que VALE & ALCARDE (1999) observaram que o teor total de Mn não foi um critério adequado para definir a disponibilidade do elemento às plantas. Recentemente, além da determinação do teor total, permitiu-se também, opcionalmente, declarar o teor solúvel em água.

Na recomendação da adubação com micronutrientes, o conhecimento da disponibilidade no solo para as plantas é fundamental. Com isso, utiliza-se a análise química do solo como diagnóstico da disponibilidade desse micronutriente para as plantas. Por outro lado, esta disponibilidade pode ser influenciada por atributos do solo como: pH, teor de argila, matéria orgânica e teor de óxidos (MASCAGNI JÚNIOR & COX, 1985a; ABREU et al., 1994a; SHUMAN, 1977).

Várias soluções extratoras como ácidos, sais e quelatos têm sido utilizadas de modo a definir o nível deficiente, adequado ou tóxico no solo. Porém, as soluções DTPA e Mehlich-1 são as mais utilizadas pelos laboratórios de análises do Brasil (ABREU et al., 1996).

Segundo SIMS & JOHNSON (1991) é necessário o conhecimento das diversas formas de um elemento no solo, para que se possa escolher uma solução química que remova imediata e potencialmente, os teores disponíveis dos solos para as plantas. Dessa forma, a técnica de extração sequencial ou fracionamento possibilita identificar extratores químicos potenciais, com capacidade de extrair o micronutriente das frações

responsáveis pelo seu fornecimento às plantas. Além disso, esta técnica permite também estimar a quantidade do micronutriente (nativo ou aplicado), em cada fração e, conseqüentemente, o deslocamento deste de um reservatório para outro e as implicações dessa redistribuição no aproveitamento do micronutriente pelas plantas.

No Brasil, as pesquisas relacionadas com os aspectos mencionados são incipientes. Desta forma, os objetivos deste trabalho foram:

1. Caracterizar a solubilidade do Mn contido em fertilizantes, por meio de extratores químicos e relacioná-la com a utilização do micronutriente pelas plantas de soja.
2. Verificar o efeito de fontes e doses de Mn na produção de matéria seca, nas concentrações do micronutriente na parte aérea da soja, e no Mn disponível do solo.
3. Determinar a eficiência agronômica de três fontes de Mn, tendo-se o MnSO_4 como fonte referência.
4. Avaliar a distribuição de Mn em diferentes frações em função da aplicação do micronutriente e do tipo de solo.
5. Relacionar o micronutriente em diversas frações e a quantidade acumulada na parte aérea das plantas de soja.
6. Relacionar o Mn em diferentes frações e o extraível pelas soluções DTPA e Mehlich-1.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Manganês na planta

O Mn tem papel importante no metabolismo das plantas, atuando como ativador de enzimas, síntese de clorofila e fotossíntese (FAGERIA, 2001). A deficiência de Mn é caracterizada por clorose internerval nas folhas mais novas, devido a redução na síntese de clorofila (OHKI, 1984). O efeito da deficiência de Mn na cultura da soja pode refletir-se diretamente no desenvolvimento vegetativo, na produção de grãos, na produção de matéria seca e na concentração do nutriente nos tecidos vegetais.

MURAOKA et al. (1983) observaram diminuição na concentração de Mn nas plantas, não sendo observado, entretanto, diminuição na produção de matéria seca com aumento do pH do solo, devido à utilização de calcário.

Aumento significativo na produção de soja foi observado por WILSON et al. (1983) após aplicação do micronutriente, entretanto, no último ano de experimento, após a realização da calagem, verificaram redução dos teores de Mn na parte aérea da soja. CHIMELLO (2001) ao avaliar o efeito residual da calagem e do Mn nos teores de Mn na parte aérea da soja, verificou diminuição nos teores na planta de 610 mg kg⁻¹ para 58 mg kg⁻¹ de Mn quando o pH foi elevado de 4,1 a 5,4.

Em experimentos conduzidos por três anos em solos arenosos, SHUMAN et al. (1979) notaram somente no terceiro ano de experimento, no qual o pH do solo era 6,9, severa deficiência de Mn em soja, com diminuição da concentração do micronutriente na parte aérea da soja, entretanto, não foram observadas diferenças na produção de soja.

Diminuição na produção de matéria seca da soja foi observada por OHKI (1981), NOVAIS et al. (1989) e KOMATUDA et al. (1993) sob condições de deficiência de Mn.

Dentro deste contexto, os diferentes cultivares de soja podem apresentar comportamento diferenciado em condições de deficiência de Mn. KOMATUDA et al. (1993) ao avaliarem quatro cultivares de soja em solução nutritiva sob diferentes doses de Mn, não observaram sintomas de deficiência de Mn, porém verificaram redução na altura das plantas do cultivar Doko.

Outros autores afirmam ocorrer diferenças entre os cultivares, tanto na produção como na concentração na planta de soja. ABREU et al. (1995) verificaram variação entre doze cultivares de soja quanto à produção de matéria seca tanto na ausência como na presença de Mn. Entretanto, não foi observada diferença entre os cultivares quando a característica avaliada foi a concentração de Mn na parte aérea da soja. OLIVEIRA et al. (1997) não observaram diferença significativa, entre os cultivares de soja em relação à concentração de Mn na planta, porém constataram variação na redução da produção de matéria seca.

MASCARENHAS et al. (1990) ao estudarem o comportamento de cultivares de soja em solução nutritiva, sob diferentes doses de Mn, observaram que somente alguns cultivares apresentaram diferenças em relação à produção de matéria seca. Entretanto, mesmo sob altas doses de Mn, os autores verificaram baixo teor na parte aérea, o que estaria relacionado com a resistência à toxidez de Mn.

Ao estudar oito cultivares de soja, PARKER et al. (1981) encontraram variação na concentração foliar de Mn de 10 a 17 mg kg⁻¹ nas plantas não adubadas com Mn e de 20 a 28 mg kg⁻¹ naquelas adubadas com o micronutriente.

Segundo OHKI et al. (1980), os cultivares de soja que cresceram sob deficiência severa de Mn não apresentaram diferenças quanto à concentração de Mn nas folhas. Por outro lado, aqueles cultivados em condições de deficiência média de Mn apresentaram variação na concentração do micronutriente nas folhas. Além disso, todos os cultivares submetidos a condição de extrema deficiência, apresentaram sintomas severos, porém, diferença significativa entre os cultivares só foi observada quando estes foram cultivados em deficiência média de Mn.

Na literatura, diferentes valores de nível crítico de Mn para a soja são mencionados. Segundo BATES (1971), essa discrepância deve-se à grande variação

da concentração dos nutrientes entre as partes das plantas e ao estágio de desenvolvimento da cultura.

OHKI (1976) ao avaliar a soja, cultivar Bragg, em solução nutritiva, encontrou nível crítico de Mn em folhas recém-maduras, de $10 \mu\text{g g}^{-1}$. Em experimentos de campo, OHKI et al. (1977) determinaram o nível crítico de Mn em folhas de soja recém maduras, de 8, 7, 10, 20 e $22 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente para as folhas amostradas 4, 6, 9, 12 e 14 semanas após o plantio. OHKI et al. (1979) determinaram nível crítico de Mn de $12 \mu\text{g g}^{-1}$ em folhas de soja recém maduras amostradas no estágio R2. Em folhas de soja com 30 dias, MASCAGNI JÚNIOR & COX (1985b), determinaram nível crítico de Mn de 16 mg kg^{-1} .

Em outros estudos de campo conduzidos em seis locais diferentes com soja cultivar Lee, COX (1968) observou resposta à aplicação de Mn na produção de soja desenvolvida somente em um local, a qual tinha cerca de 14 mg kg^{-1} de Mn nas folhas. Entretanto, não observou resposta para aquelas desenvolvidas nos outros cinco locais, cujas concentrações variaram de 25 a 60 mg kg^{-1} , considerando que o nível crítico estava entre este intervalo.

2.2 Fontes de manganês

Diversas fontes são utilizadas na correção da deficiência de Mn em soja, entre elas Mn-EDTA, Mn-lignosulfonato, óxidos, cloretos, sulfatos, oxissulfatos e óxidos silicatados (fritas). Além dessas fontes, tem-se utilizado no Brasil micronutrientes misturados com fertilizantes NPK granulados.

As fontes de Mn apresentam diferenças na solubilidade e eficiência agronômica. Segundo FISKEL & MOURKIDES (1955), plantas de tomate tiveram maior desenvolvimento quando o Mn foi fornecido na forma de MnSO_4 quando comparado ao, MnO_2 e ao Mn-EDTA. O resultado foi atribuído à maior solubilidade em água do sulfato em relação às outras fontes. Da mesma forma, em soja, verificou-se uma maior concentração de Mn nas plantas e maior produção quando foi aplicado MnSO_4 comparado ao MnO (ABREU et al., 1996) e Mn-EDTA (RANDALL et al., 1975).

No entanto, VOHT & CHRISTENSON (1980) demonstraram que o MnSO_4 e o MnO apresentaram efeito semelhante na concentração de Mn na soja, sendo essa maior que aquela promovida pelo oxissulfato de Mn.

Além disso, ao avaliar o MnSO_4 , MnO e "fritas", SHUMAN et al. (1979) observaram que o MnSO_4 e o MnO promoveram maiores concentrações do micronutriente nas plantas de soja em relação às "fritas", provavelmente devidos às diferenças na solubilidade das fontes.

MASCAGNI JÚNIOR & COX (1985d) estudaram o efeito das fontes MnSO_4 , oxissulfato, MnO , Mn-EDTA, Mn-DTPA e Mn-lignosulfonato na concentração de Mn e produção do milho e da soja. Os autores verificaram que a aplicação de MnSO_4 e o oxissulfato promoveram aumento na concentração de Mn na soja e no milho. Por outro lado, a aplicação das outras fontes não foi eficiente no aumento da concentração de Mn na planta. Em relação à produção, não foi observado aumento significativo, tanto para o milho como para a soja, após o fornecimento de Mn pelas diferentes fontes.

Neste contexto, VALE & ALCARDE (1999) avaliaram a solubilidade de micronutrientes contidos em fertilizantes simples com uso de diferentes extratores químicos (água, soluções de ácido cítrico a 20 g L^{-1} , de citrato neutro de amônio na diluição 1+9, de DTPA e de EDTA), verificando baixa solubilidade das fritas em todos os extratores testados. Verificaram que as "fritas" comercializadas no Brasil, não são realmente "fritas", pois os micronutrientes não estão fundidos com silicatos, que é a característica do produto. Os autores encontraram nesses produtos teores elevados de elementos metálicos que não estão garantidos pelos fabricantes, principalmente ferro, além de cádmio, chumbo e níquel, os quais são considerados metais pesados tóxicos, indício da utilização de produtos não contemplados como fonte de Mn pela legislação.

No Brasil, estudos sobre a eficiência agrônômica de fontes de Mn são incipientes. Fertilizantes "tipo fritas", entretanto, são atualmente a principal matéria-prima empregada pelas indústrias de fertilizantes, visando o fornecimento de Mn.

Por outro lado, recentemente no Brasil, os micronutrientes têm sido incorporados em fertilizantes granulados e carregadores de macronutrientes. No processo de incorporação, elimina-se a segregação que ocorreria durante a manipulação ou

aplicação, pois os micronutrientes são incorporados durante o processo de granulação. Um exemplo disso é a incorporação de Mn no superfosfato simples (SS).

COUTINHO NETO et al. (2003) ao avaliarem a eficiência agronômica de várias fontes de Zn para o milho, verificaram que o sulfato de zinco e os fertilizantes fosfatados zincados foram muito mais eficientes do que o Zn "tipo fritas". VALE (2001) encontrou índice de eficiência agronômica de fontes de Zn para o arroz e o milho, em relação ao sulfato de Zn, próximo de 90% para o óxido de zinco e de 50% para as "fritas".

Por outro lado, a legislação brasileira de fertilizantes especifica como garantia mínima do micronutriente a determinação do teor total, permitindo-se também, opcionalmente, declarar o teor solúvel em água.

MASCAGNI JÚNIOR & COX (1985d) ao estudarem diferentes fontes de Mn (MnSO_4 , Mn-oxissulfato, MnO, Mn-EDTA, Mn-DTPA e Mn-lignosulfonato) observaram uma alta variabilidade na solubilidade desses produtos (71 a 100%). Os autores destacaram ainda, que no MnSO_4 com menor solubilidade em água, apenas 83% do Mn estava na forma divalente.

VALE & ALCARDE (1999) determinaram a solubilidade dos micronutrientes em fertilizantes simples comerciais, pelo uso de extratores químicos, correlacionando-os com a absorção pelas plantas. As amostras dos fertilizantes foram analisadas quanto ao teor total e quanto aos teores solúveis em água e nas soluções de ácido cítrico (AC) 20 g L⁻¹, EDTA, DTPA e citrato neutro de amônio (CNA) (1+9). Ao correlacionar os teores de cada micronutriente extraído pelas diferentes soluções e as concentrações encontradas nas plantas para avaliar o melhor extrator para cada micronutriente, observaram que o ácido cítrico foi promissor na caracterização da disponibilidade de Mn para as plantas. Os autores relataram que em relação aos teores extraídos dos fertilizantes solúveis em água, o DTPA extraiu mais Mn, seguido pelo AC, CNA e água. Para os fertilizantes insolúveis em água, o ácido cítrico foi o que extraiu mais Mn, porém foi observado, para todos os extratores, que o Mn foi pouco solubilizado nos fertilizantes "tipo fritas". Ainda segundo os autores, a garantia dos micronutrientes catiônicos pelo teor total, conforme exigência da legislação brasileira, não indicou a real disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes.

ALCARDE & VALE (2003) mostraram que a solubilidade em água dos micronutrientes presentes em formulações NPK foi inferior ao DTPA, EDTA, AC e CNA, e que o teor total, não era um critério adequado do ponto de vista agronômico.

BASTOS (2004) avaliou a disponibilidade de Mn contido nos fertilizantes $\text{MnSO}_4(\text{p.a.})$, $\text{MnO}_2 \text{ p.a.} + \text{MnO (ind.)}$, $\text{MnO}_2 \text{ ind.} + \text{MnO ind.}$, $\text{MnO}_2 \text{ ind.}$, $\text{MnO}_2 \text{ p.a.}$ e MnO ind. para as plantas de arroz, por diferentes soluções extratoras, e verificou que o teor total não expressou a real eficiência do micronutriente contido nos fertilizantes.

Segundo COUTINHO NETO et al. (2003), apenas o Zn solúvel nos extratores ácido cítrico e citrato neutro de amônio relacionaram-se com o índice de eficiência agronômica.

2.3. Extratores de manganês disponível

Na recomendação da adubação com micronutrientes, o conhecimento da disponibilidade no solo para as plantas é fundamental. Isto é importante para evitar gastos desnecessários e excessos na aplicação que podem causar toxicidade, ou a aplicação de pequenas doses, insuficientes para as culturas.

A disponibilidade de Mn nos solos é influenciada por diversos fatores, entre eles o pH do solo. MASCAGNI JÚNIOR & COX (1985c) verificaram que em pH (água) superior a 6,2, os problemas de deficiência de Mn em soja aumentaram. No Brasil, NOVAIS et al. (1989) detectaram sintomas de deficiência quando o pH (água) do solo era superior a 6,5. Da mesma forma, TANAKA et al. (1992) em estudo sobre deficiência de Mn em soja, induzida por excesso de calcário, observaram sintomas quando o pH (CaCl_2) era superior a 5,9.

Outros fatores que afetam a disponibilidade de Mn são a textura e o teor de matéria orgânica do solo. ABREU et al. (1994a) observaram que em solos de textura mais argilosa são necessários teores mais elevados de Mn do que naqueles de textura mais arenosa, para se obter a mesma concentração do elemento na planta, porque o Mn pode ser retido a grupos funcionais das superfícies das argilas e compostos

orgânicos. COX (1968), em experimentos de campo, observou que doses menores de Mn devem ser recomendadas para solos arenosos.

Segundo SHUMAN (1977), solos com teores elevados de argila e matéria orgânica, por apresentarem maior CTC, possuem maior capacidade de retenção de metais catiônicos que solos mais arenosos e com teores menores de matéria orgânica.

Segundo VALADARES & CAMARGO (1983) o Mn disponível no solo depende principalmente do material de origem e de alguns fatores como o pH, a matéria orgânica e a textura dos solos. Em vista disso, ocorre discordância na literatura em relação ao nível crítico de Mn no solo, que é uma ferramenta fornecedora de informações sobre a possibilidade de resposta da planta à adubação com Mn. Segundo RAIJ et al. (1997), teores de Mn no solo extraídos com DTPA acima de $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$, são considerados altos. Ao utilizar o extrator M-1, GALRÃO (1989) não obteve aumento significativo na produção de soja, quando os teores de Mn no solo eram superiores a $4,2 \text{ mg dm}^{-3}$, concluindo que o nível crítico deste micronutriente no solo era inferior a este.

Os níveis críticos de Mn no solo para a soja, utilizando respectivamente os extratores M-1, DTPA e AB-DTPA foram de 2,6; 0,2 e $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (SHUMAN et al., 1980). Em experimentos de campo, MASCAGNI JÚNIOR & COX (1985a) determinaram níveis críticos de Mn no solo para a soja utilizando o extrator M-1, de 4,7 e $9,7 \text{ mg dm}^{-3}$, quando o pH do solo era 6,0 e 7,0, respectivamente.

Na avaliação da disponibilidade do Mn para as plantas, extratores que simulavam a força de extração das raízes, utilizando água, ácidos ou bases diluídas e soluções salinas foram desenvolvidas inicialmente. Mas, segundo SIMS & JOHNSON (1991), a água e as soluções salinas, em geral, não conseguiam dissolver quantidades suficientes do elemento, que refletisse com precisão a capacidade do solo de manter um nível adequado do micronutriente no solo.

Os extratores podem ser classificados em diferentes categorias, dentre elas, soluções ácidas e soluções complexantes. Os extratores ácidos extraem os metais, principalmente, pela dissolução dos minerais de argila, sendo a quantidade dependente da concentração do ácido, do tempo de extração e da relação solo/solução. As soluções quelantes combinam-se com o íon metálico em solução formando complexos

solúveis, diminuindo a sua atividade iônica na solução do solo. Em consequência, os íons desorvem da superfície do solo ou da fase sólida para restabelecer o equilíbrio das formas iônicas na solução (ABREU et al., 2002).

Na determinação da disponibilidade do Mn, várias soluções extratoras foram testadas, como o acetato de amônio, HCl, Mehlich-1 e 3 (M-1 e M-3), EDTA, H_3PO_4 , CaCl_2 , Resina e DTPA. No Brasil, porém, as soluções DTPA e M-1 (HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) são as mais utilizadas pelos laboratórios de análises (ABREU et al., 1996).

Essas metodologias de análise de micronutrientes têm sido estudadas objetivando uma melhor expressão dos seus teores nos solos e uma maior adequação às análises de rotina dos laboratórios. Segundo BORKERT (1991), as soluções ácidas extraem mais Mn do que as alcalinas, salinas ou de complexos orgânicos. Outros autores também observaram maior extração pelas soluções ácidas (ABREU et al., 1996, 2004; PEREIRA et al., 2001; ANJOS & MATTIAZZO, 2001; MOREIRA et al., 2006).

A eficiência das soluções na avaliação da disponibilidade dos micronutrientes no solo pode ser feita correlacionando-se a quantidade extraída pela solução com a quantidade ou com a concentração do elemento nas plantas. Este sistema é o mais empregado nas pesquisas (ABREU et al., 2002). O melhor extrator é aquele que apresentar maior correlação com a extração pelas plantas.

A inclusão de alguns atributos do solo (pH, teor de argila, matéria orgânica, teor de óxidos e CTC) nos modelos de estimativa da disponibilidade de Mn às plantas tem sido utilizada por alguns pesquisadores na tentativa de aumentar a predição do Mn absorvido pela planta.

Dessa forma, SALCEDO et al. (1979), ao avaliarem a disponibilidade de Mn, através da correlação entre o Mn extraído do solo por seis métodos, com o absorvido pelas plantas de soja e alguns atributos de doze solos dos EUA, observaram que o teor de MnO foi o atributo do solo que melhor se correlacionou com o Mn absorvido pela soja.

MASCAGNI JÚNIOR & COX (1985a) conduziram 38 experimentos de campo utilizando a soja. Verificaram através de um estudo de regressão que o pH do solo ou o Mn extraível (DTPA e M-1), isoladamente, explicaram menos de 30% da variação na produção da soja. Por outro lado, quando essas variáveis foram consideradas conjuntamente, os coeficientes de determinação (R^2) aumentaram para 0,56** e 0,59** para os extratores M-1 e M-3, respectivamente. Além disso, verificaram que a inclusão dos atributos do solo, matéria orgânica e CTC, nos modelos, não promoveu aumento nos coeficientes de determinação.

Ao compararem soluções extratoras M-1, M-3 e DTPA, na avaliação do Mn para a planta de arroz, RODRIGUES et al. (2001) observaram que as soluções DTPA e M-1 foram menos eficientes que a solução M-3, apresentando, na média, as menores capacidades de extração e as menores correlações com a concentração e a quantidade acumulada na planta. Notaram ainda, que a solução DTPA foi mais eficiente que a solução M-1.

ABREU et al. (1996, 2004) também notaram o melhor desempenho do DTPA, comparado ao M-1, na avaliação da disponibilidade do Mn para a soja. ROSOLEM et al. (1992) observaram que quando foi feita a adubação da soja utilizando $MnSO_4$, o DTPA representou melhor a disponibilidade de Mn, comparado ao M-1, embora os dois extratores tenham sido eficientes.

Ao estudar a influência do pH nos teores de Mn extraível pelas soluções cloreto de cálcio, acetato de amônio, resina, DTPA, ácido fosfórico, M-1, HCl e acetato de amônio + hidroquinona, utilizando a soja, ABREU et al. (1994a,b) encontraram dificuldades na definição do melhor extrator para a análise de Mn em solos. Observaram que para alguns métodos, a disponibilidade de Mn foi melhor avaliada quando a interpretação era acompanhada de alguns atributos do solo. Assim, em solos não adubados com Mn, a interpretação foi mais confiável quando acompanhada do valor de pH ou do teor de argila, entretanto nos solos que receberam adubação com esse micronutriente, a disponibilidade foi melhor estimada pelos extratores: cloreto de cálcio, acetato de amônio e resina. Foi observado ainda, que as soluções ácidas e o DTPA somente foram eficazes em avaliar o Mn disponível quando a interpretação foi

acompanhada do valor de pH. Observaram correlação significativa entre o Mn acumulado na soja e o Mn extraído em 10 solos, tanto pelo DTPA quanto pelo M-1.

Procurando avaliar a disponibilidade de Mn para o feijoeiro pelos extratores H_2SO_4 , HCl, ácido cítrico, MgCl_2 , CaCl_2 , CoSO_4 , acetato de cálcio, acetato de amônio, KNO_3 , DTPA e EDTA, em seis solos, MURAOKA et al. (1983) relataram que o CaCl_2 foi o que melhor estimou a disponibilidade do micronutriente para o feijoeiro.

RANDALL et al. (1976) encontraram altos coeficientes de correlação entre Mn nas plantas de aveia e o extraído de cinquenta e sete solos por dezoito extratores, afirmando que o DTPA foi um dos melhores extratores.

Outros autores, como SHARPE & PARKS (1982) ao utilizar os extratores M-1, DTPA e acetato de amônio, observaram que o M-1 extraiu três a quatro vezes mais Mn que o DTPA e cinco a seis vezes mais que o acetato de amônio. Além disso, ao considerar o pH do solo notaram que a disponibilidade de Mn foi melhor avaliada pelo DTPA em relação ao M-1. Por outro lado, SHUMAN & ANDERSON (1974) estudaram a influência do pH do solo na disponibilidade de Mn extraído pelas soluções M-1, DTPA, EDDHA, água, acetato de amônio e acetato de amônio + hidroquinona, para a soja. Observaram que quando o pH era 4,8, o melhor extrator foi a água. Entretanto, ao aplicar calcário, elevando o pH para 5,8 e 6,8, a disponibilidade para as plantas de soja foi melhor estimada pelo DTPA.

BORGES & COUTINHO (2004b) compararam as soluções DTPA, HCl, M-1 e M-3, na avaliação da disponibilidade de Mn para o milho. Por meio de um estudo de regressão, os autores obtiveram coeficientes de determinação (R^2) de 0,34 e 0,30 no solo argiloso (LV) e de 0,83 e 0,80 no solo arenoso (RQ), respectivamente para o DTPA e o M-1. Foi observado ainda, que a inclusão da variável pH permitiu uma melhor interpretação da disponibilidade do metal para as plantas pelos quatro extratores, no LV. No RQ, a inclusão da variável pH foi significativa apenas para os extratores DTPA e M-1, o que segundo os autores foi devido à menor variação nos valores de pH ocorrida neste solo.

MOREIRA et al. (2006) utilizando solos de textura média, submetidos ao sistema de semeadura direta, verificaram que dentre as soluções extratoras DTPA, M-1, M-3 e HCl, o DTPA foi o que avaliou melhor a disponibilidade de Mn para a soja.

2.4. Fracionamento, distribuição e disponibilidade do Mn nas frações

Os elementos do solo podem ser divididos em frações específicas, as quais podem ser extraídas seletivamente, usando reagentes apropriados. O uso da extração seqüencial, embora demande mais tempo, pode fornecer informações detalhadas sobre a origem, o modo de ocorrência, a disponibilidade biológica e físico-química e mobilização e transporte de metais no solo (TESSIER, 1979).

A escolha dos extratores que sejam eficientes, e ainda, seletivos na solubilização de uma determinada forma do elemento, é a principal dificuldade encontrada na utilização da extração seqüencial para metais. Dessa forma, segundo MILLER et al. (1986), a ordem de extração dos reservatórios pelos extratores requer a consideração da seletividade para combater, ou pelo menos minimizar, a solubilização das demais frações num só extrato.

Os esquemas de fracionamento não são padronizados devido serem utilizados para diferentes propósitos. Dessa maneira, nenhum esquema particular de extração seqüencial é necessariamente o melhor em todos os casos.

De acordo com SHUMAN (1991), o fracionamento de metais do solo, inicia-se com os reagentes menos agressivos, de menor temperatura e tempo de agitação para aqueles de maior temperatura, tempo de agitação e mais agressivos.

A maior parte da literatura sobre extração seqüencial foi desenvolvida nas áreas de geoquímica e ciência ambiental. Vários esquemas de extração seqüencial foram propostos, mas na área agronômica o mais utilizado é aquele desenvolvido por SHUMAN (1979, 1985) para solos ácidos que não apresentam quantidades apreciáveis de carbonatos e sulfetos. O procedimento inclui as seguintes frações: trocável, matéria orgânica, óxido de manganês, óxido de ferro não-cristalino, óxido de ferro cristalino e residual.

No Brasil, vários trabalhos utilizaram essa seqüência de extração, algumas vezes, retirando alguma fração do esquema (CONSOLINI, 1998; 2003, CHIMELLO, 2001, ANDRÉ et al., 2003, BORGES & COUTINHO, 2004a e MOREIRA et al., 2006).

Variações em alguns atributos do solo afetam a distribuição do Mn nas frações do solo como o pH, a textura do solo, o teor de óxidos e a matéria orgânica. SHUMAN (1988) aplicou restos da cultura de trigo, para aumentar o teor de matéria orgânica em oito solos, e verificou aumento na quantidade de Mn nas frações trocável, orgânica e óxidos de Fe não cristalinos e diminuição na fração residual e de óxidos de Fe cristalinos.

SIMS & PATRICK (1978) e SIMS et al. (1979), ao estudarem o efeito do pH na distribuição de alguns micronutrientes nas frações solúveis em água, trocável, orgânica, óxidos de Fe cristalinos, óxidos de Mn, óxidos de Fe não cristalinos e residual, notaram maiores quantidades de Mn extraídas das frações trocável e orgânica, em baixos valores de pH.

ZHANG et al. (1997), estudando a distribuição do Mn nas frações do solo, observaram que quando o pH do solo encontrava-se abaixo de 6,5, predominou o Mn ligado à matéria orgânica, porém, com a elevação do pH ocorreu distribuição do Mn para as frações menos solúveis, como os óxidos de ferro não-cristalinos.

CHIMELLO (2001), ao estudar a distribuição de Mn nas frações de um latossolo textura média, aplicou três doses de material corretivo e observou que com a elevação do pH ocorreu redistribuição do Mn da fração mais solúvel (trocável) para as menos solúveis (óxidos de Fe e Al cristalinos e não-cristalinos).

Estudando o fracionamento de alguns solos da solos dos EUA, SHUMAN (1979) verificou maiores quantidades de Mn na fração matéria orgânica de solos argilosos em relação aos solos arenosos. Além disso, observou que ao aplicar Mn, o micronutriente foi encontrado principalmente nas frações trocável e matéria orgânica de solos arenosos. Em solos com altos teores de óxidos de ferro, SHUMAN (1985) encontrou maiores quantidades de Mn na fração óxidos de Fe.

Em solos de textura média, submetidos ao sistema de semeadura direta, MOREIRA et al. (2006) notaram que nas parcelas sem aplicação de Mn, 44,2% do Mn

(soma das frações) encontrava-se na forma residual e apenas 15,5% na forma orgânica. Após a aplicação de 48 kg ha⁻¹ de Mn, a quantidade de Mn na forma orgânica passou para 51,9 % do Mn total, e apenas 20% ficou na forma residual, demonstrando que a maior parte do Mn estava retido na MO do solo.

BORGES & COUTINHO (2004a) estudaram a distribuição de Mn nas frações de dois solos, após a aplicação de bio sólido. Os autores verificaram que as frações residual, óxidos de Fe e Al cristalinos e não-cristalinos foram as maiores responsáveis pela distribuição de Mn no solo argiloso e no caso do solo arenoso, foram as frações residual e trocável, devido a variação nos teores de óxidos e argila entre os solos estudados.

Da mesma forma, SIMS (1986) observou predominância de Mn nas frações oxídicas em solos argilosos, ao passo que em solos arenosos, a maior proporção de Mn encontrava-se na fração trocável. Além disso, observou que a distribuição do micronutriente nas frações foi alterada pelo pH do solo, predominando em pH inferior a 5,2, o Mn na fração trocável, porém, em valores acima deste, o Mn encontrava-se nas frações óxidos e orgânica.

Menores teores de Mn na fração trocável foram verificados por RANDALL et al. (1976) com o aumento do pH e do teor de matéria orgânica.

TAZISONG et al. (2004) avaliaram a concentração e distribuição de Mn nas frações de diferentes solos e encontraram cerca de 97% do Mn total no solo presente na fração residual. Observaram ainda, correlação significativa entre a matéria orgânica e Mn presente nas frações trocável e orgânica. Apesar de negativas, as correlações foram significativas entre teor de argila e Mn presente nas frações trocável e orgânica, sugerindo que a disponibilidade de Mn deve ser limitada pela quantidade de argila presente no solo. MA & UREN (1995) observaram maiores concentrações de Mn na fração residual, em solos de textura média e arenosa.

Além de informar sobre as formas dos micronutrientes no solo e permitir o estudo da dinâmica dessas formas, outra importante aplicação do fracionamento é a possibilidade de se estimar quais frações estariam disponibilizando os micronutrientes às plantas.

Dessa forma, SIMS (1986) e SHUMAN (1986) e mais recentemente OLIVEIRA & NASCIMENTO (2006) demonstraram que a fração trocável é a mais importante forma de Mn disponível no solo para as plantas ou solubilizada pelos extratores. Já em relação aos micronutrientes ligados aos óxidos de Fe cristalinos, SHUMAN (1988) cita que encontram-se em grande parte oclusos, não acessíveis às plantas.

BORGES & COUTINHO (2004a) mostraram que as frações trocável e orgânica foram as principais responsáveis pelo Mn acumulado nas plantas de milho no solo argiloso, enquanto no arenoso, somente a fração trocável.

ZHANG et al. (1998), entretanto, encontraram correlações significativas entre a concentração de Mn nas folhas e caule do milho com o Mn ligado às frações óxidos de Fe e de Mn.

Po outro lado, MOREIRA et al. (2006) estudaram a distribuição de Mn nas frações trocável, orgânica, óxidos de Fe e Al e residual de solos de textura média, submetidos ao sistema de semeadura direta e verificaram que o Mn acumulado nas plantas de soja não variaram com as doses de Mn aplicadas, supondo-se que grande parte do Mn aplicado foi complexada pela MO, estando não-disponíveis às plantas.

2.5. Relação entre o Mn disponível e o Mn nas frações

O conhecimento das diferentes frações de um nutriente no solo permite que se associe cada uma delas, com o teor obtido por um extrator químico usado para avaliar a disponibilidade do nutriente em questão, dando maior consistência às relações encontradas.

Relacionando os resultados obtidos com os extratores químicos com aqueles da extração seqüencial é possível determinar de quais frações estes extratores solubilizam o Mn. Um bom extrator é aquele que possui capacidade de extrair o micronutriente das frações (reservatórios) responsáveis pelo seu fornecimento à planta.

SIMS et al. (1979) ao estudarem a distribuição do Mn em oito solos de Kentucky (EUA) observaram que o DTPA removeu mais Mn das frações trocável, orgânica e Mn-

reduzível nos solos com menores valores de pH, entretanto, em solos com pH mais elevado, maior remoção de Mn pelo DTPA foi observado na fração reduzível.

Desta forma, SHUMAN (1986) estudou a distribuição de Mn, Fe, Cu e Zn nas frações trocável, matéria orgânica, óxidos de Mn, óxidos de Fe cristalinos, óxidos de Fe não cristalinos e residual de um solo arenoso cultivado com soja em casa de vegetação. Observou correlações significativas entre os teores dos micronutrientes extraídos por DTPA e M-1 e as frações trocável e matéria orgânica.

Em outro trabalho, SHUMAN (1988) ao aplicar material orgânico no solo, observou correlações significativas entre o Mn extraído do solo pelo M-1, M-3 e DTPA e as frações trocável, matéria orgânica, óxidos de Mn, óxidos de Fe cristalinos e não-cristalinos e residual de solos da Geórgia (EUA).

OLIVEIRA & NASCIMENTO (2006), estudando solos de referência de Pernambuco, observaram que os extratores M-1 e DTPA apresentaram as melhores correlações com as formas biodisponíveis de Mn.

BORGES & COUTINHO (2004a) observaram que os teores de Mn extraídos dos solos pelas soluções DTPA, HCl, M-1 e M-3 estavam relacionados com a fração trocável e orgânica. Porém, NASCIMENTO et al. (2002) encontraram maior coeficiente de correlação entre os extratores M-1 e EDTA com a fração matéria orgânica e o DTPA foi o extrator que apresentou as menores correlações com as frações de Mn, com exceção da fração trocável, nos solos submetidos à calagem.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Solos

Foram utilizadas amostras da camada superficial (0-20 cm) de três solos (Tabela 1), que foram secas ao ar e passadas em peneira com abertura de malha de 6 mm.

Tabela 1. Local de coleta e classificação dos solos

Local da coleta	Classificação*
São Carlos (SP)	Neossolo Quartzarênico órtico típico (RQ).
Sacramento (MG)	Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico mesoférico, muito argiloso (LVA).
Jaboticabal (SP)	Latossolo Vermelho distrófico típico, textura média (LVd).

*Classificação segundo EMBRAPA (1999).

A granulometria dos solos foi determinada pelo método da pipeta (DAY,1965) (Tabela 2).

Tabela 2. Caracterização granulométrica com fracionamento da areia

Solo	Argila	Silte	Areia (total)	AMF*	AF	AM	AG	AMG	Classe textural
-----g kg ⁻¹ -----									
RQ	60	0	940	60	320	490	50	20	Arenosa
LVA	790	100	110	0	30	0	80	0	Muito argilosa
LVd	260	30	710	60	370	230	40	10	Média

* AMF= areia muito fina; AF= areia fina; AM= areia média; AG= areia grossa; AMG= areia muito grossa.

Os teores totais de óxidos (Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2) foram obtidos por ataque sulfúrico segundo EMBRAPA (1979). Os teores de óxidos de ferro livre ($\text{Fe}_{(\text{DCB})}$) e os de óxidos de ferro menos cristalinos ($\text{Fe}_{(\text{oxalato})}$) foram extraídos, respectivamente, com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e com oxalato de amônio, conforme descrito em CAMARGO et al. (1986) (Tabela 3).

Tabela 3. Teores de óxidos dos solos

Solo	$\text{Fe}_{(\text{DCB})}$	$\text{Fe}_{(\text{oxalato})}$	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
-----g kg ⁻¹ -----					
RQ	2,0	n.d.*	5,0	22,0	37,0
LVA	74,0	14,0	108,0	355,0	137,0
LVd	18,0	1,2	37,0	97,0	116,0

n.d.- não detectado

A caracterização química dos solos para fins de fertilidade foi realizada segundo RAIJ et al. (1987) e o teor de Mn foi determinado empregando as soluções de DTPA (LINDSAY & NORVELL, 1978) e Mehlich-1, descrito por COX (1968) (Tabela 4).

Tabela 4. Caracterização química dos solos antes do início do experimento.

Solo	pH	MO	P	K	Ca	Mg	H+Al	T	V	Mn	
	CaCl_2		(Resina)							DTPA	M-1
		g dm ⁻³	mg dm ⁻³			-----mmol _c dm ⁻³ -----			%	-----mg kg ⁻¹ -----	
RQ	5,4	12	2	0,3	36	11	20	67,3	70	1,0	4,1
LVA	5,6	28	22	2,2	63	21	31	117,2	74	0,9	4,5
LVd	5,5	19	7	1,2	44	11	22	78,2	72	4,2	10,8

Inicialmente, efetuou-se a correção da acidez do RQ por meio de incubação com CaCO_3 e MgCO_3 p.a., na relação 4:1 (Ca:Mg) por um período de vinte e dois dias, de modo a elevar a saturação por bases a 70%. As doses dos corretivos foram definidas em um experimento preliminar, utilizando o método da incubação do solo com doses

crescentes dos materiais corretivos. Não foi necessário corrigir a acidez do LVA e do LV.

3.2. Delineamento experimental e tratamentos

O experimento foi conduzido segundo o delineamento experimental inteiramente casualizado, segundo um arranjo fatorial 3 x 6 x 3 (três solos, seis doses de Mn e três fontes), com três repetições.

As doses de Mn utilizadas na semeadura foram: 0, 5, 10, 20, 40 e 60 mg kg⁻¹ de Mn. A adição foi realizada na forma de superfosfato simples (SS) + Mn (3% de Mn) (micronutriente incorporado durante o processo de granulação do SS), Mn "tipo fritas" granulada (30% de Mn) e sulfato de manganês em pó (30% de Mn), tendo-se como base de cálculo o teor total determinado desse elemento nos fertilizantes.

No plantio todos os tratamentos receberam como adubação básica: 200 mg kg⁻¹ de P (superfosfato simples), 120 mg kg⁻¹ de K (cloreto de potássio p. a.), 0,5 mg kg⁻¹ de Cu (sulfato de cobre p.a.), 0,5 mg kg⁻¹ de B (ácido bórico p.a.), 0,1 mg kg⁻¹ de Mo (molibdato de amônio p.a.) e 1,5 mg kg⁻¹ de Zn (sulfato de zinco p.a.). Todos os fertilizantes, inclusive o Mn, foram misturados ao volume total do solo.

A fonte SS + Mn atuou também como fonte de fósforo, assim, o que faltou para integralizar a dose deste macronutriente na semeadura (200 mg kg⁻¹ de P) foi complementado com SS sem Mn.

Após nova incubação, durante um período de quinze dias, foram retirados 200g de solo por tratamento, para realização das análises químicas.

3.3. Instalação e condução do experimento

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, utilizando-se como planta teste a soja (cv. Conquista), com as sementes previamente inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum*. Cada unidade experimental constituiu-se de um vaso com 2,5 kg de solo, totalizando 162 vasos. Foram semeadas dez sementes por vaso, permanecendo cinco plantas após o desbaste, realizado sete dias após a emergência

das plantas. Durante todo o período experimental, através da pesagem diária dos vasos, a umidade do solo foi mantida a 80% da capacidade máxima de retenção de água, por meio de regas com água destilada.

Trinta e quatro dias após a emergência, a parte aérea das plantas foi cortada rente ao solo, lavada e seca em estufa a 65°C. O material vegetal seco foi pesado para determinação da produção de matéria seca, moído e armazenado.

3.4. Análises químicas

3.4.1. Avaliação da solubilidade de Mn contido nos fertilizantes

Para a avaliação da solubilidade do Mn contido nos fertilizantes todos os produtos foram analisados quanto ao teor total do micronutriente, ao teor solúvel em água, e em soluções de ácido cítrico a 20 g L⁻¹(AC) e de citrato neutro de amônio mais água (CNA). A escolha dos extratores, foi devido ao fato da água ser considerada o extrator universal, o AC e CNA por serem utilizados na rotina da determinação do fósforo solúvel em fertilizantes. As extrações foram feitas segundo metodologia descrita em VALE & ALCARDE (1999), e a determinação do Mn foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). O SS com Mn e o SS sem Mn foram analisados conforme BRASIL (1983), determinando-se o fósforo total, o solúvel em água e o solúvel em CNA. Para cada método de extração, as amostras dos fertilizantes foram analisadas com três repetições.

3.4.2. Análise do material vegetal

Para a determinação das concentrações de Mn no tecido vegetal, as amostras foram preparadas e analisadas, via digestão nitro-perclórica, segundo BATAGLIA et al. (1983).

3.4.3. Análises das amostras dos solos

As amostras dos solos foram analisadas em duas etapas: na primeira, foram determinados os teores de Mn disponível por dois extratores, na segunda, as amostras de solo provenientes da fonte MnSO_4 foram submetidas a extração seqüencial de Mn (fracionamento).

3.4.3.1. Determinação dos teores de Mn disponível

a) DTPA: extração empregando 10 g de solo e 20 ml de solução extratora de DTPA $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e trietanolamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ajustada em pH 7,3, sob agitação (120 rpm), durante duas horas (LINDSAY & NORVELL, 1978);

b) Mehlich-1: extração utilizando 5 g de solo com 20 ml de solução extratora de ácido clorídrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido sulfúrico $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação (190 rpm), durante 15 minutos, conforme descrito por COX (1968);

Nos dois métodos, as amostras dos solos foram previamente passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm. Após a agitação, as suspensões foram passadas por papel de filtro Whatman n.º 42 para a obtenção dos extratos. Os teores de Mn foram determinados por EAA.

3.4.3.2. Fracionamento

As formas de Mn extraídas foram as mesmas do esquema desenvolvido por SHUMAN (1985). Devido aos baixos teores de óxidos de Mn dos solos (CONSOLINI, 1998), a extração de Mn ligado a essa fração não foi efetuada. Os teores de Mn foram determinados por EAA. O resumo dos procedimentos utilizados no fracionamento de Mn no solo é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Procedimento utilizado no fracionamento de Mn no solo.

Fração	Solução	g solo: ml solução	Condições	Referência
1. Trocável	Mg(NO ₃) ₂ 1 mol L ⁻¹	10:40	Agitar por 2 horas	(SHUMAN, 1985)
2. Orgânica	NaOCl (pH 8,5) 0,7 mol L ⁻¹	10:20	Ferver por 30 min em banho-maria. Agitar ocasionalmente. Repetir a extração	(SHUMAN, 1983)
3. Óxidos de Fe e Al não-cristalinos	NH ₂ OH.HCl 0,25 mol L ⁻¹ + HCl 0,25 mol L ⁻¹	1:50*	Agitar por 30 min, à 50°C em banho-maria	(CHAO & ZHOU, 1983)
4. Óxidos de Fe e Al cristalinos	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ em H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol L ⁻¹ (pH 3,0) em ácido ascórbico 0,1 mol L ⁻¹	1:50	Ferver por 30 min em banho-maria. Agitar ocasionalmente	(SHUMAN, 1982)
5. Residual**	Ácidos concentrados em sequência: HF-HNO ₃ -HCl			(SHUMAN, 1979)

* 1,0 g de solo da etapa 2, seco, moído e peneirado (< 0,425mm)

** 0,5 g de solo da etapa 4, seco, moído e peneirado (< 0,425mm)

3.5. Eficiência agronômica de fontes de Mn

Com o objetivo de avaliar comparativamente as fontes de Mn empregadas, efetuou-se o cálculo da eficiência agronômica, segundo procedimentos descritos por GOEDERT et al. (1986) e FRANCO & COUTINHO (2004). O método empregado foi o de comparação de curvas do Mn acumulado em função das doses de Mn, utilizando o MnSO₄ como referência. Considerou-se, principalmente, a parte da curva de maior resposta à adição de Mn, sendo a relação de substituição para qualquer dose de Mn obtida através do quociente dos quadrados dos gradientes das curvas, empregando-se o MnSO₄ como divisor. O resultado obtido, multiplicado por 100, correspondeu ao equivalente em MnSO₄ médio (EqMnSO₄).

3.6. Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância, segundo BANZATTO & KRONKA (1995). Foram realizadas análises de regressão polinomial e múltipla.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da solubilidade do Mn contido nos fertilizantes

Os teores de Mn nos fertilizantes que foram solubilizados pelos diferentes extratores encontram-se na Tabela 6.

Verificou-se inicialmente que os teores totais de Mn determinados nos fertilizantes eram bastante próximos aos garantidos pelas empresas produtoras, contrariando as observações de VALE & ALCARDE (1999) e ALCARDE & VALE (2003). Este fato é relevante, uma vez que a legislação brasileira de fertilizantes contempla como garantia o teor total do micronutriente no adubo.

Na fonte SS+Mn todos os extratores solubilizaram quantidades de Mn relativamente próximas ao teor total. Isto pode indicar, num primeiro instante, que a fonte do micronutriente utilizada era bastante solúvel. Outra possibilidade, entretanto, que não pode ser descartada, é que quando uma fonte de Mn finamente moída é incorporada durante o processo de granulação, poderá ocorrer reação com qualquer ácido livre (H_2SO_4) e sulfato de manganês poderá ser formado, convertendo assim, um fertilizante com Mn de lenta liberação em uma forma rapidamente solúvel. É importante destacar ainda, que quando foi feita a incorporação do Mn no SS, o teor total e a solubilidade do fósforo em todos os extratores diminuíram, em relação ao SS sem Mn (Tabela 6).

O $MnSO_4$ apresentou elevada solubilidade em todos os extratores, o que já era esperado, devido a sua composição química. Chama a atenção neste fertilizante, a solubilidade em água, a qual se esperava ser maior que a observada (81%), uma vez que o fertilizante é empregado também para a aplicação via foliar. MASCAGNI JÚNIOR & COX (1985d) também observaram uma alta variabilidade na solubilidade desse

produto (71 a 100%). Os autores destacaram que no MnSO_4 com menor solubilidade em água, apenas 83% do Mn estava na forma divalente.

Com relação ao fertilizante tipo “fritas” verificou-se que o Mn foi pouco solubilizado por todos os extratores testados, corroborando resultados de VALE & ALCARDE (1999). Segundo esses autores, a baixa solubilidade do Mn nos extratores AC e CNA, indica a utilização em sua fabricação de materiais não considerados como fertilizantes pela legislação.

Tabela 6. Teor total e solubilidade dos fertilizantes utilizados.

Fertilizante	----- P_2O_5 (%) -----			----- Mn (%) -----			
	Total	CNA	H_2O	Total	CNA	AC	H_2O
SS(sem Mn)	20,50	19,60	15,80	--	--	--	--
SS + Mn	18,0	17,60	13,70	2,97	2,90 (98) ^(*)	2,87 (97)	2,75 (93)
"Fritas"	--	--	--	30,20	13,60 (45)	9,69 (32)	1,48 (5)
MnSO_4	--	--	--	29,60	26,20 (88)	29,20 (99)	23,90 (81)

(*) Os números entre parênteses correspondem aos resultados expressos em % em relação ao teor total de Mn.

4.2. Produção de matéria seca e manganês na planta

Na Tabela 7 encontram-se a produção de matéria seca, as concentrações e as quantidades acumuladas de Mn na parte aérea da soja em função do tipo de solo, das doses e das fontes de Mn aplicadas.

A produção de matéria seca, a concentração e a quantidade de Mn acumulada na parte aérea das plantas de soja foram influenciadas significativamente pelos solos, doses e fontes estudadas (Tabela 7). As interações significativas foram desdobradas e os dados ajustados por meio de regressão polinomial.

Tabela 7. Produção de matéria seca, concentração de Mn e Mn acumulado na parte aérea da soja em função do tipo de solo, doses e fontes de Mn aplicadas.

Causa de variação	Matéria seca	Teor de Mn	Mn acumulado
	-----g/vaso-----	-----mg kg ⁻¹ -----	-----µg/vaso-----
Solo			
RQ	5,34	48,04	280,80
LVA	6,64	26,72	187,25
LV	6,79	54,32	363,20
Teste F	172,62**	160,88**	152,13**
Dose de Mn (mg kg⁻¹)			
0	5,31	17,74	106,92
5	6,04	22,70	134,28
10	6,25	33,37	212,19
20	6,50	46,89	303,96
40	6,72	60,96	402,94
60	6,73	76,48	502,21
Teste F	39,66**	847,59**	378,34**
Fonte de Mn			
SS + Mn	6,32	46,07	298,83
Fritas	6,05	31,47	203,98
MnSO₄	6,41	51,26	328,44
Teste F	9,37**	303,03**	132,38**
Interações (Teste F)			
Solo x Fonte de Mn	2,42 ^{ns}	46,40**	15,36**
Solo x Dose de Mn	9,86**	84,61**	23,86**
Fonte x Dose de Mn	2,50**	31,09**	13,43**
Solo x fonte x dose	1,42 ^{ns}	11,42**	4,43**
CV %	7,09	9,46	14,98

** , ^{ns} : significativo a 1% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

No RQ e no LVA, a adubação com Mn promoveu aumento significativo na produção de matéria seca da parte aérea da soja (Figura 1), sendo esse efeito

quadrático. Respectivamente, no RQ e no LVA, a aplicação da maior dose de Mn promoveu aumento na produção de matéria seca da parte aérea de 39% e 30% em relação à testemunha, corroborando resultados de ABREU et al. (1995, 1996), os quais verificaram incrementos de 15 a 35% em experimentos conduzidos num LVA textura média, adubado com Mn.

Deve-se mencionar, entretanto, que no LV a produção de matéria seca da parte aérea de soja não foi afetada significativamente pela adubação com Mn. Em função disto, pode-se inferir que a resposta da soja à adição de Mn está associada ao teor inicial deste micronutriente no solo. O LV apresentava o teor mais alto de Mn ($4,2 \text{ mg kg}^{-1}$ – DTPA ; $10,8 \text{ mg kg}^{-1}$ – M-1), o qual estava acima dos níveis críticos determinados por SHUMAN et al. (1980) e MASCAGNI JUNIOR & COX (1985a). GALRÃO (1989) também não obteve aumento significativo na produção quando os teores de Mn no solo eram superiores a $4,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (M-1).

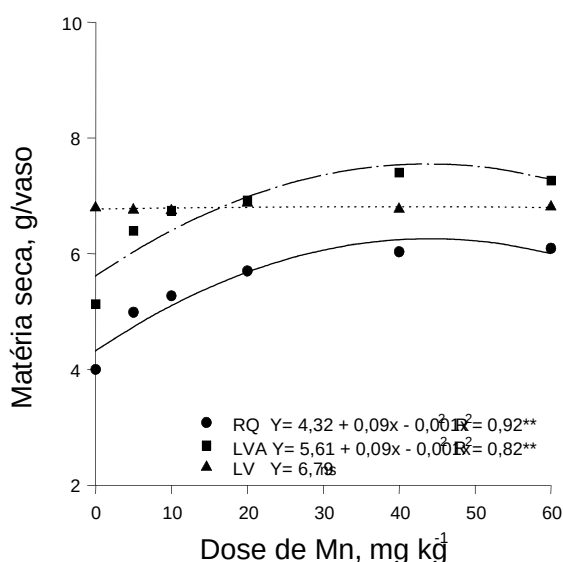


Figura 1: Produção de matéria seca da parte aérea da soja em três solos, em função da aplicação de doses de Mn.

Por outro lado, OLIVEIRA JÚNIOR et al. (2000), ao utilizarem um LVA, textura média, com $3,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (extraído com DTPA), observaram aumento na produção de matéria seca da soja com o incremento das doses de Mn. ABREU et al. (1995, 1996), em dois LVA, com teores de Mn, extraídos com DTPA, de $1,3$ e $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ e Mn, extraído com M-1, de $3,2$ e $3,0 \text{ mg dm}^{-3}$, também verificaram aumentos na produção de matéria seca da parte aérea de soja.

Independentemente do solo utilizado, a aplicação das três fontes de Mn promoveu aumento na produção de matéria seca da soja, sendo o efeito quadrático (Figura 2). As produções mais elevadas foram obtidas com as fontes mais solúveis (MnSO_4 e SS+Mn), ao passo que, o Mn “tipo fritas” foi tão efetivo quanto os outros fertilizantes apenas nas maiores doses. SHUMAN et al. (1979) também observaram a necessidade de aplicação de doses mais elevadas ao utilizar óxidos silicatados (fritas), para obter a mesma produção das plantas adubadas com MnSO_4 e MnO .

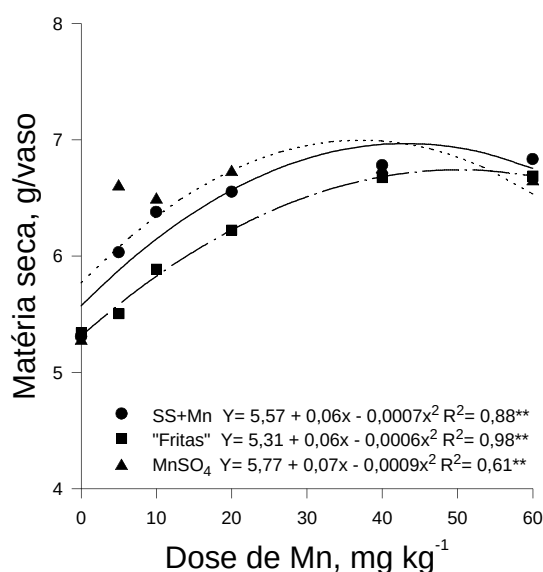


Figura 2: Produção de matéria seca da parte aérea da soja em função da aplicação de doses de Mn, empregando MnSO_4 , “fritas” e SS+Mn.

Com relação às concentrações e ao acúmulo de Mn na parte aérea das plantas de soja, os dados são apresentados nas Figuras 3 a 6. Como os efeitos das doses de Mn em função do tipo de solo e das fontes do micronutriente empregadas apresentaram comportamentos semelhantes, optou-se por discutir somente as concentrações de Mn, as quais aumentaram significativamente com a aplicação do micronutriente nos três solos (Figura 3).

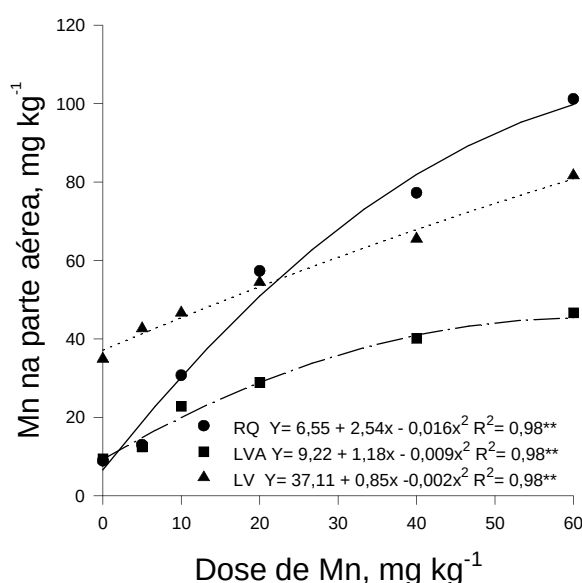


Figura 3: Concentração de Mn na matéria seca da parte aérea da soja cultivada em três solos, em função da aplicação de doses de Mn.

Nota-se no solo arenoso (RQ) que a aplicação de doses superiores a 20 mg kg⁻¹ de Mn proporcionaram concentrações do micronutriente na planta superiores às observadas nos solos de textura média (LV) e argilosa (LVA). Isto indica que neste solo há uma menor interação do Mn com os colóides do solo, ficando o nutriente mais disponível às plantas. SIMS (1986) verificou que a maior parte do Mn adicionado em solo arenoso foi para os reservatórios (frações do solo) trocável e matéria orgânica, os quais são considerados os mais fitodisponíveis.

As plantas de soja cultivadas no RQ e no LVA, na presença das menores doses de Mn (0 e 5 mg kg⁻¹), apresentaram concentrações do micronutriente variando de 9 a 13 mg kg⁻¹ de Mn, valores estes abaixo de 16 mg kg⁻¹, concentração considerada como crítica em folhas de soja com 30 dias (MASCAGNI JÚNIOR & COX, 1985b). Este fato explica os sintomas de carência de Mn verificados nas plantas destes tratamentos. Esses sintomas foram caracterizados por clorose internerval nas folhas mais novas, o que, de acordo com OHKI (1984), está relacionado com a redução da produção de clorofila. Observações análogas foram relatadas por ABREU et al. (1995) cultivando soja num LVA deficiente em Mn.

Por outro lado, chama a atenção no LV, que a adição de Mn promoveu aumentos na concentração e na quantidade de Mn acumulado na parte aérea, mesmo não sendo a produção de matéria seca influenciada significativamente pela adubação com o micronutriente. Este resultado caracteriza uma "absorção de luxo", ou seja, as plantas absorveram mais Mn que o necessário ao seu desenvolvimento. Este fato é preocupante, uma vez que o Mn em excesso pode causar toxicidade. Embora tenham sido observadas nas plantas de soja, cultivadas particularmente no solo arenoso, concentrações de Mn próximas a 100 mg kg⁻¹, tal fato não ocasionou o aparecimento de sintomas de toxicidade de Mn. De acordo com SHUMAN & ANDERSON (1974), em soja com 40 dias, sintomas de toxicidade desse micronutriente foram observados somente com concentrações de 720 mg kg⁻¹ na planta.

Através da Figura 4 pode ser observado que com o incremento das doses do micronutriente, as plantas de soja adubadas com os fertilizantes mais solúveis (MnSO₄ e SS+Mn) apresentaram, em relação à "fritas", maiores concentrações do micronutriente na parte aérea. Dessa forma, pode-se inferir que a maior parte do Mn contido na "fritas" não estava numa forma prontamente disponível para as plantas e, o fertilizante na forma granulada, provavelmente, reduziu a taxa de dissolução e solubilização do mesmo, em função da diminuição da superfície de contato com o solo. De acordo com LOPES (1999) por serem insolúveis em água, as "fritas" são mais eficientes se aplicadas na forma de pó fino. SHUMAN et al. (1979) também verificaram maiores concentrações de Mn na soja ao utilizar MnSO₄ e MnO em relação à fritas,

evidenciando a menor eficiência desta fonte em corrigir a deficiência de Mn. GALRÃO & MESQUITA FILHO (1981), entretanto, não observaram diferença significativa entre ZnSO_4 , ZnO e "fritas" na concentração de zinco no milho.

Por outro lado, a aplicação de fontes de Mn com fertilizantes formadores de ácidos, como o superfosfato simples, é uma prática bastante recomendada nos EUA (MORTVEDT, 1991). Dessa maneira, nos solos utilizados, nos quais inicialmente, o pH em CaCl_2 estava entre 5,4 e 5,6, esperava-se que a fonte SS+Mn apresentasse um comportamento superior ao MnSO_4 .

O superfosfato simples, durante o processo de dissolução no solo, acidifica a solução ao redor do grânulo (TISDALE et al., 1985), o que faria com que o Mn aplicado permanecesse disponível para as plantas por um período mais longo na faixa ácida, antes de sofrer oxidação para formas não disponíveis (MORTVEDT, 1991). Essa hipótese não foi confirmada, uma vez que o SS+Mn proporcionou concentrações de Mn nas plantas de soja levemente inferiores às da fonte MnSO_4 .

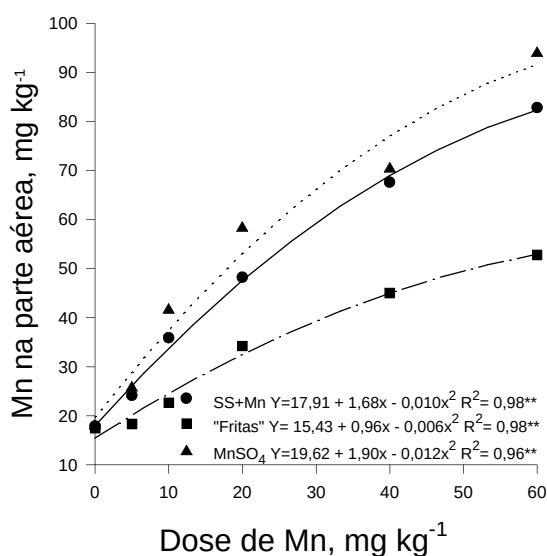


Figura 4: Concentração de Mn na parte aérea da soja em função da aplicação de doses de Mn, empregando MnSO_4 , "fritas" e SS+Mn.

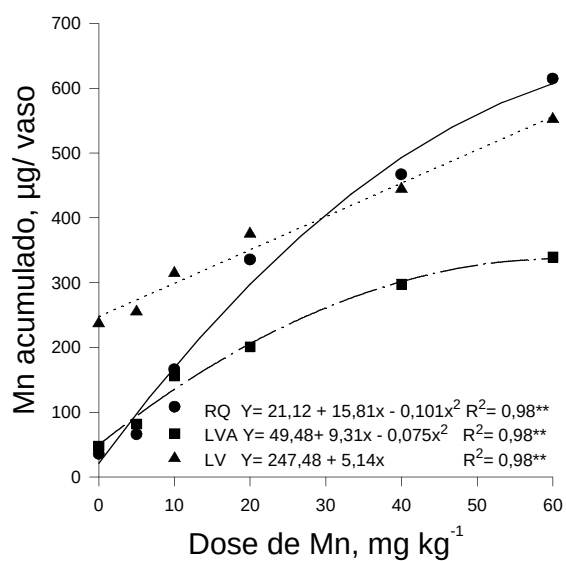


Figura 5: Mn acumulado na parte aérea da soja cultivada em três solos em função da aplicação de doses de Mn.

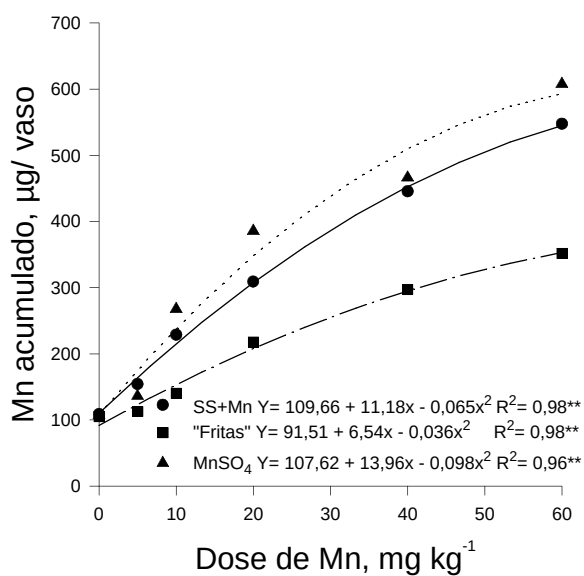


Figura 6: Mn acumulado na parte aérea da soja em função da aplicação de doses de Mn, empregando MnSO₄, "fritas" e SS+Mn.

A interação solo x fonte foi também significativa (Tabela 8), e para os três solos a adubação com MnSO_4 promoveu maiores concentrações na planta, provavelmente devido a maior solubilidade em água desta fonte em relação ao SS+Mn e "fritas". Segundo ABREU et al. (1996), produtos de alta solubilidade em água como o MnSO_4 , após serem aplicados ao solo, difundem-se mais rapidamente para a região ao seu redor que aqueles de baixa solubilidade, como o MnO e "fritas".

Em relação ao Mn acumulado na planta, observou-se que somente para o RQ houve diferença significativa entre as três fontes, sendo que as maiores quantidades de Mn foram absorvidas pelas plantas cultivadas neste solo adubado com MnSO_4 e as menores com a utilização de "fritas". Para o LVA e o LV, não foi observada diferença significativa entre as fontes MnSO_4 e SS+Mn, na absorção de Mn pelas plantas de soja (Tabela 8). SHUMAN et al. (1979) também observaram a menor eficiência da fonte "fritas" na correção da deficiência do micronutriente para a soja.

Tabela 8. Desdobramento da interação solo x fonte para Mn na planta, Mn acumulado e Mn no solo extraído com DTPA e M-1.

Solo	Fonte	Mn-planta ---mg kg ⁻¹ ---	Mn acumulado -----µg/vaso-----	Mn (DTPA) -----mg kg ⁻¹ -----	Mn (M-1)
RQ	SS+Mn	54,28Ba ⁽¹⁾	314,73Bb	9,72Ba	23,83Aa
	Fritas	28,22Cb	159,37Cb	4,13Cb	10,55Bb
	MnSO_4	61,61Aa	368,31Aa	16,42Aa	22,99Aa
LVA	SS+Mn	27,39Bb	195,36Ac	6,88Bb	12,26Bc
	Fritas	20,78Cc	139,43Bb	3,31Cc	7,35Cc
	MnSO_4	32,00Ab	226,98Ab	8,68Ac	14,72Ac
LV	SS+Mn	56,56Ba	386,39Aa	9,28Ba	15,55Bb
	Fritas	46,22Ca	313,17Ba	7,48Ca	13,07Ca
	MnSO_4	60,17Aa	390,05Aa	12,78Ab	20,36Ab

⁽¹⁾ Médias, na coluna, seguidas pela mesma letra maiúscula entre fontes e, minúscula entre solos, não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

4.3. Manganês disponível no solo

Os teores de Mn disponível no solo extraídos pelas soluções DTPA e M-1 em função do tipo de solo, de doses e de fontes de Mn encontram-se na Tabela 9.

O teor de Mn disponível no solo foi influenciado significativamente pelos solos, fontes e doses. As interações significativas foram desdobradas e os dados ajustados por meio de regressão polinomial.

Observou-se que tanto o M-1 quanto o DTPA detectaram o efeito de doses crescentes do micronutriente. A solução M-1, entretanto, apresentou maior capacidade de extração, retirando maiores quantidades de Mn em relação ao DTPA. O caráter ácido da solução M-1, deve ter proporcionado a solubilização de compostos de Mn não complexados pelo DTPA. Segundo BORKERT (1991) tem sido observado que as soluções ácidas extraem mais Mn do que as alcalinas, de sais ou de complexos orgânicos. Maior capacidade de extração das soluções ácidas em relação às complexantes também foi observada por ABREU et al. (1994b; 1996; 2004); BORGES (2000); ANJOS & MATTIAZZO (2001); PEREIRA et al. (2001) e CHIMELLO (2001).

Ao relacionar as quantidades de Mn aplicado e as do Mn detectado pelos dois extratores (Figuras 7 e 9), observa-se que embora o solo arenoso (RQ) tenha apresentado inicialmente menor teor de Mn, com o aumento das doses, os extratores DTPA e M-1 recuperaram mais Mn, principalmente na presença de doses superiores a 20 mg kg⁻¹. Isto pode ser observado pelos coeficientes angulares das equações apresentadas nas Figuras 7 e 9, onde a recuperação de Mn por unidade de Mn aplicado foi de 43% e 70% no RQ, 21% e 29% no LVA e 17% e 23% no LV, respectivamente com o DTPA e o M-1. ABREU et al. (1994a), de acordo com o tipo de solo, também encontraram variação na recuperação deste micronutriente de 22 a 96% utilizando o DTPA e de 20 a 88% com o M-1.

SHUMAN (1977), estudando a adsorção de Mn, verificou que a MO e a argila foram os atributos do solo que melhor se relacionaram com a adsorção. Como o RQ tem menos argila e MO que o LV e o LVA (Tabela 2 e 4), a adsorção de Mn no solo arenoso deve ter sido menor em relação aos outros dois solos. Assim, o Mn estaria em formas mais solúveis, explicando a maior recuperação de Mn pelo DTPA e M-1 no RQ.

Tabela 9. Teores de Mn "disponível" extraídos pelas soluções DTPA e M-1 no solo em função do tipo de solo, doses e fontes de Mn aplicadas.

Causa de variação	DTPA	M-1
	-----mg kg ⁻¹ -----	
Solo		
RQ	10,08	19,12
LVA	6,28	11,44
LV	9,84	16,33
Teste F	310,04**	295,70**
Dose de Mn (mg kg⁻¹)		
0	2,71	6,49
5	4,12	8,55
10	5,51	10,66
20	7,79	14,49
40	13,25	22,72
60	19,04	30,88
Teste F	1338,68**	865,49**
Fonte de Mn		
SS+ Mn	8,62	17,21
"Fritas"	4,97	10,32
MnSO₄	12,62	19,36
Teste F	1003,68**	435,95**
Interações (Teste F)		
Solo x dose de Mn	127,73**	116,84**
Solo x fonte de Mn	98,34**	53,11**
Dose x fonte de Mn	188,18**	86,02**
Solo x dose x fonte	27,14**	16,86**
CV %	10,15	10,63

** : significativo a 1% de probabilidade.

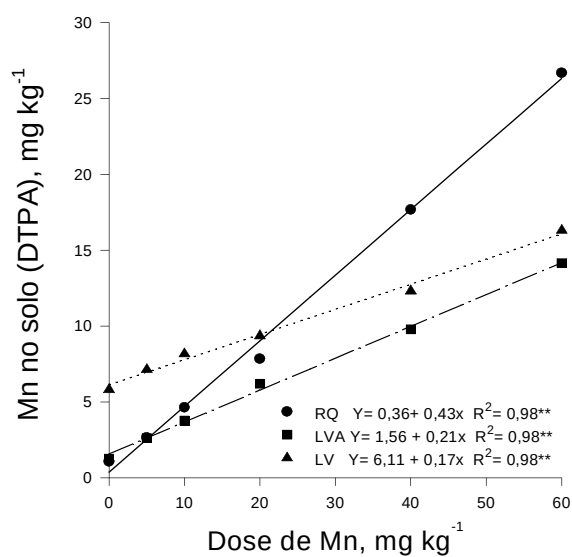


Figura 7: Teor de Mn disponível (DTPA), em três solos, em função da aplicação de doses de Mn.

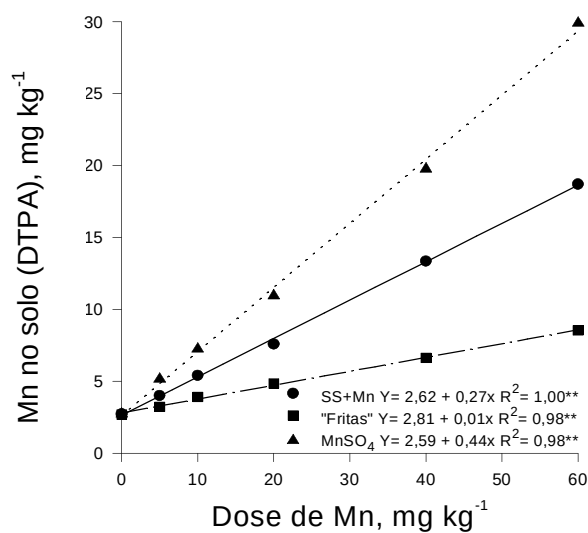


Figura 8: Teor de Mn disponível no solo (DTPA) em função da aplicação de doses de Mn, empregando MnSO_4 , "fritas" e SS+Mn.

Nota-se ainda nas Figuras 8 e 10, que as soluções extratoras DTPA e M-1 foram eficientes em diferenciar as fontes fornecedoras de Mn, uma vez que os teores desse micronutriente determinados no solo obedeceram a mesma ordem das quantidades absorvidas pelas plantas de soja: $\text{MnSO}_4 > \text{SS}+\text{Mn} > \text{"fritas"}$ (Figura 6). Resultados divergentes foram relatados por ABREU et al. (1996), que não verificaram a capacidade da solução de M-1 em separar os efeitos de uma fonte solúvel (MnSO_4) de outra não solúvel em água (MnO).

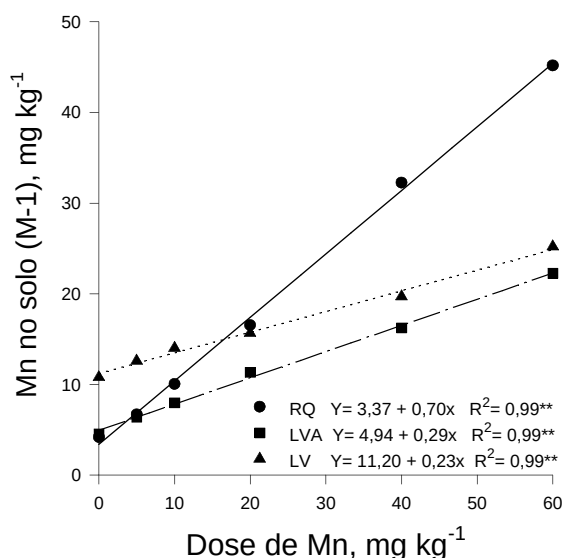


Figura 9: Teor de Mn disponível (M-1), em três solos, em função da aplicação de doses de Mn.

A interação solo x fonte foi também significativa para os dois extratores utilizados. Foi observado comportamento semelhante de extração de Mn pelo DTPA nos três solos, retirando maiores quantidades do micronutriente quando se adubou os solos com MnSO_4 , seguido pelo $\text{SS}+\text{Mn}$ e "fritas". Esta tendência também foi observada

pelo M-1 no LVA e no LV. Por outro lado, no RQ, foi observada capacidade semelhante de extração de Mn, ao adubar este solo com MnSO_4 e SS+Mn (Tabela 8).

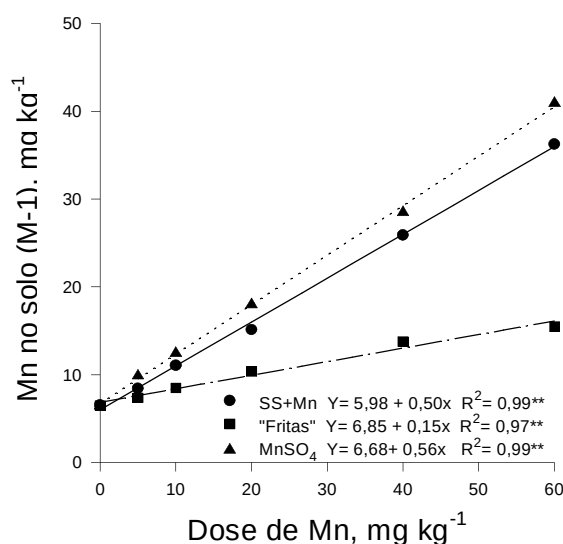


Figura 10: Teor de Mn “disponível” no solo (M-1) em função da aplicação de doses de Mn, empregando MnSO_4 , “fritas” e SS+Mn.

4.4 Eficiência agrônômica das fontes de Mn

Como discutido anteriormente, as diferentes fontes de Mn promoveram efeitos significativos na produção de matéria seca, nas concentrações de Mn e no Mn acumulado na parte aérea da soja (Tabela 7). Dessa forma, procurou-se estabelecer um índice comparativo entre elas, calculando-se, a eficiência agrônômica.

A eficiência agrônômica das fontes de Mn, tendo-se como referência o MnSO_4 assim como as equações que melhor descreveram as curvas de resposta em função de cada fonte de Mn são apresentadas na Tabela 10, nas quais x representa as doses de

Mn utilizadas, e y corresponde às estimativas da quantidade de Mn acumulado na parte aérea das plantas de soja.

Nota-se o comportamento bastante inferior da “fritas” em relação às demais fontes de Mn. Este resultado reforça as afirmações de VALE & ALCARDE (1999), segundo os quais as “fritas” comercializadas atualmente no Brasil, são somente produtos obtidos da solubilização parcial com ácido sulfúrico de resíduos metálicos, apresentando micronutriente na forma de sulfato, de boa disponibilidade, e também o micronutriente na forma original que se encontrava no resíduo, de disponibilidade duvidosa.

Tabela 10. Eficiência comparativa média para fontes de Mn (EqMnSO₄ médio %), e relação entre a quantidade de Mn acumulado na parte aérea das plantas de soja (y, em µg/vaso) como variável dependente das doses de Mn (x, em mg kg⁻¹), com os respectivos coeficientes de determinação (R²).

Fonte de manganês	Equação	EqMnSO ₄ médio (%)	R ²
SS + Mn	$Y = 61,0 + 59,60x^{0,5}$	78	0,96**
"Fritas"	$Y = 63,9 + 35,1x^{0,5}$	27	0,92**
MnSO₄	$Y = 58,7 + 67,6x^{0,5}$	100	0,95**

**significativo a 1% de probabilidade

Resultados semelhantes foram observados por COUTINHO NETO et al. (2003), que ao avaliarem a eficiência agrônômica de fontes de zinco para o milho, verificaram que o ZnSO₄ e os fertilizantes fosfatados com Zn foram mais eficientes que o Zn “tipo fritas”.

É importante ressaltar ainda, que a garantia mínima pelo teor total, conforme exige a legislação brasileira, não indicou a real disponibilidade do Mn para as plantas, visto que, apesar do Mn “tipo fritas” apresentar o maior teor de Mn total (Tabela 6), a eficiência deste fertilizante foi muito baixa. Porém, analisando os dados contidos nas Tabelas 6 e 10, nota-se para o MnSO₄ e as “fritas”, que os índices de eficiência calculados (EqMnSO₄) estão bastante próximos da solubilidade do micronutriente na solução de AC a 20 g L⁻¹. Acredita-se que ao se expressar a solubilidade do Mn neste

extrator orgânico, existe uma melhoria na interpretação da disponibilidade do micronutriente para as plantas, corroborando as observações de ALCARDE & VALE (2003).

4.5. Fracionamento

Os teores de Mn em diferentes frações em função do tipo de solo e das doses de Mn aplicadas, obtidos com a extração seqüencial, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Teores de Mn nas frações em função do tipo de solo e das doses de Mn aplicadas.

Causa de variação	Trocável	Matéria orgânica	Óx. Fe e Al não crist.	Óx. Fe e Al crist.	Residual
-----mg kg ⁻¹ -----					
Solo					
RQ	14,42	3,10	0,96	0,56	8,63
LVA	10,53	2,44	30,38	46,76	42,51
LV	5,09	1,37	14,12	26,98	40,91
Teste F	299,67**	141,39**	487,61**	692,32**	159,21**
Dose de Mn (mg kg⁻¹)					
0	2,11	0,90	11,07	19,66	31,04
5	3,92	1,05	12,16	21,27	30,47
10	5,84	1,33	12,47	21,66	30,45
20	8,38	2,07	14,56	23,12	30,43
40	15,54	3,53	18,53	28,32	31,24
60	24,29	4,95	22,13	34,57	30,47
Teste F	482,89**	243,24**	20,94**	20,55**	0,03 ^{ns}
Interações (Teste F)					
Solo x Dose	90,91**	45,57**	4,78**	5,90**	0,06 ^{ns}
CV %	11,47	13,49	18,68	15,08	20,94

**^{ns} : significativo a 1% de probabilidade e não significativo, respectivamente.

Com exceção do Mn na fração residual, que foi influenciada somente pelo tipo de solo, os teores desse micronutriente nas frações foram afetados significativamente pelos solos e doses, sendo a interação entre esses fatores também significativa. Estas interações foram desdobradas e os dados ajustados por meio de regressão polinomial.

Somando-se os teores de Mn nas distintas frações, observa-se que os latossolos apresentaram maiores quantidades de Mn (maior reserva). Este fato é importante, apesar de não ser uma garantia de suprimento de Mn às plantas, pois estes solos apresentam maiores reservatórios, suportando em tese, por um maior período de tempo, o manejo inadequado desse micronutriente.

Por outro lado, o RQ apresentou o menor reservatório, estando dessa forma, mais propenso a problemas com deficiência Mn após o cultivo intensivo deste solo. Neste sentido, MASCAGNI JÚNIOR & COX (1985a) observaram que a carência de Mn em soja era mais acentuada em solos arenosos.

Ainda, em termos gerais, pode-se verificar que inicialmente (tratamento sem Mn) a maior parte do Mn estava na fração residual, corroborando dados encontrados na literatura (MA & UREN, 1995; TAZISONG et al., 2004; MOREIRA et al., 2006). Este fato tem sido interpretado como uma tendência de que a rede cristalina contém a maior parte do Mn residual (TAZISONG et al., 2004). Assim, como os solos utilizados neste estudo apresentavam quantidades distintas de argila (Tabela 2), já era esperado que naqueles com mais argila, fossem encontradas maiores quantidades de Mn na fração residual.

Verificou-se ainda, que a adição de Mn não alterou significativamente os teores desse micronutriente na fração residual. CHIMELLO (2001) e MOREIRA et al. (2006) também não observaram, após a aplicação do micronutriente, aumento dos teores de Mn nesta fração em solos de textura média e arenosa, respectivamente.

Por outro lado, pode-se verificar também, especialmente nos latossolos, a expressiva contribuição das frações óxidos de Fe e Al cristalinos e não cristalinos na retenção de Mn. As concentrações de Mn nestas frações apresentaram uma tendência em acompanhar os teores de óxidos (Fe e Al) destes solos (Tabela 3).

Nota-se nas Figuras 11 a 14, que nos latossolos, maiores quantidades de Mn foram recuperadas nas frações óxidos de Fe e Al cristalinos e não-cristalinos. Tal fato é confirmado pelos coeficientes angulares das equações, pois de 25 a 43% do Mn aplicado no solo ficou retido nestas frações. Este resultado reveste-se de importância, uma vez que, segundo SHUMAN (1988) o micronutriente nessas frações não está acessível às plantas. Nestes solos, na fração trocável, considerada fitodisponível, foi recuperado de 17 a 25% do Mn aplicado. Isto contribui para explicar a necessidade da aplicação de maiores doses de Mn na correção da deficiência desse micronutriente em solos argilosos (OLIVEIRA & NASCIMENTO, 2006).

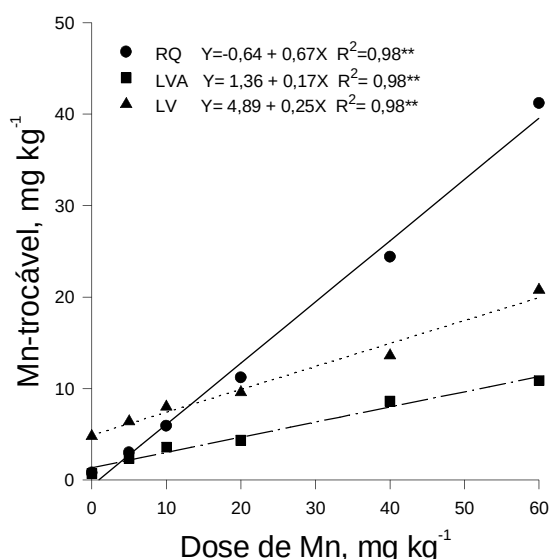


Figura 11: Teor de Mn na fração trocável em três solos em função da aplicação de doses de Mn.

Por outro lado, observa-se no solo arenoso pequenas quantidades de Mn retidas nas frações oxídicas, o que se deve aos baixos teores dos óxidos neste solo (Tabela 3). Nota-se nas Figuras 11 e 12, que neste solo, grande parte do Mn aplicado foi recuperado na fração trocável (67%) seguida da matéria orgânica (13%). Resultados

semelhantes foram obtidos por SIMS (1986) em solos arenosos com valores de pH próximos aos do RQ. Contrapondo esta observação, MOREIRA et al. (2006) aplicando Mn em um solo arenoso cultivado no sistema de semeadura direta, também verificaram um aumento nos teores de Mn trocável, mas apesar desse incremento ter sido quatro vezes superior ao teor original, o mesmo foi pequeno, quando comparado com o aumento ocorrido na fração orgânica.

Entre os solos estudados, o LVA foi aquele que inicialmente (tratamento sem Mn) apresentou os maiores teores de Mn na fração matéria orgânica. Isto se deve ao fato, deste solo ser proveniente de uma área de plantio direto (sete anos) na qual é realizada a rotação milho-soja no verão. Verifica-se ainda na Figura 12, que neste solo, 49% do Mn adicionado foi recuperado na fração orgânica. MOREIRA et al. (2006) verificaram também, que em virtude dos altos teores de M.O. de solos submetidos ao sistema de semeadura direta, a maior parte do Mn estava associado à fração orgânica, destacando, entretanto, que o micronutriente se encontrava em formas estáveis, não disponíveis às plantas.

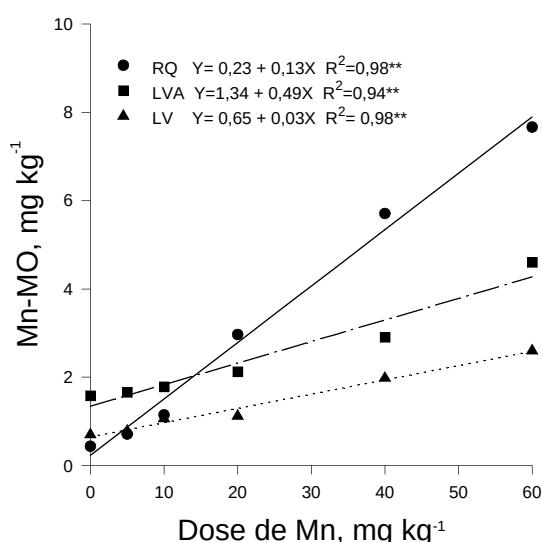


Figura 12: Teor de Mn na fração matéria orgânica em três solos em função da aplicação de doses de Mn.

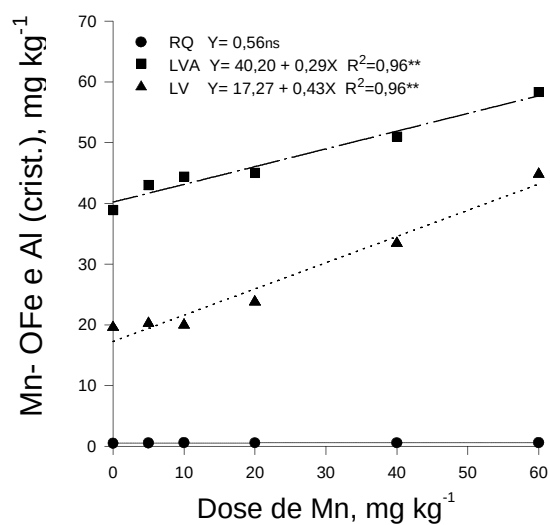


Figura 13: Teor de Mn na fração óxidos de Fe e Al cristalinos em três solos em função da aplicação de doses de Mn.

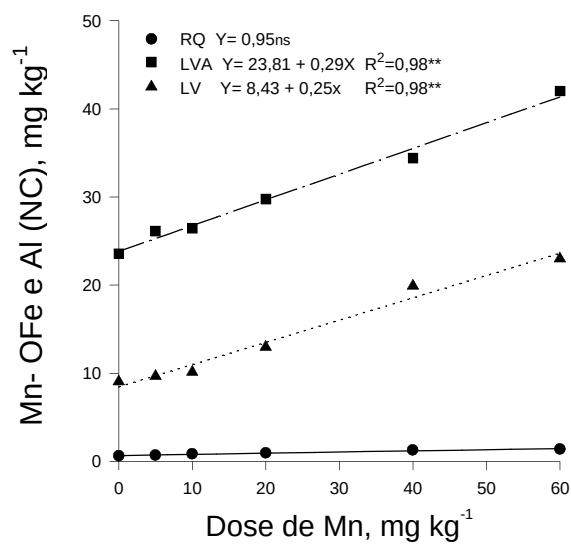


Figura 14: Teor de Mn na fração óxidos de Fe e Al não-cristalinos em três solos em função da aplicação de doses de Mn.

Com os resultados obtidos no fracionamento, pode-se estimar de quais frações as plantas estão retirando o micronutriente, ou seja, quais as frações disponíveis às plantas e também estimar o Mn "disponível" extraído pelas soluções extratoras DTPA e M-1, a partir do Mn em diferentes frações .

Dessa forma, foram realizadas análises de regressão múltipla das quantidades de Mn acumuladas na parte aérea da soja, e do teor de Mn no solo extraído pelas soluções DTPA e M-1 em função dos teores deste micronutriente nas frações do solo. Nos ajustes de regressão múltipla, a inclusão das variáveis independentes (frações) nos modelos foi feita somente quando os parâmetros eram significativos ($p < 0,05$).

As equações de regressão múltipla (Tabela 12) mostraram que o Mn acumulado nas plantas esteve associado à fração trocável, corroborando resultados de SIMS (1986). Não foi significativa a inclusão no modelo de outras frações menos solúveis. Por outro lado, BORGES & COUTINHO (2004a) observaram que esta relação dependia da textura do solo. Assim, as frações trocável e orgânica estiveram associadas com as quantidades de Mn na parte aérea do milho cultivado num solo argiloso, ao passo que num solo arenoso, somente o Mn na fração trocável.

Dessa maneira, para um extrator avaliar a disponibilidade de Mn no solo, este deve detectar o Mn na fração trocável, pois o extrator considerado ideal, é aquele que extrai o micronutriente das mesmas frações (reservatórios) responsáveis pelo seu fornecimento à planta.

Nota-se na Tabela 12 que a fração trocável contribuiu de maneira efetiva para o teor de Mn extraído pelas soluções DTPA e M-1. Com isso, pode-se afirmar que os dois extratores representaram eficientemente a disponibilidade do elemento, extraindo o Mn da fração trocável, a mesma que as plantas de soja.

SHUMAN (1986) e SIMS (1986) e mais recentemente OLIVEIRA & NASCIMENTO (2006) verificaram que a fração trocável foi a principal forma de Mn disponível nos solos. Entretanto, BORGES & COUTINHO (2004a) observaram que o Mn extraído com DTPA, HCl, M-1 e M-3 relacionaram-se com o micronutriente nas frações trocável e orgânica.

Tabela 12. Equações de regressão múltipla da quantidade de Mn acumulado na soja ($\mu\text{g}/\text{vaso}$) e do Mn “disponível” (DTPA e M-1), em função das frações do solo.

Variável dependente	Equação de regressão	R ²
RQ		
Mn acumulado	$Y = 119,70 + 17,20\text{MnTroc}$	0,88**
DTPA	$Y = 0,74 + 1,09\text{MnTroc}$	0,98**
Mehlich-1	$Y = 4,47 + 1,28\text{MnTroc}$	0,98**
LVA		
Mn acumulado	$Y = 79,50 + 29,0\text{MnTroc}$	0,78**
DTPA	$Y = 0,008 + 1,70\text{MnTroc}$	0,95**
Mehlich-1	$Y = 2,82 + 2,34\text{MnTroc}$	0,95**
LV		
Mn acumulado	$Y = 119,70 + 27,20\text{MnTroc}$	0,95**
DTPA	$Y = 0,13 + 1,20\text{MnTroc}$	0,97**
Mehlich-1	$Y = 2,97 + 1,65\text{MnTroc}$	0,97**

** : significativo a 1% de probabilidade

5. CONCLUSÕES

1. A garantia do Mn pelo teor total não indicou a real disponibilidade do micronutriente para a soja.
2. No RQ e no LVA que apresentaram baixos teores de Mn inicial houve aumento significativo na produção de matéria seca da parte aérea da soja.
3. A adição de Mn aumentou as concentrações deste micronutriente na parte aérea da soja, independentemente do solo e da fonte considerada.
4. A fonte Mn "tipo fritas" apresentou menor eficiência agrônômica em comparação ao SS+Mn e ao MnSO_4 .
5. Os extratores DTPA e M-1 foram eficientes na avaliação da disponibilidade de Mn para a soja em solos adubados com Mn.
6. Nos latossolos, a maior parte do Mn esteve associada às frações residual e óxidos de Fe e Al cristalinos e não-cristalinos. No Neossolo Quartzarênico, associada às frações trocável e residual.
7. O Mn acumulado na parte aérea da soja e o extraído pelas soluções de DTPA e M-1 estiveram associados à fração trocável.

6. REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, M.S. Análise química de solo para metais pesados. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2, p. 645-692.

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

ABREU, C.A.; NOVAIS, R.F.; RAIJ, B. van; RIBEIRO, A.C. Influência da reação do solo na extração de manganês por diferentes extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, p.91-99, 1994b.

ABREU, C.A.; RAIJ, B. van; ABREU, M.F.; PAZ GONZALES, A. Avaliação da disponibilidade de manganês e ferro em solos pelo uso do método modificado da resina de troca iônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.579-584, 2004.

ABREU, C.A.; RAIJ, B. van; TANAKA, R.T. Comportamento de cultivares de soja em solo deficiente em manganês. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, p.149-152, 1995.

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

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

ANDRÉ, E.M.; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E.; PALMA, L.A.S. Frações de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon* spp cv. Tifton-85. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.451-459, 2003.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. **Scientia Agrícola**, v.58, p.337-344, 2001.

BANZATTO, D.A.; KRONKA, S.N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal, FUNEP, 1995. 247p.

BASTOS, A.R.R. **Avaliação da solubilidade de cobre e manganês em fertilizantes e da disponibilidade desses nutrientes a plantas de arroz**. 2004. 188p. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Federal de Lavras.

BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A.M.C.; TEIXEIRA, J.P.F.; FURLANI, P.R.; GALLO, J.R. **Métodos de análise química das plantas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1983. 48p. (Boletim Técnico).

BATES, T.E. Factors affecting critical nutrient concentrations in plants and their evaluation: a review. **Soil Science**, v.112, p.116-130, 1971.

BORGES, M.R. **Distribuição e disponibilidade de metais pesados no solo após aplicação de lodo de esgoto**. 2000. 140p. Dissertação (Mestrado em Agronomia, área de concentração: Ciência do Solo). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I- Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.543-555, 2004a.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II- Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.557-568, 2004b.

BORKERT, C.M. Manganês. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. eds. **Micronutrientes na Agricultura**. Piracicaba: POTAFOS/CNPQ, 1991. P.115-136.

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. 104p.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim técnico, 106).

CHAO, T.T.; ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, p. 225-232, 1983.

CHIMELLO, M.A. **Efeito do pH do solo e da aplicação de manganês na distribuição e disponibilidade do micronutriente para a soja (*Glycine max.*(L.) Merrill)**. Jaboticabal, 2001. 107p. Dissertação (Mestrado em Agronomia, área de concentração: Ciência do Solo). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista.

CONSOLINI, F. **Distribuição e disponibilidade das frações de zinco em alguns solos do estado de São Paulo**. Jaboticabal, 1998. 80 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual paulista.

CONSOLINI, F. **Efeito do pH na disponibilidade e distribuição de zinco nas frações do solo**. Jaboticabal, 2003. 85p. Tese (Doutorado em Agronomia)- Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista.

COUTINHO NETO, A. M.; COUTINHO, E. L. M.; SILVA, A. R.; CAMILOTTI, F.; FRANCO, H. C. J.; ESMERINI, G. Avaliação da eficiência agrônômica de fontes de zinco para a cultura do milho. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 2003, Ribeirão Preto. **Anais...** 1 CD ROM.

COX, F.R. Development of a yield response prediction and manganese soil test interpretation for soybean. **Agronomy Journal**, v.60, p.521-524, 1968.

DAY, P.R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C.A., ed. **Methods of soil analysis**: part 1. Madison, American Society of Agronomy, 1965. P.545-567.

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

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do solo, 1979. não pag.

FAGERIA, V.D. Nutrient interactions in crop plants. **Journal of plant nutrition**, v.24, p.1269-1290, 2001.

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**, v.6, p.13-31, 1955.

FRANCO, H.C.J.; COUTINHO, E.L.M. Avaliação da eficiência agrônômica de fontes de fósforo utilizando diferentes métodos. **Científica**, v.32, p.58-64, 2004.

GALRÃO, E.Z. Efeito de micronutrientes e de cobalto na produção de soja em solo de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, p.41-44, 1989.

GALRÃO, E.Z.; MESQUITA FILHO, M.V. Efeito de fontes de zinco na produção de matéria seca de milho em um solo sob cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.5, p.167-170, 1981.

GOEDERT, W.J.; SOUZA, D.M.G. de; REIN, T.A. Princípios metodológicos para avaliação agrônômica de fontes de fósforo. Planaltina: **Embrapa-CPAC**, 1986. 23p. (Documentos, 22).

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**, v.17, p.217-221, 1993.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, v.42, p.421-428, 1978.

LOPES, A.S. **Micronutrientes: filosofias de aplicação e eficiência agrônômica**. São Paulo: ANDA, Boletim técnico nº 8, 1999. 58 p.

MA, Y.B.; UREN, N.C. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.26, p.3291-3303, 1995.

MA, Y.B.; UREN, N.C. Transformations of heavy metals added to soil - application of a new sequential extraction procedure. **Geoderma**, v.84, p-157-168, 1998.

MASCAGNI JUNIOR, H.J.; COX, F.R. Calibration of manganese availability index for soybean soil test data. **Soil Science Society of America Journal**, v.49 p.382-386, 1985a.

MASCAGNI JUNIOR, H.J.; COX, F.R. Critical levels of manganese in soybean leaves at various growth stages. **Agronomy Journal**, v.77, p.373-375, 1985b.

MASCAGNI JUNIOR, H.J.; COX, F.R. Effective rates of fertilization for correcting manganese deficiency in soybeans. **Agronomy Journal**, v.77, p.363-366, 1985c.

MASCAGNI JUNIOR, H.J.; COX, F.R. Evaluation of inorganic and organic manganese fertilizer sources. **Soil Science Society of America Journal**, v.49, p.458-461, 1985d.

MASCARENHAS, H.A.A.; MIRANDA, M.A.C.; TANAKA, R.T.; FALIVENE, S.M.P.; DECHEN, A.R. Comportamento de cultivares precoces de soja em solução nutritiva contendo diferentes níveis de manganês. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.25, p.609-615, 1990.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C.; ZELAZMY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.50, p.598-601, 1986.

MOREIRA, S.G.; PROCHNOW, L.I.; KIEHL, J.C.; NETO, L.M.; PAULETTI, V. Formas químicas, disponibilidade de manganês e produtividade de soja em solos sob semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.121-136, 2006.

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

MURAOKA, T.; NEPTUNE, A.M.L.; NASCIMENTO FILHO, V.F. Avaliação da disponibilidade de zinco e manganês do solo para o feijoeiro. II. Manganês **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.7, p.177-182, 1983.

NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F.; NEVES, J.C.L. Dessorção e fracionamento de manganês em latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.599-606, 2002.

NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; BARROS, N.F.; SEDIYAMA, T. Deficiência de manganês em plantas de soja cultivadas em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, p.199-204, 1989.

OHKI, K. Manganese critical levels for soybean and physiological process. **Journal of plant nutrition**, v.3, p.271-284, 1981.

OHKI, K. Manganese deficiency and toxicity effects on growth, development, and nutrient composition in wheat. **Agronomy Journal**, v.76, p.213-218, 1984.

OHKI, K. Manganese deficiency and toxicity levels for "Bragg" soybeans. **Agronomy Journal**, v.68, p.861-864, 1976.

OHKI, K. Mn concentration in soybean leaf related to bean yields. **Agronomy Journal**, v.69, p.597-600, 1977.

OHKI, K.; BOSWELL, F.C.; PARKER, M.B.; SHUMAN, L.M.; WILSON, D.O. critical manganese deficiency level of soybean related to leaf position. **Agronomy Journal**, v.71, p.233-234, 1979.

OHKI, K.; WILSON, D.O.; ANDERSON, O.E. Manganese deficiency and toxicity sensitivities of soybean cultivars. **Agronomy Journal**, v.72, p.713-716, 1980.

OLIVEIRA JÚNIOR, J.A.; MALAVOLTA, E.; CABRAL, C.P. Efeitos do manganês sobre a soja cultivada em solo de Cerrado do Triângulo Mineiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, p.1629-1636, 2000.

OLIVEIRA, A.B.; NASCIMENTO, C.W.A. Formas de manganês e ferro em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.99-110, 2006.

OLIVEIRA, A.J. **Efeitos do pH do solo na disponibilidade de manganês para dois cultivares de soja (*Glycine max* (L.) Merrill 1997 33f.** Monografia (Trabalho de graduação em Agronomia)- Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1997).

PARKER, M.B.; BOSWELL, F.C.; OHKI, L.M.; SHUMAN, L.M.; WILSON, D.O. Manganese effects on yield and nutrition concentration in leaves and seed of soybean cultivars. **Agronomy Journal**, v.73, p.643-646, 1981.

PEREIRA, M.G.; PÉREZ, D.V.; VALLADARES, G.S.; SOUZA, J.M.P.F.; ANJOS, L.H.C. Comparação de métodos de extração de cobre, zinco, ferro e manganês em solos do estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.655-660, 2001.

RAIJ, B. van.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.

RAIJ, B. Van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendação de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas, Instituto Agrônomo & Fundação IAC, 1997. 285P. (Boletim técnico, 100)

RANDAL, G.W.; SCHULTE, E.E.; COREY, R.B. Correlation of plant manganese with extractable soil manganese and soil factors. **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, p.282-287, 1976.

RANDAL, G.W.; SCHULTE, E.E.; COREY, R.B. Effect of soil and foliar-applied manganese on yield of soybeans. **Agronomy Journal**, v.67, p. 502-507, 1975.

RODRIGUES, M.R.L.; MALAVOLTA, E.; MOREIRA, A. Comparação de soluções extratoras de ferro e manganês em solos da Amazônia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, p.143-149, 2001.

ROSOLEM, C.A.; BESSA, M.A.; AMARAL, P.G.; PEREIRA, H.F.M. Manganês no solo, sua avaliação e toxidez de manganês em soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p. 277-285, 1992.

ROSOLEM, C.A.; NAKAGAWA, J. Deficiência de manganês em soja induzida por adubação potássica e calagem. In Seminário Nacional de Pesquisa da Soja 4., Porto Alegre, 1986. **Programa e Resumos**. Londrina, Centro Nacional de Pesquisa de Soja, 1986. p.53.

SALCEDO, I.H.; ELLIS, B.G.; LUCAS, R.E. Studies in soil manganese: II: Extractable manganese and plant uptake. **Soil Science Society of America Journal**, v.43, p.138-41, 1979.

SHARPE, R.R.; PARKS, W.L. A comparative evaluation of three tests for determining plant-available manganese in soils. **Agronomy Journal**, v.74, p. 785-788, 1982.

SHUMAN, L.M. Chemical forms of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. eds. **Micronutrients in agriculture**, 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America Journal, p.113-144. 1991.

SHUMAN, L.M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron and zinc among soil fractions. **Soil Science Society of America Journal**, v.50, p.1236-1240, 1986.

SHUMAN, L.M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. **Soil Science**, v.146, p.192-198, 1988.

SHUMAN, L.M. Effect of soil properties on manganese adsorption isotherms for four soils. **Soil Science**, v.124, p.77-81, 1977.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, v.140, p.11-22, 1985.

SHUMAN, L.M. Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v.46, p. 1099-1102, 1982.

SHUMAN, L.M. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, p. 656-660, 1983.

SHUMAN, L.M. Zinc, manganese and copper in soil fractions. **Soil Science**, v. 127, p.10-17, 1979.

SHUMAN, L.M.; ANDERSON, O.E. Evaluation of six extractants for their ability to predict manganese concentration in wheat and soybean. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.38, p.788-790, 1974.

SHUMAN, L.M.; BOSWEL, F.C.; OHKI, K.; PARKER, M.B.; WILSON, D.O. Critical soil manganese deficiency levels for four extractants for soybean grown in sandy soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.44, p.1021-1025, 1980.

SHUMAN, L.M.; BOSWELL, F.C.; OHKI, K.; PARKER, M.B.; WILSON, D.O. Soybean yield, leaf manganese and soil manganese as affected by sources and rates of manganese and soil pH. **Agronomy Journal**, v.71, p.989-91, 1979.

SIMS, J.L.; PATRICK, W.H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and Ph. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.42, p.258-262, 1978.

SIMS, J.L.; PIYA DUANGPATRA, J.H.; ELLIS, J.H.; PHILLIPS, R.E. Distribution of available manganese in Kentucky soils. **Soil Science**, v.127, p.270-274, 1979.

SIMS, J.T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. **Soil Science Society of America Journal**, v.50, p.367-373, 1986.

SIMS, J.T.; JOHNSON, G.V. Micronutrients soil tests. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M. & WELCH, R.M., eds. **Micronutrients in agriculture**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1991. p.427-476.

TANAKA, R.T.; MASCARENHAS, H.A.A.; BULISANI, E.A. Deficiência de manganês e soja induzida por excesso de calcário. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.27, p.247-20, 1992.

TANAKA, R.T.; MASCARENHAS, H.A.A.; BULISANI, E.A. Manganese deficiency in soybeans induced by excess lime. **Better Crops International**, v.9, p.7, 1993.

TAZISONG, I.A.; SENWO, Z.N.; TAYLOR, R.W.; MBILA, M.O.; WANG, Y. Concentration and distribution of iron and manganese fractions in Alabama Ultisols. **Soil Science**, v.169, p.489-496, 2004.

TESSIER.A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v.51, p.844-851, 1979.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON J.D. **Soil fertility and fertilizers**. 4.ed. New York, Macmillan Publishing Company, 1985. 754p.

VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A. Manganês em solos do estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.7, p.123-130, 1983.

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

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

VOHT, R.D.; CHRISTENSON, D.R. Effect of fertilizer reaction and placement on availability of manganese. **Agronomy Journal**, v.72, p.769-773, 1980.

WILSON, D.O.; BOSWELL, F.C.; OHKI, K.; PARKER, M.B., SHUMAN, L.M. Soybean response to the application of several elements on a low-manganese soil. . **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.14, p.1151-1166, 1983.

ZHANG, M.; ALVA, A.K.; LI, Y.C.; CALVERT, D.V. Fractionation of iron, manganese, aluminum, and phosphorus in selected sandy soils under citrus production. **Soil Science Society of America Journal**, v.61, p.794-801, 1997.

ZHANG, T.; SHAN, X.; LI, F. Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analysis of metals in soils and plant availability. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.29, p.1023-1034, 1998.