



Extração seqüencial de Mn e Zn em solos em função do pH e adição de cama-de-frango

Gilmar R. Nachtigall¹, Roberta C. Nogueirol² & Luís R. F. Alleoni²

RESUMO

A disponibilidade de micronutrientes catiônicos e sua distribuição nas frações do solo, são afetadas por diversos atributos, como pH e teor de matéria orgânica do solo. Avaliaram-se a disponibilidade de Mn e Zn por três extratores químicos e o fracionamento desses elementos, por meio de extração seqüencial, em função da variação do pH e da adição de cama-de-frango, em amostras da camada superficial (0 a 10 cm) de um Neossolo Litólico distrófico típico e de um Cambissolo Húmico aluminico da região da Serra do Rio Grande do Sul, cultivados com videira. Após redução dos valores de pH do solo, de 6,5 para 3,8, ocorreu aumento nos teores disponíveis de Mn e Zn e nos de Mn e Zn ligados à fração trocável, com diminuição nos teores desses elementos ligados à fração orgânica. A aplicação de doses de cama-de-frango contribuiu para aumentar os teores disponíveis e os ligados à fração trocável. A maior proporção do Mn dos solos estudados esteve ligada à fração orgânica (35%) e à fração residual (30%); para o Zn, a maior proporção foi observada na fração residual (55%). Os teores de Mn e Zn extraídos com DTPA, com CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e com Mehlich III, apresentaram relação linear com os teores dos elementos nas frações trocável e ligada à matéria orgânica.

Palavras-chave: disponibilidade, extratores químicos, pH, matéria orgânica do solo

Sequential extraction of Mn and Zn as a function of pH and addition of poultry litter

ABSTRACT

The availability of cationic micronutrients and their distribution in different soil fractions are affected by many soil attributes, such as pH and organic matter (OM) contents. Available Zn and Mn contents, obtained with three extractors, and Zn and Mn fractionation were evaluated in samples from surface layers (0 to 10 cm) of a dystrophic Lithic Udorthent and a Typic Haplumbrept, as a function of pH variation and addition of poultry litter. Both soils are cultivated with vines, in Rio Grande do Sul highlands (Serra Gaúcha), Brazil. As the pH decreased from 6.8 to 3.8, Zn and Mn available and exchangeable (by sequential extraction) contents increased. On the other hand, Zn and Mn contents bound to OM fraction decreased. The addition of poultry litter promoted an increase in the contents of both available and exchangeable Zn and Mn. The largest proportion of Mn was bound to OM (35%) and to residual fraction (30%), while the largest amount of Zn was in the residual fraction (55%). Zn and Mn extracted by DTPA, CaCl_2 0.01 mol L⁻¹, Mehlich III had a linear correlation with the exchangeable and with the OM-bound contents.

Key words: availability, chemical extractors, pH and soil organic matter

¹ Embrapa Uva e Vinho, Caixa Postal 130, CEP 95700-000, Bento Gonçalves, RS. Fone: +55 (54) 3455-8000. E-mail: gilmar@cnpuv.embrapa.br

² ESALQ/USP, CP 9, CEP 13418-900, Piracicaba, SP. Fone: +55 (19) 3429-4171. E-mail: rcnoguei@esalq.usp.br; alleoni@esalq.usp.br

INTRODUÇÃO

A disponibilidade de micronutrientes no solo é afetada por fatores, entre eles pH, teor de matéria orgânica (MO), quantidade e tipo de argila e de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, CTC, potencial redox do solo, temperatura e umidade, além da atividade microbiana.

Segundo Shuman (1998), a formação de complexos metálicos com compostos orgânicos, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, diminui a disponibilidade e toxidez de metais pesados para as plantas e reduz sua mobilidade no solo. A capacidade de retenção de metais do solo é dinâmica e pode ser alterada pelo manejo. Os principais fatores responsáveis pelo aumento da capacidade de retenção do solo, são: o incremento da matéria orgânica com adubação orgânica, adubação verde, cobertura morta e o aumento de pH. A constante de estabilidade dos complexos organometálicos aumenta com a elevação do pH, atingindo a máxima estabilidade na região de neutralidade. A quantidade de metal disponível para as plantas em um solo é apenas uma pequena fração do seu total e essa disponibilidade depende principalmente do pH, do teor da matéria orgânica e da argila e da mineralogia dos solos excetuando-se, deste modo, as características intrínsecas dos solos; o manejo do solo que promova alterações no pH e na matéria orgânica, que podem alterar a disponibilidade de metais para as plantas.

O pH dos solos é, na maioria das vezes, o principal fator de controle de disponibilidade de micronutrientes para plantas, uma vez que, com a diminuição do pH não apenas ocorre aumento do teor de micronutrientes disponíveis mas, também, a densidade de sítios de adsorção para os cátions diminui, o que aumenta, sem dúvida, a disponibilidade dos micronutrientes; por outro lado, o efeito da calagem na disponibilidade do metal acontece sobretudo pelo aumento da capacidade de troca catiônica, que ocorre com a variação do pH (Chlopecka & Adriano, 1996). A disponibilidade dos metais pesados é relativamente baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7 (Kabata-Pendias & Pendias, 1987); a mobilidade no solo da maioria dos metais pesados diminui com o aumento do pH para valores próximos à neutralidade, em virtude da precipitação de formas insolúveis, como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos.

Com relação à entrada dos metais pesados na cadeia alimentar, Chaney & Oliver (1996) afirmam que as plantas podem funcionar tanto como mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos da cadeia trófica, quanto como importante barreira nessa transferência, restringindo a absorção da maioria dos elementos do solo. Para alguns metais, tais como cobre, zinco, níquel, boro e manganês, a planta não consegue estabelecer qualquer proteção em relação às suas entradas na cadeia alimentar.

Para a WHO (1981), a toxicidade do manganês para as plantas pode expressar-se em solos contendo níveis do metal acima de 1.000 mg kg⁻¹ peso seco, o que ocorre em solos muito ácidos. As plantas absorvem o manganês no estado bivalente, presente em maior concentração em solo com pH reduzido e aerado. Áreas com baixa concentração de manganês no solo (abaixo de 500 mg kg⁻¹) estão associadas a

baixos níveis de manganês nas plantas (30 a 70 mg kg⁻¹, peso seco). A concentração de Mn no solo normalmente é baixa. É, portanto, irrelevante a contribuição deste elemento para o conteúdo total de Mn nos organismos vivos.

Segundo Merian (1991), o zinco ocorre em quase todos os minerais da crosta terrestre, com uma concentração média de aproximadamente 70 mg kg⁻¹; sua toxicidade e da maioria dos seus compostos, geralmente é baixa. Salvo algumas exceções, a toxicidade do zinco tem significância menor se comparada, por exemplo, à sua deficiência em plantas, animais e no homem. A concentração de zinco em solos considerados não contaminados, varia de 10 a 300 mg kg⁻¹.

Há vários métodos de extração para obtenção dos teores disponíveis de micronutrientes catiônicos, envolvendo diferentes tipos de soluções. Soluções neutras, com força iônica similar à do solo, como CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (Bataglia & Raij, 1994), são freqüentemente utilizadas para avaliação dos teores disponíveis de metais pesados, assim como soluções de ácidos fortes, como HCl 0,1 mol L⁻¹ (Page et al., 1982) e Mehlich I (Nelson et al., 1953). Agentes quelantes, como DTPA, ou soluções ácidas e quelantes, como Mehlich III (Mehlich, 1984) também são usados. O DTPA-TEA (pH 7,3), proposto por Lindsay & Norwell (1978), é o extrator mais empregado no Estado de São Paulo em estudos de previsão da disponibilidade de metais pesados. Apesar desse extrator ter sido desenvolvido para estimar teores disponíveis de Cu, Mn e Zn em solos alcalinos ou com pH próximo à neutralidade, ele se tem mostrado eficiente também em solos ácidos.

A técnica da extração seqüencial permite medir seletivamente a distribuição de metais em solos e sedimentos. Por meio da extração seqüencial é possível determinar o conteúdo de elementos presentes nas frações e, com estudos de correlações, saber qual está mais correlacionada com as quantidades extraídas pelos extratores, bem como sua disponibilidade para as plantas.

Avaliaram-se, neste estudo, a disponibilidade de Mn e Zn, por três extratores químicos e a distribuição das formas desses elementos no solo (por meio do método de extração seqüencial), em função da variação do pH e da adição de cama-de-frango em dois solos.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado com amostras da camada superficial (0 a 10 cm) de dois solos representativos da Serra Gaúcha, onde predomina o cultivo de videiras: Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e Cambissolo Húmico aluminoso típico (CHa), coletados no município de Bento Gonçalves (29° 10' 17" S e 51° 31' 09" W). Alguns valores de atributos químicos do RLd e do CHa eram, respectivamente, antes dos experimentos de incubação: pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ de 6,9 e 6,4; MO de 85 e 94 g kg⁻¹; 140 e 170 mmol_c dm⁻³ de Ca; 35 e 39 mmol_c dm⁻³ de Mg; 5,4 e 8,0 mmol_c dm⁻³ de K e 193,4 e 230,0 mmol_c dm⁻³ de CTC.

Na condição natural (sem cultivo), os Neossolos da região vitícola da Serra Gaúcha são moderadamente ácidos (pH em

água em torno de 5,6), enquanto os Cambissolos são extremamente ácidos (pH em torno de 4,1) (Flores et al., 1999). Quando cultivados principalmente com videiras, os solos apresentam valores de pH em H₂O próximos de 6,0, devido à calagem. Para avaliar o efeito da variação do pH foram adicionados às amostras 50, 100, 200, 300 e 400 mmol kg⁻¹ de HNO₃, uma vez que o pH estava próximo da neutralidade em condições naturais. As amostras foram incubadas com umidade próxima da capacidade máxima de retenção de água, até não se observar mais variação dos valores de pH, o que foi obtido após 90 dias, aproximadamente. No outro experimento foram aplicadas 10, 20, 40 e 80 t ha⁻¹ de cama-de-frango (base seca) e as amostras incubadas durante três meses, com umidade próxima à capacidade máxima de retenção de água. A cama-de-frango possuía relação C/N de 15/1; 609 g kg⁻¹ de matéria orgânica compostável e teores totais de 518 mg kg⁻¹ de Cu, 437 mg kg⁻¹ de Mn, 513 mg kg⁻¹ de Zn e 4239 mg kg⁻¹ de Fe.

Em alguns casos, a utilização de resíduos no solo pode ser recomendada em razão do valor corretivo e fertilizante que estes apresentam e pela capacidade da macro e microbiota do solo de decompor os materiais orgânicos. Uma das limitações do emprego desses adubos orgânicos é a presença de metais pesados em concentrações relativamente altas, que se podem acumular no solo e nas plantas, inviabilizando seu uso agrícola (Egreja Filho et al., 1999). Em geral, a cama-de-frango apresenta teores elevados de Cu, Zn e As, resultantes de promotores biocidas que são adicionados à alimentação das aves (Subramanian & Gupta, 2006). A utilização de cama-de-frango se justifica pelo fato de se tratar de material utilizado com frequência em diversas culturas, pelos agricultores da região. Os dois experimentos foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Após as incubações, as amostras foram secadas em estufa a 45 °C e passadas em peneira de malha de 2,0 mm e, para realização da extração seqüencial, foram passadas em peneira de 100 mesh.

Determinaram-se os teores de Mn e Zn extraídos com DTPA pH 7,3 (Abreu et al., 2001), com CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (Brun et al., 1998) e com Mehlich III (Mehlich, 1984); o Mn e o Zn totais foram definidos segundo o método da US-EPA 3052, com digestão em forno de microondas com HNO₃ + HF + água deionizada (Estados Unidos, 1996).

A extração seqüencial de Mn e Zn foi realizada seguindo-se o método utilizado por Moreira et al. (2006) e Silveira et al. (2006). A fração trocável (F1) foi obtida com base no trabalho de Ahnstrom & Parker (1999), após extração com 15 mL de Sr(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ e se obteve, após F1, a fração ligada à matéria orgânica (F2), utilizando-se 5 mL de NaOCl a 5%, com pH ajustado a 8,5. A fração ligada aos óxidos (F3) foi obtida com uso do oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ + ácido oxálico 0,2 mol L⁻¹ + ácido ascórbico 0,1 mol L⁻¹, ajustado a pH 3 (Schwertmann, 1964). Conseguiu-se a fração residual (F4) após digestão total com HNO₃ + HF + água deionizada, em forno de microondas, de acordo com o método do EPA 3052 (Estados Unidos, 1996).

Entre cada extração sucessiva as amostras foram lavadas com 5 mL de NaCl 0,1 mol L⁻¹, para deslocar a solução an-

terior, que pode permanecer no tubo, para reduzir a dispersão da amostra e limitar a reabsorção do metal (Ahnstrom & Parker, 1999). Todas as suspensões foram centrifugadas a 1225 g por 10 min. e passadas em peneira de malha 2 mm. Os extratos das frações F1 e F2 foram acidificados a 1% com HNO₃ e nos extratos de F3 se adicionou uma gota de tolueno com vistas a evitar o crescimento de microrganismos nos extratos. Os teores de Mn e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica, e foi calculado o índice de recobrimento utilizando-se, como critério, controle dos resultados o limite máximo de erro tolerável igual a ± 20%. A recuperação (%) é obtida multiplicando-se por 100 a divisão da soma dos teores de Zn e Mn nas frações pelo teor de Zn e Mn total.

Os teores de Mn e Zn foram avaliados mediante análise de variância com teste F e análise de regressão, quando houve diferenças significativas para os níveis de pH e de MO no solo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da variação do pH na disponibilidade de Mn e Zn dos solos

Os valores de pH decresceram linearmente de acordo com as doses de HNO₃, passando de próximo de 6,5 (pH do solo na condição natural) para 3,8 (pH com adição de 400 mmol kg⁻¹ de HNO₃) nos dois solos (Figura 1). A toxicidade do manganês para as plantas pode expressar-se em solos contendo teores do metal acima de 1.000 mg kg⁻¹ massa seca, o que ocorre em solos muito ácidos (WHO, 1981). A toxicidade de Zn e da maioria dos seus compostos é geralmente baixa. A concentração de zinco em solos considerados não contaminados, varia de 10 a 300 mg kg⁻¹.

Considerando-se toda a faixa de pH estudada, os teores de Mn-Mehlich III foram oito vezes maiores que o Mn-DTPA e 19 vezes maiores que o Mn-CaCl₂, enquanto os teores de Mn-DTPA foram duas vezes maiores que Mn-CaCl₂ (Figura 1), o que mostra especificidades dos extratores. Os teores de Mn total variaram entre 1.800 e 2.000 mg kg⁻¹ nos dois solos, situando-se dentro da faixa de 20 a 3000 mg kg⁻¹ normalmente encontrada em solos (Reisenauer, 1988), e não foram afetados pela variação do pH do solo.

Constatou-se aumento dos teores de Mn-DTPA, Mn-CaCl₂ e de Mn-Mehlich III com a diminuição do pH (Figura 1), já previsto, uma vez que em valores de pH mais próximos da neutralidade, o Mn pode ser precipitado nas formas hidroxiladas (Mn(OH)_n). No início da adição ácida até pH próximo de 5 o aumento no teor de Mn foi lento e de pH 5 a 3,5 o aumento foi mais expressivo, o que está ligado ao aumento da fração trocável à medida que o pH diminui e segue comportamento típico da variação de Mn em função da variação do pH. Os resultados reforçam a recomendação de se corrigir o pH de solos ácidos por meio da aplicação de calcário, já que em valores de pH inferiores a 5 os teores de Mn atingem níveis tóxicos para as culturas.

Os teores de Zn-Mehlich III foram cerca de quatro vezes maiores que o Zn-DTPA e 40 vezes maiores que o Zn-CaCl₂, no RLd e no CHa (valores médios para a faixa de

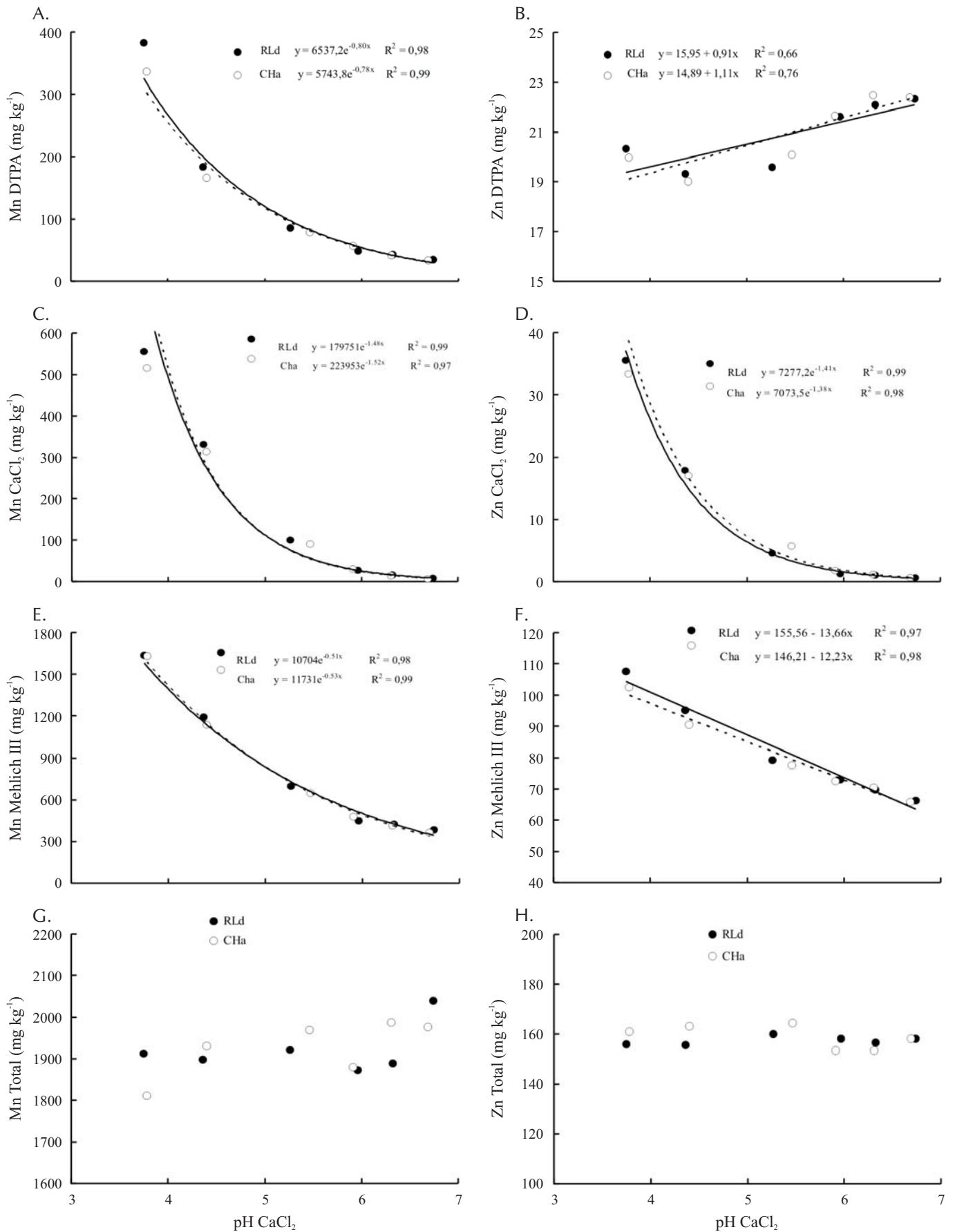


Figura 1. Relação entre o pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e os teores de Mn e Zn extraídos por DTPA (A e B), CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (C e D), Mehlich III (E e F) e Mn e Zn Total (G e H) de um Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e de um Cambissolo Húmico aluminico típico (CHa) da região da Serra do Rio Grande do Sul

pH estudada), respectivamente. Esta diferença na extração ocorreu porque grande parte do Zn disponível se encontra em formas quelatadas, o que dificulta a extração com um sal (Stevenson, 1994). Os teores de Zn total praticamente não variaram entre os dois solos situando-se na faixa de 160 mg kg⁻¹, não sendo afetados pela variação do pH do solo (Figura 1).

O teor de Zn solúvel em DTPA pH 7,3 apresentou comportamento contrário ao esperado, havendo diminuição do seu teor com a diminuição do pH, em ambos os solos. Considerando-se que a maior estabilidade de ligação do DTPA com o Zn ocorre em pH acima de 7,0 (Norvell, 1991), especula-se que a redução do pH de 6,7 (solo natural) para 3,8 (dose mais alta de HNO₃) tenha afetado os teores de Zn extraídos pelo DTPA pH 7,3, com menor eficiência desse extrator nessas amostras.

O aumento dos teores de Zn-CaCl₂ e de Zn-Mehlich III após a diminuição do pH (Figura 1), era esperado visto que, em valores de pH mais próximos à neutralidade, o Zn pode ser adsorvido nos óxidos de Fe e Al e/ou ser precipitado nas formas hidroxiladas (Zn(OH)_n). Além disso, com a queda do pH pode haver diminuição no número de sítios de ligação do Zn com a MO e, conseqüentemente, redução na estabilidade da ligação e na quantidade adsorvida (Sims & Patrick, 1978). Com a redução do pH para 3,8, houve expressivo aumento nos teores de Zn extraídos por CaCl₂ e por Mehlich III.

Efeito da variação do pH na extração sequencial de Mn e Zn dos solos

Nos dois solos os teores de Mn e Zn ligados à fração trocável aumentaram com a redução dos valores de pH dos solos. Ao mesmo tempo, ocorreu redução dos teores de Mn ligados à fração orgânica e aos óxidos. Em condições de pH (superior a 6), a quantidade de Mn adsorvido à MO é geralmente elevada ocorrendo, normalmente, baixos teores das formas trocáveis e elevados teores nas formas orgânicas e de óxidos (Bibak, 1994; Shuman, 1986). Com a diminuição do pH diminui também o número de sítios OH na superfície da MO e dos óxidos que podem reter Mn e Zn. Os teores de Zn ligados à fração orgânica diminuíram com a redução dos valores de pH dos solos, o que se justifica pelo fato de que a redução do pH aumenta as formas trocáveis de Zn e diminui os teores de Zn na fração orgânica (Nascimento et al., 2002; Shuman, 1986; Sims, 1986). Com a diminuição do pH do solo também ocorre a solubilização de hidróxidos de Zn, elevando os teores trocáveis e solúveis desse elemento. Os teores de Zn ligados aos óxidos e à fração residual não foram afetados pela variação do pH dos solos.

A maior proporção do Mn esteve ligada à fração orgânica (35%) e à fração residual (30%), principalmente em valores de pH mais elevados (Figura 2). Moreira et al. (2006) trabalhando com um Latossolo Vermelho distrófico observou que a maior quantidade de Mn estava ligada aos óxidos, seguida da fração residual e da orgânica. Antretanto, o solo estudado por esses autores apresentava alto teor de argila (630 g kg⁻¹) e teores de MO em torno de 30 g dm⁻³, enquanto os solos do presente estudo apresentam textura

média a argilosa e maiores teores de MO; nos solos argilosos, a maior quantidade de Mn geralmente está adsorvida aos óxidos (Shuman, 1985), e nos menos argilosos, complexada pela MO (Sims, 1986; Zhang et al., 1997). A fração do Mn ligada aos óxidos representou, em média, 15% do Mn total e a fração trocável indicou menos que 20% do Mn total.

A maior proporção do Zn (média de 55%) esteve ligada à fração residual nos dois solos (Figura 2). Os resultados são semelhantes aos obtidos por Iyengar et al. (1981) que trabalharam com 19 solos do Estado da Virgínia (EUA), observaram que, em média, 70% do Zn se encontravam na fração residual. Shuman (1985) observou que o Zn de solos do Estado da Geórgia (EUA) estava associado principalmente aos óxidos de Fe cristalinos e à fração residual. Silveira et al. (2006) também constataram que a maior parte do Zn está relacionada às frações residual e ligada a óxidos de Fe.

Em relação ao Zn total a fração do Zn ligada aos óxidos representou, em média, 13%, a fração ligada à matéria orgânica totalizou menos que 25%, enquanto a fração trocável ficou em torno de 9%. De forma análoga, Zhang et al. (1998) obtiveram valores de Zn associados à fração óxidos entre 4,5 e 8,8% do Zn total. Por outro lado, Silveira et al. (2006) observaram que o Zn ligado à matéria orgânica e à fração trocável foi inferior a 1% do total em um Latossolo Vermelho. Deve-se considerar que a importância relativa dos óxidos é mais marcante nos Latossolos que nos solos deste trabalho, bem como os teores de MO eram menores no solo avaliado por Silveira et al. (2006). Sposito et al. (1982), estudaram solos tratados com biossólidos, também encontraram valores entre 1,6 e 1,7% do Zn total associado à fração solúvel + trocável.

Efeito da adição de cama-de-frango na disponibilidade de Mn e Zn dos solos

O teor de Zn contido na cama-de-frango, utilizada no presente trabalho (513 mg kg⁻¹), foi um pouco inferior aos observados por van der Watt et al. (1994) e Edward et al. (1997), que eram de 631 e 647 mg kg⁻¹, respectivamente. A incubação com cama-de-frango proporcionou aumento linear nos teores de MO de ambos os solos, com variação de 85,3 (testemunha) a 105,0 g kg⁻¹ (80 t ha⁻¹ de cama-de-frango) no RLd, e de 94,6 (testemunha) a 103,0 g kg⁻¹ (80 t ha⁻¹ de cama-de-frango) no CHa.

Em média, para as doses de cama-de-frango testadas, os teores de Mn-Mehlich III foram oito vezes maiores que o Mn-DTPA e 14 vezes maiores que o Mn-CaCl₂, enquanto os teores de Mn-DTPA foram seis vezes maiores que Mn CaCl₂ (Figura 3). Os teores de Mn total variaram entre 1.800 e 2.000 mg kg⁻¹ nos dois solos, enquanto os teores de Zn Mehlich III foram cerca de três vezes maiores que o Zn DTPA e 48 vezes maiores que o Zn CaCl₂, no RLd e no CHa, respectivamente.

Ocorreu aumento dos teores de Mn-DTPA, Mn-CaCl₂ e de Mn Mehlich III com o aumento das doses de cama-de-frango adicionadas (Figura 3). Verificou-se, também, aumento dos teores de Zn-DTPA e de Zn-Mehlich III, mas não houve diferenças entre os teores de Zn-CaCl₂ em função do

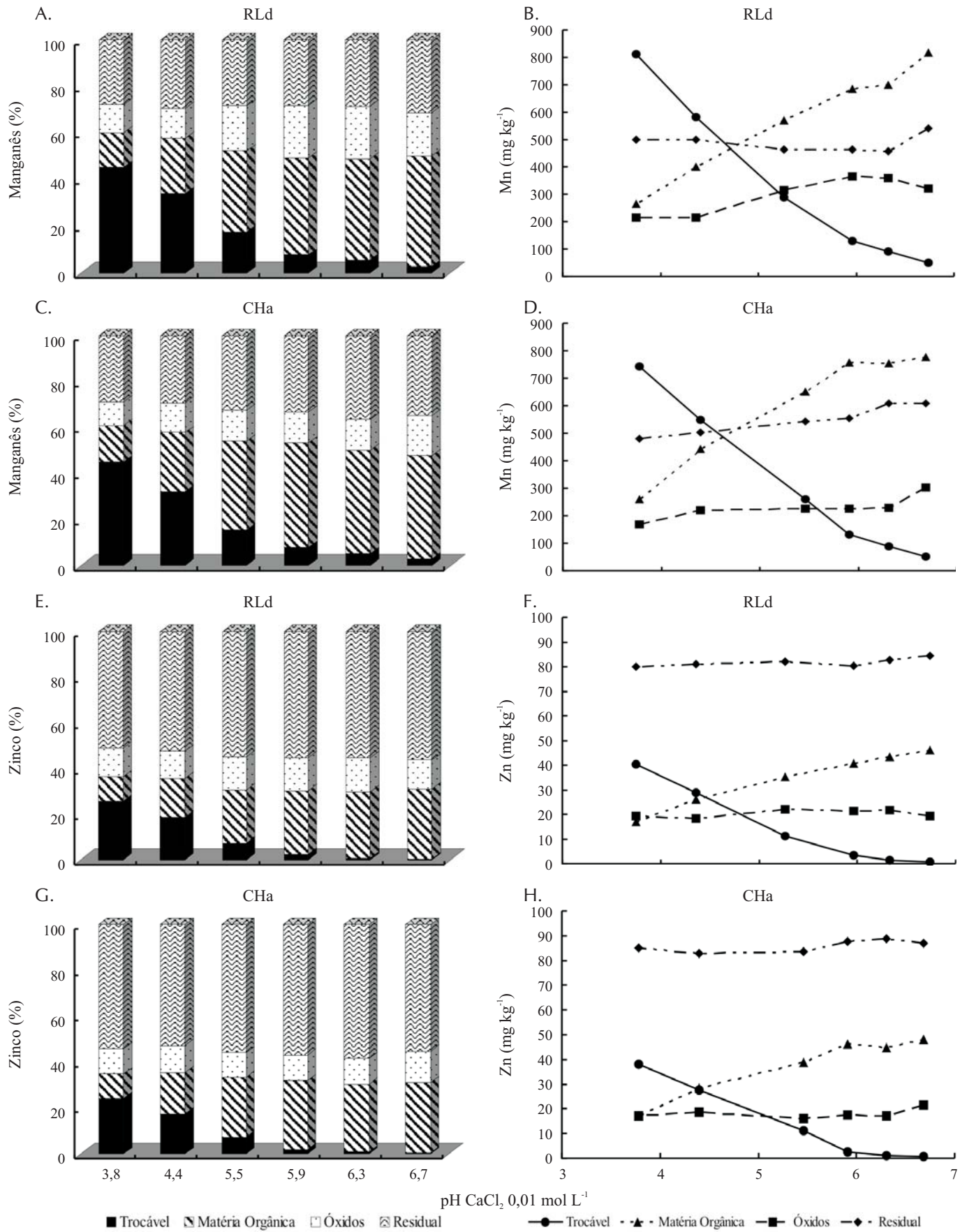


Figura 2. Distribuição percentual e de tores de Mn (A, B, C e D) e Zn (E, F, G e H) ligados às frações trocável, matéria orgânica, óxidos e residual de um Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e de um Cambissolo Húmico aluminíco típico (CHa) da região da Serra do Rio Grande do Sul, em função da variação dos valores de pH dos solos

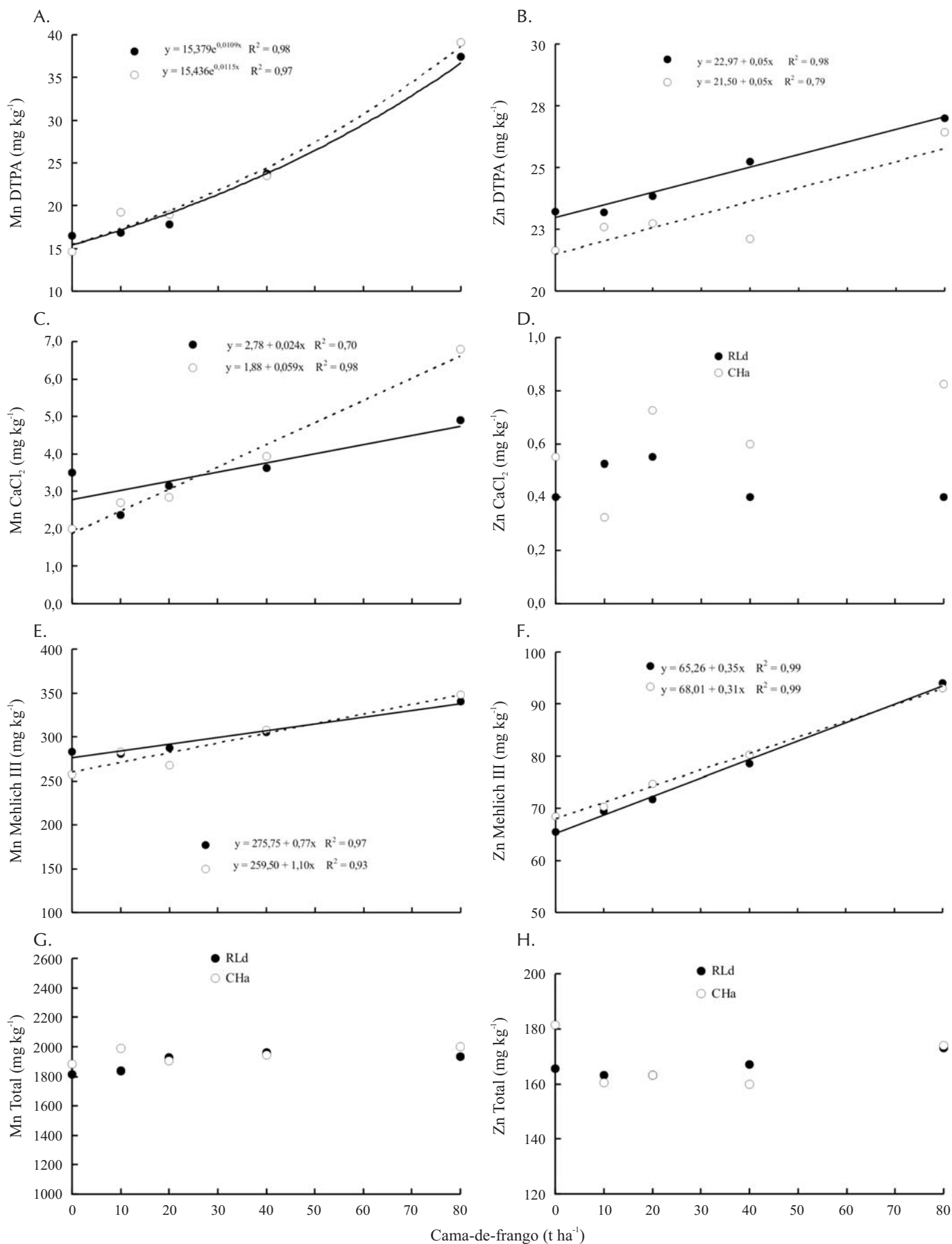


Figura 3. Relação entre a MO e os teores de Mn e Zn extraídos por DTPA (A e B), CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (C e D), Mehlich III (E e F) e Mn e Zn Total (G e H) de um Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e de um Cambissolo Húmico aluminítico típico (CHa) da região da Serra do Rio Grande do Sul

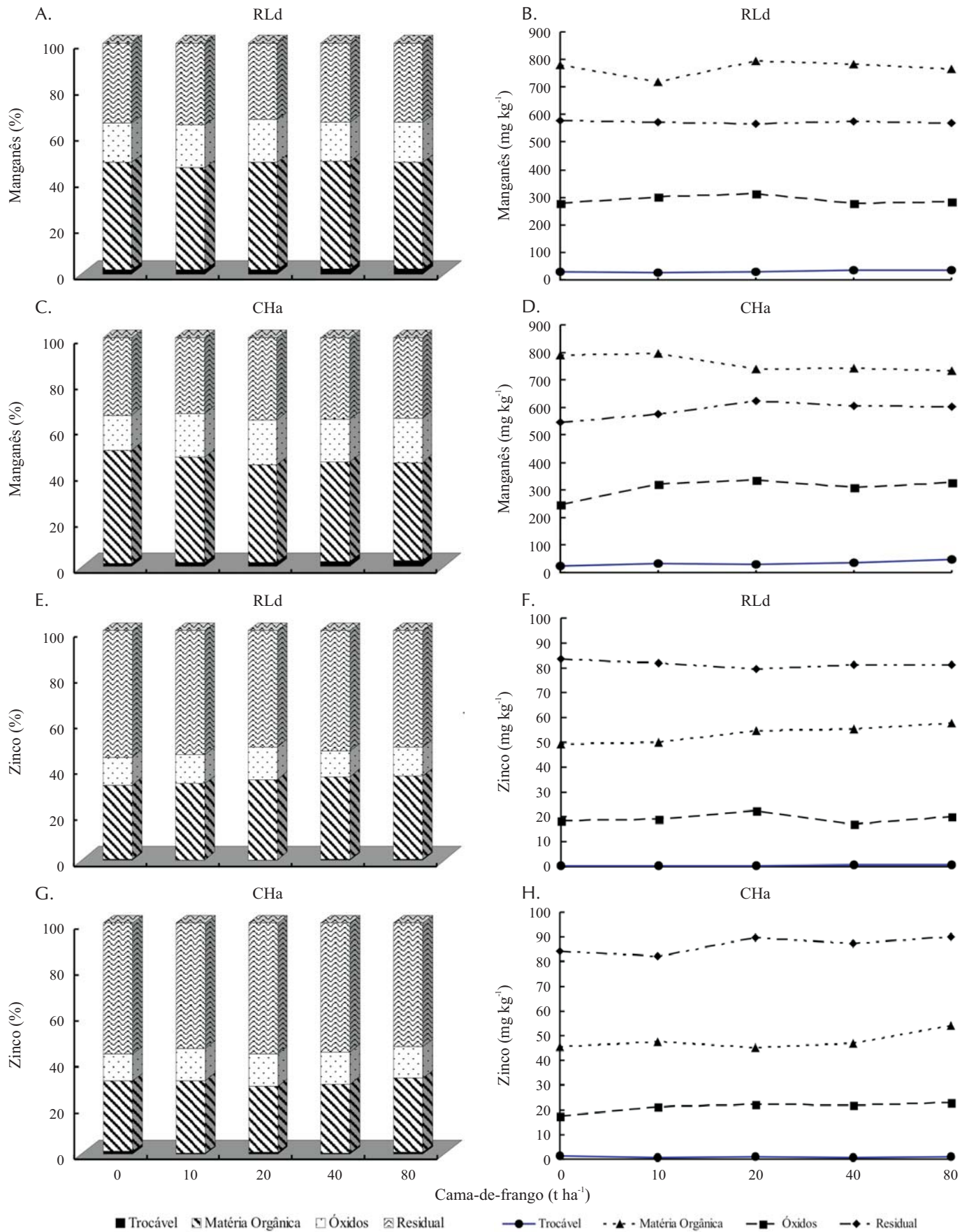


Figura 4. Distribuição percentual e de teores de Mn (A, B, C e D) e Zn (E, F, G e H) ligados às frações trocável, matéria orgânica, óxidos, residual e total de um Neossolo Litólico distrófico típico (RLd) e de um Cambissolo Húmico aluminífero típico (CHa) da região da Serra do Rio Grande do Sul, em função da variação dos teores de MO dos solos

aumento da MO (Figura 3). Este aumento nos teores de Mn e Zn extraídos por DTPA e por Mehlich III, em função da adição de cama-de-frango, pode ser atribuído à presença desses elementos na cama-de-frango. Pressupõe-se que o Zn presente na cama-de-frango esteja adsorvido à MO com maior energia que o Mn, já que as doses de cama-de-frango não alteraram os teores de Zn extraídos por CaCl_2 , enquanto os teores de Mn aumentaram de forma linear (Figura 3). Os teores de Mn e de Zn Total não foram afetados pela variação das doses de cama-de-frango, o que pode estar relacionado aos elevados teores de MO da cama-de-frango afetando a eficiência do peróxido em eliminar a MO da amostra antes da digestão.

Efeito da adição de cama-de-frango na extração sequencial de Mn e Zn

Em ambos os solos a maior proporção do Mn esteve ligada à fração residual e à matéria orgânica (Figura 4); já a maior proporção do Zn (média de 54%) esteve ligada à fração residual nos dois solos (Figura 4); esses resultados foram similares aos observados no estudo de variação do pH do solo.

Os teores de Mn nas frações não foram afetados pela variação dos teores de MO dos solos, com exceção da fração trocável, em ambos os solos, em que os teores de Mn aumentaram de forma linear com o aumento das doses de cama-de-frango adicionadas (Figura 4). A distribuição dos teores de Zn nas frações seguiu a mesma tendência observada para o Mn; os teores de Zn nas frações não foram afetados pela variação dos teores de MO dos solos, com exceção da fração ligada à matéria orgânica, em ambos os solos, em que os teores de Zn aumentaram de forma linear com o aumento da MO dos solos. Deve-se considerar que os solos já continham elevados teores de MO devido ao cultivo intensivo de parreirais há vários anos, o que pode explicar a ausência de resposta para a aplicação de cama-de-frango, quanto à distribuição de Mn e Zn nas demais frações. Embora se tenha verificado aumento nos teores de MO dos solos em função da aplicação de doses de cama-de-frango, os resultados indicam que o material adicionado apresentava baixo grau de complexação, de modo a não contribuir para o aumento na adsorção desses elementos.

CONCLUSÕES

1. A redução dos valores de pH do solo, de 6,7 para 3,8 promoveu aumento nos teores de Zn e de Mn disponíveis e nos ligados à fração trocável dos solos. Por outro lado, ocorreu diminuição na quantidade dos metais ligados à fração orgânica.

2. A aplicação de doses de cama-de-frango não contribuiu para o aumento dos teores disponíveis de Zn e de Mn sem afetar os teores dos elementos associados à MO e aos óxidos mas ocasionou aumento no Zn e no Mn da fração trocável, sendo que os teores desses elementos aumentaram de forma linear com o aumento da MO dos solos.

3. A maior proporção do Mn no Neossolo Litólico e no Cambissolo Húmico esteve ligada à fração orgânica (35%) e

à fração residual (30%); para o Zn, a maior proporção foi encontrada na fração residual (55%).

LITERATURA CITADA

- Abreu, C. A.; Abreu, M. F.; Andrade, J. C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA pH 7,3. In: Raij, B. van; Andrade, J. C.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A. (ed.). Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. p.240-250.
- Ahnstrom, Z. S.; Parker, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, v.63, p.1650-1658, 1999.
- Bataglia, O. C.; Raij, B. van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.19, p.457-461, 1994.
- Bibak, A. Cobalt, copper, and manganese adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.25, p.3229-3239, 1994.
- Brun, L. A.; Maillet, J.; Richarte, J.; Herrmann, P.; Remy, J. C. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution*, v.102, p.151-161, 1998.
- Chaney, R. L.; Oliver, D. P. Sources, potential adverse effects and remediation of agriculture soil contaminants. In: Naidu, R. (ed.). *Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific region*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. p.323-359.
- Chlopecka, A.; Adriano, D. C. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environment Science Technology*, v.30, p.3294-3303, 1996.
- Edwards, D. R.; Moore Jr., P. A.; Daniel, T. C.; Srivastava, P.; Nichols, D. J. Vegetative filter strip removal of metals in runoff from poultry litter-amended fescuegrass sites. *Trans of the ASAE*, v.40. p.121-127, 1997.
- Egreja Filho, F. B.; Reis, E. L.; Jordão, C. P.; Pereira Neto, J. T. Avaliação quimiométrica da distribuição de metais pesados em compostos de lixo urbano. *Química Nova*, v.22, p.324-328, 1999.
- Estados Unidos. Environmental Protection Agency. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington: Environmental Protection Agency, 1996. Compact disc
- Flores, C. A.; Fasolo, P. J.; Potter, R. O. Solos: levantamento semidetalhado. In: Falcade, I.; Mandelli, F. (org.). *Vale dos vinhedos: caracterização geográfica da região*. Caxias do Sul: EDUCS, 1999. p.87-137.
- Iyengar, S. S.; Martens, D. C.; Miller, W. P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Science Society of America Journal*, v.45, p.735-739, 1981.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRR Press, 1987. 315p.
- 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.

- Mehlich, A. Mehlich-3 soil test extractant: A modification of Mehlich-2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.15, p.1409-1416, 1984.
- Merian, E. *Metals and Their Compounds in the Environment*. New York: Basel, VCH, 1991. 1438p.
- Moreira, S. G.; Prochnow, L. I.; Kiehl, J. C.; Martin Neto, L.; 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.
- Nascimento, C. W. A.; Fontes, R. L. F.; Neves, J. C. L.; Melício, A. C. F. D. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em latossolos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, p.599-606, 2002.
- Nelson, W. L., Mehlich, A.; Winters, E. The development, evaluation, and use of soil tests for phosphorus availability. *Agronomy*, v.4, p.153-188, 1953.
- Norvell, W. A. Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions. In: Mortvedt, J. J.; Cox, F. R.; Shuman, L. M.; Welch, R. M. (ed.). *Micronutrients in agriculture*. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p.187-228.
- Page, A. L.; Miller, P. H.; Keeney, D. F. *Methods of soil analysis*. 2. ed. Madison: Soils Science Society of America, 1982. 1159p.
- Reisenauer, H. M. Determination of plant-available soil manganese. In: Ghaham, R. J.; Uren, N. C. (ed.). *Manganese in soil and plants*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988. p.87-98.
- Schwertmann, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalatlösung. *Zeitung Pflanzenernähr Düng Bodenkontrolle*, v.105, p.194-202, 1964.
- Shuman, L. M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, v.140, p.11-22, 1985.
- 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 waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.29, p.2939-2952, 1998.
- Silveira, M. L. A.; Alleoni, L. R. F.; O'Connor, G. A.; Chang, A. C. Heavy metal sequential extraction method – a modification for Oxisols and biosolids. *Chemosphere*, v.64, p.1929-1938, 2006.
- Sims, J. T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc organic matter in soil fractions. *Soil Science Society America Journal*, v.50, p.367-373, 1986.
- Sims, J. L.; Patrick, J. W. H. The distributions of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Science Society America Journal*, v.42, p.258-262, 1978.
- Spósito, G.; Lund, L. J.; Chang, A. C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, v.46, p.260-264, 1982.
- Stevenson, F. J. *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. New York: John Wiley, 1994. 496p.
- Subramanian, B.; Gupta, G. Adsorption of trace elements from poultry litter by montmorillonite clay. *Journal of Hazardous Materials*, v.128, p.80-83, 2006.
- van der Watt, H. V. H.; Sumner, M. E.; Cabrera, M. L. Bioavailability of copper, manganese, and zinc in poultry litter. *Journal of Environmental Quality*, v.23, p.43-49, 1994.
- WHO – World Health Organization. *Manganese*. Environmental Health Criteria 17. International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1981. <http://incchem.org/documents/ehc>. 10 Oct. 2007.
- Zhang, M.; Alva, A. K.; Li, Y. C.; Calvert, D. V. Chemical association of Cu, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. *Soil Science*, v.162, p.181-188, 1997.
- Zhang, T.; Shan, X.; Fuliang, L. 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.