



**Universidade
Estadual de Londrina**

FÁBIO ROGÉRIO ORTIZ

**EXTRATORES PARA AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE
DE ZINCO, COBRE E MANGANÊS EM LATOSSOLO
VERMELHO DISTRÓFICO DO ESTADO DO PARANÁ**

Londrina
2003

FÁBIO ROGÉRIO ORTIZ

**EXTRATORES PARA AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE
DE ZINCO, COBRE E MANGANÊS EM LATOSSOLO
VERMELHO DISTRÓFICO DO ESTADO DO PARANÁ**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação
em Agronomia da Universidade Estadual de
Londrina, como parte das exigências para obtenção
do título de Mestre. Área de Concentração: Solos

Orientador: Osmar Rodrigues Brito

Co-orientador: Clóvis Manuel Borkert

Londrina
2003

FÁBIO ROGÉRIO ORTIZ

**EXTRATORES PARA AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE
DE ZINCO, COBRE E MANGANÊS EM LATOSSOLO
VERMELHO DISTRÓFICO DO ESTADO DO PARANÁ**

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Osmar Rodrigues Brito
Orientador-UEL

Dr. César de Castro
Embrapa-Soja

Prof. Dr. Maria de Fátima Guimarães
UEL

Londrina, 12 de Dezembro de 2003.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à todos, que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho e em especial:

Ao professor Osmar Rodrigues Brito e ao pesquisador Clóvis Manuel Borkert pelo estímulo, amizade e orientação no meu treinamento e na preparação desta dissertação.

Aos professores e colegas do curso de pós-graduação em agronomia pela experiência transmitida.

À Universidade Estadual de Londrina e a Embrapa Soja, pela oportunidade concedida.

À Michele minha companheira que por muitas vezes a obrigação fez com que eu ficasse longe, mas mesmo assim, sempre me incentivou.

Aos meus familiares e amigos de quem herdei o exemplo de que tudo na vida está ao nosso alcance, basta não medirmos esforços.

ORTIZ, Fábio Rogério. **Extratores para avaliação da disponibilidade de Zinco, Cobre e Manganês em latossolo vermelho distrófico do estado do Paraná.** Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2003.

RESUMO

O processo produtivo brasileiro passa por uma fase em que produtividade, eficiência, lucratividade e sustentabilidade são aspectos que precisam ser levados em consideração. O desenvolvimento de pesquisas com micronutrientes, gera informações e conhecimentos que contribuem para uma melhor compreensão do comportamento desses nutrientes no solo e na planta. O uso adequado e consciente dos micronutrientes, além de elevar a produtividade resultará em menor poluição ambiental. Este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar a capacidade extrativa dos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético) para análises de zinco, cobre e manganês em amostras de solo. Foram utilizadas amostras de solo coletadas da camada superficial de (0-20 cm) de um latossolo vermelho distrófico (LVd), textura arenosa do município de Mamborê, PR. O delineamento experimental empregado foi de blocos ao acaso, com tratamentos arranjados em esquema fatorial 5 x 2, em que os fatores foram 5 doses e 2 fontes (sulfato e óxido). As doses estudadas foram diferentes para cada micronutriente, definidas com base na análise química da área de instalação do experimento. Todos os tratamentos foram repetidos 4 vezes. Os micronutrientes extraídos com os extratores anteriormente especificados, foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica e os dados obtidos foram submetidos à análises de variância, regressão e correlação. O extrator Mehlich-1 foi o que apresentou maior capacidade extrativa e sensibilidade às oscilações de zinco, cobre e manganês nas amostras estudadas. Em razão da facilidade de adaptação à rotina dos laboratórios o uso do Mehlich-1 parece ser a alternativa indicada para avaliação conjunta de zinco, cobre e manganês em amostras de solo.

Palavras-chave: Solos. Latossolos. Zinco. Cobre. Manganês.

ABSTRACT

The Brazilian, agricultural production is undergoing a phase in which productivity, efficiency, profitability and sustentabilidade are aspects that need to be taken into consideration. The development of research with micronutrients, generates information and knowledge that contributes to a better understanding of the behavior of those nutrients in the soil and the plant. The appropriate conscious use of micronutrients, can both increase production and reduce environmental pollution. The present study aimed to evaluate and compare the extractive capacity of the extracting solutions Mehlich-1, Mehlich-3 and DTPA (diethylenetriaminepentaacetic acid) to extract zinc, copper and manganese in soil samples. Soil samples of the surface layer (0-20 cm) of an Distrophic Red Latosol (LVd), with a sandy texture were collected from the district of Mamborê, PR. The experimental design was randomized, blocks, with treatments arranged in factorial arrangement (5 x 2) with five doses and two sources (sulfate and oxide) of micronutrients. The studied doses were different for each micronutrient, defined on the basis of the soil analysis of the experimental area. All treatments had four repetitions. The extracted micronutrients were quantified by atomic absorption spectrophotometry and the data obtained were submitted to analysis of variance, regression and correlation. The extractor Mehlich-1 was the one which presented largest extractive capacity and sensitivity to oscillations in the content of zinc, copper and manganese in the samples studied. In lieu of the adaptability to routine soil analysis in laboratory, the use of Mehlich-1 proved to be the most suitable alternative for combined evaluation of zinc, copper and manganese in soil samples.

Keywords: Soils. Latosols. Zinc. Copper. Manganese.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 REVISÃO DE LITERATURA	8
2.1 MICRONUTRIENTES NOS SOLOS DO PARANÁ	8
2.2 ZINCO NO SOLO.....	8
2.3 COBRE NO SOLO	10
2.4 MANGANÊS NO SOLO	11
2.5 SELEÇÃO DE METODOLOGIAS PARA MICRONUTRIENTES.....	14
REFERÊNCIAS	16
ANEXO	20
Artigo Científico: Extratores para avaliação da disponibilidade de zinco, cobre e manganês em solo arenoso	21

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa com micronutrientes no Brasil ainda é incipiente e está limitada, principalmente aos trabalhos desenvolvidos em algumas universidades, unidades da Embrapa e instituições estaduais de pesquisa. Ampla revisão sobre micronutrientes na agricultura brasileira pode ser encontrada nos anais dos simpósios sobre **Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira**, editado por Borkert & Lantmann (1988), **Micronutrientes na agricultura**, editado por Ferreira & Cruz (1991) e **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**, editado por Ferreira *et al.* (2001).

A avaliação da disponibilidade dos micronutrientes no solo é necessária, porém os métodos de determinação das formas disponíveis ainda não estão bem definidos para o estado do Paraná. No Brasil, as recomendações estaduais de adubação para micronutrientes, nem sempre está baseada em estudos de calibração e correlação, mas na extrapolação de dados obtidos em outras regiões. A busca de metodologias, testadas e comprovadas experimentalmente, torna-se necessária, quando se pretende a adoção de recomendações regionais mais confiáveis.

O sucesso da adubação, depende da qualidade da análise química do solo e da recomendação. Esta última condição é obtida mediante estudos regionais de calibração do método analítico. Diante disso, evidencia-se, ainda mais, a necessidade de maiores estudos sobre métodos analíticos, níveis críticos e taxas de eficiência dos extratores, pois é conhecida a dificuldade de trabalhar com os micronutrientes.

Este trabalho foi conduzido visando obter novos conhecimentos relativos ao uso da análise química do solo, como instrumento de diagnose da disponibilidade de zinco, cobre e manganês em amostra de solo. Nesse sentido, procedeu-se a avaliação da capacidade extrativa das soluções extratoras Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, para avaliação da disponibilidade de zinco, cobre e manganês.

As informações obtidas neste estudo poderão ser utilizadas em futuros programas de padronização analítica para laboratórios de análise química de solo, uma necessidade atual para os laboratórios do Estado do Paraná e do Brasil como um todo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MICRONUTRIENTES NOS SOLOS DO PARANÁ

De acordo com BORKERT *et al.* (1988), na Região Sul, nas últimas décadas, a pesquisa agrícola ligada à fertilidade química do solo, foi dirigida ao estudo de correção da acidez do solo e da resposta das culturas à adubação fosfatada. Isso porque a acidez do solo e a baixa disponibilidade de fósforo eram os problemas mais comuns e que mais limitavam a produtividade das culturas. No entanto, hoje se sabe que os micronutrientes apesar de requeridos em pequenas quantidades, têm importância fundamental na definição da produtividade das culturas, uma vez que atuam como biocatalizadores das reações de síntese de diversas substâncias essenciais às plantas.

Segundo BORKERT *et al.* (1988), deficiências de micronutrientes, especialmente para zinco e manganês, têm sido observadas com certa frequência em solos da região do Brasil central e para alguns solos arenosos da região centro-sul. Em experimentos realizados pela equipe de fertilidade e biologia do solo da Embrapa-soja, na estação experimental de Ponta Grossa, PR, têm sido constatadas tendências de diminuição dos teores foliares de manganês e zinco em soja cultivada em latossolo vermelho eutrófico (LVe), textura argilosa. Também já foram observadas concentrações baixas de manganês e cobre, em folhas de soja cultivada em latossolo vermelho distrófico (LVd), textura arenosa, do município de Mamborê, PR.

2.2 ZINCO NO SOLO

De acordo com SOUZA & FERREIRA (1991), o zinco encontra-se no solo em formas trocáveis, complexado na matéria orgânica, precipitado, adsorvido e fixado por óxidos de ferro e alumínio. Sua disponibilidade para as plantas varia de acordo com o pH, teores de matéria orgânica e fósforo, textura e mineralogia do solo. Segundo LINDSAY (1991), o Zn^{2+} predomina na solução do solo, quando o pH do solo está abaixo de 7,7 sendo essa a forma mais absorvida pelas plantas. Acima desse valor de pH, o

$ZnOH^+$ passa a ser a forma predominante, favorecendo a adsorção às cargas negativas do solo. SIMS (1986) e SOUZA & FERREIRA (1991), ressaltam que além da diminuição da solubilidade e do aumento da adsorção, o aumento do pH de 5,0 para 7,0 reduz a disponibilidade de zinco, devido à sua ligação com óxidos de ferro e de manganês e que a adsorção de zinco por óxidos de ferro e alumínio é altamente dependente da reação do solo, aumentando significativamente com o aumento do pH.

Trabalhando com solo arenoso com pH na faixa 5,0 e 7,0 CAVALLARO & McBRIDE (1984) verificaram que a adsorção de zinco era alta, tornando-o não extraível pela solução de $CaCl_2$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Por outro lado, SHUMAN (1986) e MATOS *et al.* (1996), observaram que os teores de zinco trocável, em solos com predominância da caulinita, reduziram com a calagem.

No Estado de São Paulo, MELLO *et al.* (1983) e MURAOKA (1984), trabalhando com amostras de solo do município de Piracicaba encontraram teores de zinco total entre 10 e 254 mg dm^{-3} . Estes autores observaram que os teores de zinco solúvel no solo, variaram de acordo com o extrator utilizado. Neste caso, os autores obtiveram teores menores que 9,5; 8,5 e $0,52 \text{ mg dm}^{-3}$ de zinco, para os extratores HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, EDTA $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

LOPES (1983), a partir dos resultados de análises químicas de 518 amostras superficiais de solos sob vegetação de cerrado, do Brasil central, constatou que 95% delas apresentavam teores de zinco solúvel em solução extratora Mehlich-1, abaixo de 1 mg dm^{-3} , considerado como nível crítico, deste nutriente no solo.

LANTMANN & MEURER (1982), aplicando zinco em dez solos do Estado do Rio Grande do Sul, determinaram as seguintes amplitudes de variação para o zinco em função do extrator utilizado: de 0,8 a $3,0 \text{ mg dm}^{-3}$ (HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), de 0,7 a $2,7 \text{ mg dm}^{-3}$ (HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$), de 0,4 a $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$ (Na_2EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). CAMARGO *et al.* (1982), utilizaram os extratores DTPA a pH 7,3 e Mehlich-1, para avaliar a extração de zinco em 24 amostras de solos e obtiveram as seguintes amplitudes de valores: 0,3 a $18,2 \text{ mg dm}^{-3}$ para DTPA a pH 7,3 e 0,5 a $17,9 \text{ mg dm}^{-3}$ para Mehlich-1. MACHADO & PAVAN (1987), estudando dois solos do Estado do Paraná, obtiveram os teores de zinco solúvel em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ variando desde $0,08 \text{ mg dm}^{-3}$ em latossolo vermelho eutrófico (LVe), textura argilosa de Londrina-PR a $0,52 \text{ mg dm}^{-3}$ em latossolo vermelho distrófico (LVd), textura arenosa de Ponta Grossa-PR.

2.3 COBRE NO SOLO

Segundo LINDSAY (1991), abaixo de pH 8, as formas mais comuns de cobre na solução do solo são: Cu^{2+} , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ e CuOH^+ , sendo a primeira encontrada em maior proporção abaixo de pH 7,3. O cobre aparece também na forma complexada, nesse caso, o cobre liga-se preferencialmente aos ácidos húmicos tornando-se solúvel, pois a força de ligação com esses compostos diminui com o aumento do pH, grau de humificação e com a aplicação do nutriente.

De acordo com FERREIRA & CRUZ (1991), em solos com pH 4,0, 60% do cobre da solução está presente na forma lábil, mas, com o aumento do pH, a concentração dessas formas diminui acentuadamente, passando a predominar as formas não lábeis. McLAREN & CRAWFORD (1973), estudando 24 solos, conseguiram, mediante emprego da solução de ácido acético 2,5% determinar os teores totais de cobre adsorvido e concluíram que os óxidos de manganês e a matéria orgânica foram os principais responsáveis pela adsorção do cobre, seguidos pelos óxidos de ferro e pelos minerais de argila.

VALADARES (1975), trabalhando com solos do estado de São Paulo, concluiu que o material de origem foi o fator predominante que condicionou os teores de cobre dos solos, que os mais altos teores foram observados em solos derivados de rochas básicas. Por outro lado os solos mais pobres, corresponderam àqueles do arenito Bauru. NASCIMENTO (2001) observou que, em alguns solos de Minas Gerais o cobre ocorria principalmente ligado à matéria orgânica, porém quando o pH dos solos foi corrigido, as formas predominantes passavam a ser as adsorvidas, provavelmente em formas específicas, nas frações dos óxidos de ferro e de manganês.

O conteúdo total de cobre dos solos pode variar muito. JACKSON (1964) estabeleceu para solos, tanto de regiões tropicais quanto temperadas, uma variação de 5 a 40 mg dm^{-3} de cobre, admitindo, contudo, desde 2 mg dm^{-3} em solos deficientes a mais de 100 mg dm^{-3} em solos ricos. BAKER (1974) sugeriu uma faixa de variação semelhante, de 1 a 100 mg dm^{-3} . Para FISKELL (1965), o teor total de cobre no solo varia de 1 a 3 mg dm^{-3} em áreas deficientes a até mais de 200 mg dm^{-3} onde há acúmulo de resíduos de produtos usados em pulverizações. GARTRELL (1981) estabeleceu em concordância com vários autores, uma variação mais ampla, de 1 a 300 mg dm^{-3} e, como média em 15 mg dm^{-3} .

SHUMAN (1986), utilizando solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,0 para obtenção do teor trocável de cobre em amostras de solo do horizonte A, obteve variação de 0,01 a $0,22 \text{ mg dm}^{-3}$. Ao correlacionar os resultados obtidos com os de pH, CTC, matéria orgânica, teores de areia, silte e argila, o autor verificou significância apenas com o teor de argila. BAKER (1974), em extensa revisão de literatura, sugeriu que o cobre disponível dos solos varia de 0,1 a 10 mg dm^{-3} e que muito da variação nos valores relatados por outros autores deve ser atribuída as diferentes soluções extratoras e técnicas de extração utilizadas para extrair e quantificar o nutriente.

No Brasil, alguns problemas de deficiência de cobre foram detectados na cultura de cana-de-açúcar por SANTOS & SOBRAL (1980). Estes autores instalaram ensaios para calibração de análise em solos podzólicos e latossólicos dos Estados de Pernambuco, Alagoas e Rio Grande do Norte e obtiveram a quantidade de $0,8 \text{ mg dm}^{-3}$ de cobre disponível, utilizando como extrator a solução Mehlich-1. Segundo esses autores, sintomas de deficiência de cobre nesta cultura já haviam sido observados. No Rio Grande do Sul, LUCHESE & BOHNEN (1987), observaram que alguns latossolos, apresentavam quantidades insuficientes de cobre disponível. Usando o mesmo extrator (Mehlich-1), esses autores, assumiram que o nível crítico para o cobre, em solos do Rio Grande do Sul, fica abaixo de $0,3 \text{ mg dm}^{-3}$.

2.4 MANGANÊS NO SOLO

De acordo com BORKERT (1991), dentre os micronutrientes, o manganês é um dos mais abundantes na litosfera. De maneira geral nos compostos naturais, o manganês pode aparecer com as valências 2^+ , 3^+ e 4^+ . Seu comportamento químico e geológico é muito parecido com o ferro e é comum a associação entre ambos, nos diversos tipos de rochas. Ainda segundo BORKERT (1991), na solução do solo, o manganês ocorre em diversas formas, sendo a forma iônica Mn^{2+} a mais abundante e preferencialmente absorvida pelas plantas. O Mn^{2+} pode formar complexos com os íons cloreto, sulfato e carbonato, formando espécies como MnCl^+ , MnCO_3 e MnSO_4 . O equilíbrio entre as diferentes formas de ocorrência do manganês no solo (mineral, complexada, trocável e solúvel) é influenciado pelas variações do pH e pelas condições de oxi-redução no solo.

DANTAS (1971) usou três extratores para estimar o manganês disponível em oito solos do nordeste do Brasil. Para a determinação do manganês trocável, utilizou o acetato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,0 e o ácido cítrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e obteve teores entre $0,1$ a $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$. Para extrair e quantificar o manganês disponível utilizou a hidroquinona alcoólica, que determina o manganês facilmente redutível, obtendo valores nos limites de zero (não detectável) até $10,5 \text{ mg dm}^{-3}$. Além disso, determinou o manganês total utilizando ácido fluorídrico, obtendo teores com amplitude de 10 a 90 mg dm^{-3} . MURAOKA *et al.* (1983), avaliaram a disponibilidade de manganês em solos do Estado de São Paulo, utilizando onze diferentes soluções extratoras. Os teores determinados ficaram nos limites de $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ em um latossolo bruno distrófico (LBd), textura arenosa e 193 mg dm^{-3} em um latossolo vermelho eutroférico (Lvef), textura argilosa, utilizando as soluções extratoras, acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), respectivamente. Ainda no Estado de São Paulo CATANI & GALLO (1951), usando como solução extratora, água e 14 soluções químicas com diferentes concentrações, encontraram teores desde 10 mg dm^{-3} até 262 mg dm^{-3} .

Mais recentemente, VALADARES & CAMARGO (1983) e LOPES & CARVALHO (1988), encontraram em solos do Estado de São Paulo, valores de 18 a 295 mg dm^{-3} em horizontes superficiais para o manganês solúvel em DTPA a pH 7,3 e de 8 a 193 mg dm^{-3} para o solúvel em Mehlich-1 e de $0,6$ a $92,2 \text{ mg dm}^{-3}$ para o HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Nos dados levantados por LOPES (1983), em 518 amostras de solo coletadas nos estados de Goiás e de Minas Gerais, o manganês solúvel em Mehlich-1 (HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) apresentou uma amplitude de $0,6$ a $92,2 \text{ mg dm}^{-3}$ tendo como media $7,6 \text{ mg dm}^{-3}$. SINGH (1984), estudando a disponibilidade de manganês em seis classes de solos predominantes na região da Amazônia brasileira, determinou teores de manganês trocável utilizando água e cinco extratores químicos. Os teores determinados nos seis solos estudados mostraram ampla variação. O mais baixo teor detectado foi $0,37 \text{ mg dm}^{-3}$ extraídos com DTPA a pH 7,3 e o maior valor foi de $0,97 \text{ mg dm}^{-3}$ extraído com a solução extratora Mehlich-1.

BORKERT *et al.* (1984), testaram quatro extratores de manganês em solos do Estado do Paraná. Os teores encontrados, usando o acetato de amônio 1 mol L^{-1} a pH 7,0 ficaram dentro dos limites de 2 mg dm^{-3} a 62 mg dm^{-3} . Sendo que estes valores foram observados em um latossolo bruno distrófico (LBd) e num latossolo vermelho distrófico (LVd), respectivamente. Usando nitrato de magnésio 1 mol L^{-1} como extrator, os teores foram de 6 mg dm^{-3} no latossolo bruno distrófico (LBd) e de 91 mg dm^{-3} no

latossolo vermelho distrófico (LVd). Valores muito próximos aos do extrator anterior foram obtidos usando o cloreto de estrôncio (SrCl_2) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ou seja, 6 mg dm^{-3} no latossolo bruno distrófico (LBd) e 107 mg dm^{-3} no latossolo vermelho distrófico (LVd). Porém, quando foi usado o extrator ácido clorídrico ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), os teores determinados foram muito mais elevados, 32 mg dm^{-3} no latossolo bruno distrófico (LBd) e 196 mg dm^{-3} no latossolo vermelho distrófico (LVd). Os autores concluíram que determinados extratores, sejam alcalinos ou ácidos, em alguns solos, não conseguem solubilizar totalmente as formas de manganês.

No estudo de BORKERT *et al.* (1984), nas determinações efetuadas em um Latossolo Roxo eutrófico de Londrina, com nenhum dos extratores o teor de manganês trocável foi superior a 83 mg dm^{-3} . Porém, quando foi usado o ácido clorídrico ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) todas as determinações ficaram próximas a 300 mg dm^{-3} .

Os autores concluíram que o extrator ácido, provavelmente, extraiu além do manganês trocável, outras formas solúveis do elemento. Por isso, enfatizam, ser muito importante, em qualquer trabalho, a menção do extrator usado, sempre que forem referidos teores de manganês solúvel ou trocável no solo. Caso contrário, qualquer comparação de resultados, torna-se inválida.

Além dos problemas encontrados na seleção de métodos para a avaliação da disponibilidade de manganês para as plantas, outras dificuldades existem na interpretação das análises de solo para fins de fertilidade química. Esses problemas foram estudados por PAVAN & MIYAZAWA (1984), e estão relacionados as alterações naturais no teor de manganês no solo, bem como às alterações determinadas pelo preparo e armazenamento das amostras no laboratório. Em condições naturais de campo o teor de manganês do solo é alterado pelas oscilações da umidade e temperatura. Próximo à superfície, principalmente durante os períodos de maior evapotranspiração, os teores de manganês aumentam sensivelmente. O processo de secagem e armazenamento da amostra de solo no laboratório, antes da análise, aumentou significativamente os teores de manganês, independentemente do extrator utilizado.

2.5 SELEÇÃO DE METODOLOGIAS PARA MICRONURIENTES

Da quantidade total de nutrientes existente nos solos somente uma pequena fração influencia diretamente a produção vegetal. Essa fração é denominada quantidade disponível. O maior problema ligado à seleção de metodologia analítica para avaliar a disponibilidade de nutrientes no solo, reside na escolha do extrator adequado.

Segundo ABREU *et al.* (1994), os métodos químicos utilizados para avaliar essa quantidade disponível só são confiáveis quando extraem quantidades que se correlacionam significativamente com a quantidade absorvida pelas plantas. No caso dos micronutrientes esta avaliação torna-se mais difícil em razão dos baixos teores encontrados no solo e dos mecanismos envolvidos nas reações de disponibilidade.

De acordo com BRAY (1948), um método analítico para avaliação da fertilidade dos solos deve apresentar as seguintes características:

- extrair a totalidade ou parte da forma ou formas disponíveis de um nutriente para a planta, em solos com propriedades distintas;
- ser exato, preciso e rápido;
- apresentar alto coeficiente de correlação com a resposta da planta à aplicação do nutriente sob diversas condições de solo e clima.

Para ABREU *et al.* (1994), um método de extração de micronutrientes, para ser eficiente, tem que detectar a alteração da disponibilidade desses micronutrientes diante das mudanças de pH. Os autores, verificaram que as melhores correlações, entre os teores de zinco e cobre dos solos e os seus conteúdos nas plantas, foram obtidas quando se utilizou a solução DTPA como extrator. Entretanto em outro trabalho, MENEZES (1998), observou que o DTPA apresentou menor capacidade de recuperação do zinco disponível do que o Mehlich-1, em solos do Estado de Minas Gerais.

Segundo BATAGLIA & RAIJ (1989) e RAIJ & BATAGLIA (1991), soluções diluídas de ácidos fortes tem sido usadas no Brasil e no sudeste dos Estados Unidos para extração simultânea de fósforo, potássio e os micronutrientes zinco, cobre, manganês e ferro em amostras de solo. Um exemplo típico é a solução Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$). O emprego dessa solução extratora possibilita a dissolução parcial das formas lábeis dos referidos nutrientes, transferindo-os para o extrato.

A busca por alternativas que permitissem conciliar a necessidade de extrair proporções maiores dos teores lábeis dos micronutrientes sem, porém, dissolver as formas não lábeis, levou à proposição de soluções extratoras com inclusão de compostos complexantes de metais, portanto aplicáveis a extração de zinco, cobre, manganês e ferro. Dessa forma, LINDSAY & NORVELL (1978), propuseram um método de extração destes micronutrientes, utilizando o complexante DTPA (ácido dietilenotriaminopentaácetico).

Segundo RAIJ & BATAGLIA (1991), o uso da solução DTPA combina com o íon-metálico em solução formando complexos solúveis, reduzindo sua atividade. Em consequência, novos íons desorvem da superfície do solo migrando para a solução, permitindo sua determinação. Este método foi originalmente desenvolvido para avaliar a disponibilidade de zinco, cobre, manganês e ferro, em solos do Estados Unidos.

Ainda nessa linha de pesquisa MEHLICH (1984), desenvolveu uma solução extratora denominada Mehlich-3, que consiste na mistura de fluoreto de amônio (NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$), ácido acético (CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$), nitrato de amônio (NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$), ácido nítrico (HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$), e um agente quelante (EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$) para aumentar a quantidade de micronutriente extraído. Segundo o autor, essa solução poderia ser utilizada para extração simultânea de P, K, Ca, Mg, Na, Zn e Cu em qualquer solo.

COUTO *et al.* (1992), mostrou que os extratores DTPA e Mehlich-3 são mais sensíveis a características dos solos relacionados com a capacidade tampão de zinco do que o Mehlich-1. MENEZES (1998) e NASCIMENTO (2001), verificaram nos solos mais arenosos, que os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA apresentaram maiores taxas de recuperação para zinco aplicado, independentemente da calagem, indicado pelas elevadas correlações negativas com os teores de argila, relação zinco recuperado / zinco adicionado.

BATAGLIA & RAIJ (1989), MENEZES (1998) e NASCIMENTO (2001), observaram que para zinco e cobre, os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 não apresentaram diferenças na capacidade de extração em função da calagem do solo, enquanto que o DTPA foi sensível à variações do pH. Os teores de zinco, obtidos com este último extrator, correlacionou-se melhor com todas as características de solo, na presença de calagem, indicando-o, como extrator para ser utilizado em solos alcalinos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A. de ; 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**. Campinas, v.18, n.1. p.81-90, 1994.
- BAKER, D.E. Copper: soil, water, plant relationships. **Federation Proceedings**. Bethesda, v.33, n.1, p.1188-1193, 1974.
- BATAGLIA, O.C. ; RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.13, n.2, p.205-212, 1989.
- BORKERT, C.M. ; LANTMANN, A.F. (Eds.). Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira. **Anais...** Londrina, EMBRAPA-CNPSO, IAPAR, SBCS,. 1988, 317p.
- BORKERT, C.M. ; LANTMANN, A.F. ; PALHANO, J.B. ; SFREDO, G.J. Determinação química do manganês absorvível pela soja. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE PESQUISA DE SOJA. 3, Campinas, **Anais...** Londrina, EMBRAPA-CNPSO, p.879-887, 1984.
- BORKERT, C.M. ; LANTMANN, A.F. ; SFREDO, G.J. Exaustão de potássio em nove solos do Estado do Paraná. In: EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja. **Resultados de pesquisa de soja 1986/87**. Londrina, p.134-135, 1988. (Documentos, 28).
- BORKERT, C.M. Manganês. In: FERREIRA, M.E ; CRUZ, M.C.P. (Eds.). **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS/CNPq. p.173-190, 1991.
- BRAY, R.H. Requirements for successful soil tests. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.66, n.2, p.83-89, 1948.
- CAMARGO, O.A. ; VALADARES, J.M.A.S. ; DECHEN, A.R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.6, n.1, p.83-88, 1982.
- CATANI, R.A. ; GALLO, J.R. A extração do manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**. Campinas, v.11, n.1, p.255-266, 1951.
- CAVALLARO, N. ; McBRIDE, M.B. Zinc and copper sorption and fixation by na acid soil clay: effect of selective dissolutions. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.48, n.3, p.1050-1054, 1984.

COUTO, C. ; NOVAIS, R.F. ; TEIXEIRA, J.L. ; BARROS, N.F. ; NEVES, J.C.L. Níveis críticos de zinco no solo e na planta para o crescimento de milho em amostras de solos com diferentes valores do fator capacidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.16, n.1, p.79-88, 1992.

DANTAS, H.S. Manganês e cátions permutáveis na unidade Utinga. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Rio de Janeiro, v.6, n.1, p.27-31, 1971.

FERREIRA, M.E. ; CRUZ, M.C.P. ; RAIJ, B.van. ; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP. 2001, 600p.

FERREIRA, M.E. ; CRUZ, M.C.P. Cobre. In: FERREIRA, M.E ; CRUZ, M.C.P. (Eds.). **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS/CNPq. p.131-157, 1991.

FERREIRA, M.E. ; CRUZ, M.C.P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS/CNPq, 1991. 734p.

FISKELL, J.G.A. Copper. In: BLACK, C.A. ; EVANS, D.D. ; WHITE, J.L. ; ENSMINGER, L.E. ; CLARCK, F.E. (Eds.). *Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties*. **American Society of Agronomy**. Madison, p.1078-1089, 1965.

GARTRELL, J.W. Distribution and correction of copper deficiency in crops and pastures. In: LONERAGAN, J.F. ; ROBSON, A.D ; GRAHAM, R.D. (Eds.). **Copper in soils and plants**. Sidney, p.313-350, 1981.

JACKSON, M.L. **Análisis químico de suelos**. Barcelona: Ediciones Omega, 1964. 662p.

LANTMANN, A.F. ; MEUER, E.J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para o milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.6, n.2, p.131-135, 1982.

LINDSAY, W.L. ; NORVELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.42, n.3, p. 421-428, 1978.

LINDSAY, W.L. Inorganic equilibria affecting micronutrients. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.48, n.2, p.89-111, 1991.

LOPES, A.S ; CARVALHO, J.G. Micronutrientes: critérios de diagnose para solo e planta, correção de deficiência e excessos. In: BORKERT, C.M. ; LANTMANN, A.F. (Eds.). **Enxofre e micronutrientes na agricultura**. Londrina, EMBRAPA/CNPSo, IAPAR, SBCS, p.133-178. 1988.

LOPES, A.S. Solos sob cerrado; características, propriedades e manejo. **Instituto da Potassa e Fosfato**. POTAFÓS: Piracicaba, 1983. 162p.

LUCHESE, E.B. ; BOHNEN, H. Levantamento dos teores de cobre nos solos do Rio grande do Sul - Brasil. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**. Curitiba, v.30, n.1, p.607-630, 1987.

MACHADO, P.L.O.A. ; PAVAN, M.A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.11, n.1, p.253-256, 1987.

MATOS, A.T. ; FONTES, M.P.F. ; JORDÃO, C.P. ; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.20, n.1. p.379-86, 1996.

McLAREN, R.G. ; CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.24, n.4, p.443-452, 1973.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in soil scienci and plant analysis**. New York, v.15, n.12, p.1409-1416, 1984.

MELLO, F.A.F. ; BRASIL SOBRINHO, M.O.C. ; ARZOLLA, S. ; SILVEIRA, R.I. ; COBRA NETO, A. ; KIEHL, J.C. **Fertilidade do solo**. São Paulo, Nobel, 1983, 400p.

MENEZES, A.A. Disponibilidade de zinco, para milho, pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998, 52p. (Tese de Mestrado).

MURAOKA, T. ; NEPTUNE. A.M.L. ; NASCIMENTO FILHO, V.F. Avaliação da disponibilidade de zinco e de manganês do solo para o feijoeiro. I. Zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.7, n.2, p.167-175, 1983.

MURUOKA, T. Avaliação dos teores totais de zinco e manganês do solo. **Brasileira de Ciência do Solo**. v.8, n.1. p.155-158, 1984.

NASCIMENTO, C.W.A. Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 60p. (Tese de Doutorado).

PAVAN, M.A. ; MIYAZAWA, M. Disponibilidade do manganês no solo: dificuldades e problemas na interpretação da análise para fins de fertilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.8, n.3, p.285-289, 1984.

RAIJ, B. van ; BATAGLIA, O.C. Análise química do solo. In: FERREIRA, M.E. ; CRUZ, M.C.P. (Eds.). **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS/CNPq. p.333-352, 1991.

SANTOS, M.A.C. ; SOBRAL, A.F. Calibração de cobre em solos com cana-de-açúcar no Nordeste do Brasil. **Saccharum**. São Paulo, v.10, n.3, p.17-22, 1980.

SHUMAN, L.M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron and zinc among soil fractions. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.50, n.5, p.1236-1240, 1986.

SIMS, T.J. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.50, n.5, p.367-373, 1986.

SINGH, R. Disponibilidade de micronutrientes em classes dominantes de solos do trópico úmido brasileiro. II. Manganês. Belém, EMBRAPA/CPATU, 1984, 42p. (Boletim de pesquisa, 62).

SOUZA, E.C.A. ; FERREIRA, M.E. Zinco. In: FERREIRA, M.E ; CRUZ, M.C.P. (Eds.). **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS/CNPq. p.219-242, 1991.

VALADARES, J.M.A.S. ; CAMARGO O.A. Manganês em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.7, n.1, p.123-130, 1983.

VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo. I. Cobre total. **Bragantia**. Campinas, v.34, n.1, p.125-132, 1975.

ANEXO

Artigo Científico:

**Extratores para avaliação da disponibilidade de zinco,
cobre e manganês em solo arenoso.**

Revista a ser submetido: Revista Brasileira de Ciência do Solo.

EXTRATORES PARA AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE ZINCO, COBRE E MANGANÊS EM SOLO ARENOSO

RESUMO

Os micronutrientes, cuja importância na produtividade das culturas é conhecida há muito tempo, recentemente passaram a ser utilizados com maior intensidade nas adubações, em várias regiões do Brasil e para as mais diversas culturas. As deficiências ou excessos de micronutrientes no solo pode ser diagnosticada por diversos procedimentos, entre os quais a análise química do solo é um instrumento de destaque, uma vez que possibilita a avaliação prévia da disponibilidade desses nutrientes para as plantas. Apesar de muitos laboratórios já realizarem análises de micronutrientes, a falta de padronização metodológica pode comprometer a confiabilidade dos resultados analíticos. Este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar a capacidade extrativa dos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético) para avaliação da disponibilidade de zinco, cobre e manganês. Foram utilizadas amostras superficiais coletadas da camada de 0-20 cm de um latossolo vermelho distrófico (LVd), textura arenosa do município de Mamborê, PR. Após secagem ao ar, as amostras foram peneiradas (2 mm) e posteriormente submetidas à análises químicas. Nos extratos obtidos, os micronutrientes foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados, com os tratamentos arranjados em esquema fatorial 2 x 5 onde os fatores foram: 2 fontes (sulfato e óxido) e 5 doses de cada micronutriente. Os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3, mostraram-se eficientes na avaliação do zinco, cobre e manganês disponíveis no solo. O extrator Mehlich-1 foi o que apresentou a maior capacidade extrativa e sensibilidade às variações destes nutrientes no solo. Com base nos resultados obtidos pode-se inferir que a extração conjunta de zinco, cobre e manganês utilizando o extrator Mehlich-1, é a mais indicada, devido à facilidade de execução e adaptação à rotina dos laboratórios.

Termos de indexação: fertilidade do solo, análise do solo, micronutrientes, extratores.

SUMMARY: EXTRACTORS FOR EVALUATION OF THE READINESS OF ZINC, COPPER AND MANGANESE IN A SANDY SOIL

The importance of micronutrients for agricultural productivity has been known for a long time. Recently, their use became common place in Brasil for several crops. The characterization of the deficiencies or excesses of micronutrients can be diagnosed using several procedures, and soil chemical analysis is one of the most important tool, because it permits a previous evaluation of the availability of those nutrients to plants. Although many laboratories already perform micronutrient analysis, the lack of standardization of evaluation methodologies can compromise the reliability of the analytical results. The present project was undertaken to evaluate and to compare extractability of the extracting solutions Mehlich-1, Mehlich-3 and DTPA (diethylenetriaminepentaacetic acid) for routine analysis of zinc, copper and manganese. Soil samples were collected from the 0-20 cm layer of an sandy oxissol of Mamborê county, PR. After air drying, the samples were sieved (2 mm) and analysed. In the extracts, the micronutrients were quantified by atomic absorption spectrometry. The treatments were arranged in 2 x 5 factorial where the factors were: 2 sources of nutrients (sulfate and oxide) and 5 doses of each micronutrient. The extractors Mehlich-1 and Mehlich-3 were shown to be efficient in the evaluation of zinc and manganese in the analyzed soil. The extractor Mehlich-1, however, proved to have the largest extractive capacity and sensitivity to the variations in the nutrient contents of the soil. Based on these results we may infer that the combined extraction of zinc, copper and manganese using the extractor Mehlich-1 is the most suitable, due to the ease processing and adaptation to laboratory routines.

Index terms: soil fertility, soil analysis, micronutrients, extractors.

INTRODUÇÃO

O processo produtivo brasileiro passa por uma fase em que produtividade, eficiência, lucratividade e sustentabilidade são aspectos que precisam ser levados em consideração. Nesse contexto, os micronutrientes, cuja importância na produtividade das culturas é reconhecida a muito tempo, recentemente passaram a ser utilizados com maior intensidade nas adubações, em várias regiões do Brasil e para as mais diversas culturas.

As deficiências ou excessos de micronutrientes no solo, pode ser diagnosticada por diversos procedimentos, entre os quais a análise química do solo é um instrumento de destaque, pois possibilita uma avaliação prévia da disponibilidade destes nutrientes para as plantas, permitindo a tomada de decisão quanto às necessidades de correção antes mesmo da implantação das culturas.

Apesar de muitos laboratórios já realizarem análises de micronutrientes, a falta de padronização metodológica pode comprometer a confiabilidade dos resultados analíticos. Uniformizar procedimentos analíticos e garantir a qualidade dos resultados passa a ser uma necessidade indiscutível, para garantir a credibilidade da análise de micronutrientes do solo.

Atualmente, a extração conjunta dos micronutrientes disponíveis no solo, tem chamado a atenção de técnicos e pesquisadores da área de solos, uma vez que pode ocorrer grandes variações de resultados, se a metodologia de extração não for devidamente calibrada. Como observa Ribeiro & Saraiba (1984) e Ferreira & Cruz (1997), segundo esses autores a falta de padronização metodológica pode comprometer a confiabilidade dos resultados analíticos, pois o sucesso da análises química do solo está associado à escolha adequada do processo de extração.

Os laboratórios de análises química de solos do Brasil tem utilizado, diferentes soluções extratoras para micronutrientes, dentre as quais destacam-se: ácidos diluídos, complexantes orgânicos e soluções salinas diluídas. Entretanto, estas soluções estão sendo utilizadas sem uma devida e criteriosa avaliação de eficiência. A solução extratora Mehlich-1, proposta por Nelson & Mehlich (1953), é a que vem sendo utilizada nos laboratórios de análises de solos do estado do Paraná para a extração de Fe, Cu, Zn e Mn em amostras de solos. A sua adoção, não implica em custos adicionais e dispensa adaptações da estrutura física dos laboratórios, uma vez que, já é utilizada rotineiramente para extração de P e K no solo.

Borkert *et al.* (1984), Bataglia & Raij (1989) e Buzetti (1992) enfatizaram ser de fundamental importância a realização de pesquisas que relacione as quantidades extraídas pelos diferentes extratores e as quantidades absorvidas pelas plantas e que somente após a definição de métodos químicos que avaliem de forma confiável a disponibilidade dos micronutrientes é que será possível a comparação dos resultados. Este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar a capacidade extrativa das soluções extratoras Mehlich-1 Mehlich-3 e DTPA, para avaliar a disponibilidade de zinco, cobre e manganês em um latossolo vermelho distrófico (LVd), textura arenosa do município de Mamborê, PR.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido pela Embrapa-Soja em parceria com a Universidade Estadual de Londrina. As informações apresentadas neste estudo foram obtidas nos experimentos de fontes e níveis de micronutrientes, conduzidos no município de Mamborê, estado do Paraná, durante os anos agrícolas 2000/2001.

Os três experimentos, que compreendem o estudo, foram instalados em uma área de latossolo vermelho distrófico (LVd), textura média (270 g kg⁻¹ de argila, 30 g kg⁻¹ de silte e 700 g kg⁻¹ de areia). A cultivar de soja utilizada foi a EMBRAPA 48. A semeadura foi realizada na 1ª quinzena do mês de outubro/2001 e a colheita efetuada na 2ª quinzena do mês de março/2002.

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados, com os tratamentos arranjados em esquema fatorial 2 x 5, onde os fatores foram: 2 fontes (sulfato e óxido) e 5 doses de cada micronutriente, cada tratamento foi repetido quatro vezes. As doses dos nutrientes aplicadas foram: zinco (0; 5; 10; 15 e 20 kg ha⁻¹ de Zn), cobre (0; 2,5; 5; 10 e 15 kg ha⁻¹ de Cu) e manganês (0; 15; 30; 60 e 90 kg ha⁻¹ de Mn).

Os adubos com micronutrientes foram aplicados a lanço e distribuídos homogeneamente em toda a superfície da parcela, seguido a recomendação proposta por Embrapa (1996). As amostras de folhas 3ª ou 4ª a partir do ápice, foram coletadas no início da floração, totalizando 30 trifólios coletados sem pecíolos. Para evitar contaminação, as amostras foram lavadas com água deionizada e, em seguida, colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar, na temperatura de 50 °C. Após secagem das amostras, efetuaram-se as moagens do material em moinho tipo Wiley.

Na determinação dos teores foliares, utilizou-se digestão úmida com mistura de ácido nítrico e perclórico na proporção de 4:1 respectivamente, conforme metodologia descrita no manual de Silva (1999). Nos extratos obtidos, a concentração dos micronutrientes estudados foi determinada por espectrofotometria de emissão por plasma induzido (ICP-AES).

As amostras de solo foram coletadas na camada superficial (0-20cm). Após a coleta, as amostras foram homogeneizadas, secas em estufas a 30 °C e encaminhadas para as análises de rotina e a quantificação dos micronutrientes estudados. Estas amostras foram analisadas no Laboratório de Análise de Solo e Nutrição de Plantas, da Embrapa-Soja.

Para determinação dos micronutrientes, foram utilizadas as soluções extratoras: **Mehlich-1** (ácido clorídrico HCl 0,05 mol L⁻¹ + ácido sulfúrico H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹) Nelson & Mehlich (1953), **Mehlich-3** (ácido etilenodiaminotetraacético EDTA 0,001 mol L⁻¹ + fluoreto de amônio NH₄F 0,015 mol L⁻¹ + nitrato de amônio NH₄NO₃ 0,25 mol L⁻¹ + ácido nítrico HNO₃ 0,013 mol L⁻¹ + ácido acético CH₃COOH 0,2 mol L⁻¹) Mehlich (1984) e **DTPA-TEA** (ácido dietilenotriaminopentaacético 0,005 mol L⁻¹ + trietanolamina 0,1 mol L⁻¹ + cloreto de cálcio CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ a pH 7,3) Lindsay & Norvell (1978). Os procedimentos utilizados são descritos a seguir:

O uso dos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 obedeceram aos seguintes procedimentos: com o auxílio de cachimbo volumétrico apropriado, foram transferidos 5 cm³ de solo a um erlenmeyer de 125 mL e por meio de dispensador adicionou-se 50 mL de solução extratora, em seguida, procedeu-se a agitação por cinco minutos em agitador orbital a 250 rpm, seguido de repouso por dezesseis horas para obtenção do extrato.

O uso da solução extratora DTPA a pH 7,3 obedeceu o seguinte procedimento: com o auxílio de cachimbo volumétrico apropriado, foram transferidos 10 cm³ de solo a um erlenmeyer de 125 mL e por meio de dispensador adicionou-se 20 mL de solução extratora, seguida de filtração, com papel filtro Whatman nº 42, para obtenção do extrato límpido.

A partir dos extratos obtidos os diferentes micronutrientes (Zn, Cu, Mn) foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados obtidos foram submetidos às análises de variância, regressão e correlação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados relativos aos teores de zinco, cobre e manganês extraídos com o diferentes extratores testados foram correlacionados com as quantidades destes nutrientes absorvidos pelas plantas de soja. Os coeficientes de correlação obtidos para cada extrator, fonte e nutrientes estudados encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1. Coeficientes de correlação entre os teores de zinco, cobre e manganês do solo e a quantidade destes nutrientes absorvido pelas plantas de soja em função das fontes e extratores utilizados.¹

Extratores	Fontes					
	Sulfato			Óxido		
	Zn	Cu	Mn	Zn	Cu	Mn
Mehlich-1	0,91**	0,85**	0,86**	0,90**	0,68**	0,84**
Mehlich-3	0,90**	0,89**	0,94**	0,93**	0,59**	0,86**
DTPA	0,86**	0,82**	0,81**	0,83**	0,75**	0,92**

**Significativo a 1%.

Considerando os resultados apresentados na Tabela 1, verifica-se que os coeficientes de correlação variam de acordo com a fonte aplicada e o micronutriente estudado, entretanto todos foram significativos, independentemente da fonte utilizada. Isso indica que os métodos testados podem ser utilizados para a quantificação dos referidos micronutrientes. Os extratores utilizados para avaliação dos teores disponíveis de zinco, cobre e manganês no solo correlacionaram significativamente com a quantidade desses nutrientes adsorvido pelas plantas de soja (Tabela 1).

Para avaliação do zinco o extrator Mehlich-1 foi o que apresentou o maior coeficiente de correlação ($r=0,91^{**}$), quando a fonte utilizada foi o sulfato de zinco. Entretanto quando se utilizou o óxido de zinco os melhores coeficientes foram obtidos com os extratores Mehlich-3 ($r=0,93^{**}$). Os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3, apresentaram altos coeficientes de correlação, indicando que ambos podem ser utilizados para avaliação do zinco no solo. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Bataglia & Raij (1989) que estudaram 26 solos e obtiveram correlações para o zinco, bastante próximas entre as soluções extratoras Mehlich-1 e Mehlich-3, quando relacionados aos teores presentes no girassol e no sorgo.

Em relação a avaliação do cobre no solo o maior coeficiente de correlação foi obtido com o extrator Mehlich-3 ($r=0,89^{**}$), quando a fonte foi o sulfato de cobre. Para o óxido de cobre o maior coeficiente de correlação foi obtido quando se utilizou o DTPA ($r=0,75^{**}$). Como os coeficientes ficaram muito próximos, pode-se inferir que ambos extratores são eficientes na extração do cobre. Cruz & Ferreira (1990), também obtiveram resultados semelhantes, trabalhando com solos arenosos e utilizando como fonte o sulfato de cobre.

Na avaliação do manganês disponível no solo, o maior coeficiente de correlação foi obtido quando se utilizou o extrator Mehlich-3 ($r=0,94^{**}$) utilizando como fonte o sulfato. Entretanto quando a fonte foi o óxido de manganês, o maior coeficiente foi obtido com o extrator o DTPA ($r=0,92^{**}$). Estes resultados indicam que ambos os extratores podem ser utilizados para a avaliação do manganês no solo, uma vez que os coeficientes de correlação são bastantes próximos. Camargo *et al.* (1982), trabalhando com vinte e quatro amostras superficiais de solo, observaram, como neste estudo, que os extratores Mehlich-3 e DTPA, apresentaram comportamento semelhante, podendo ambos serem utilizados como extratores do manganês do solo.

Para os resultados referente aos teores nas folhas de soja determinados em função das doses e fontes adicionadas para cada um dos micronutrientes estudados, observa-se que a concentração dos nutrientes nas folhas de soja aumentaram linearmente em função das doses e fontes testadas (Figuras 1, 2 e 3). Estes resultados foram similares para as duas fontes testadas, indicando que ambas as fontes foram eficientes na disponibilização dos micronutrientes para as plantas de soja. Resultados similares foram obtidos por Berton *et al* (1997), que observaram associação entre doses de zinco, cobre, manganês adicionadas ao solo com as quantidades acumuladas nas folhas do milho.

Figura 1. Teores foliares de zinco em soja, em função de doses e fontes de zinco (médias para sulfato e óxido)

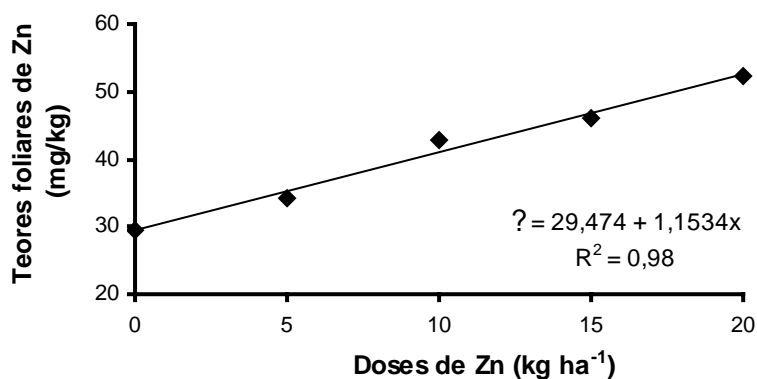


Figura 2. Teores foliares de cobre em soja, em função de doses e fontes (médias para sulfato e óxido)

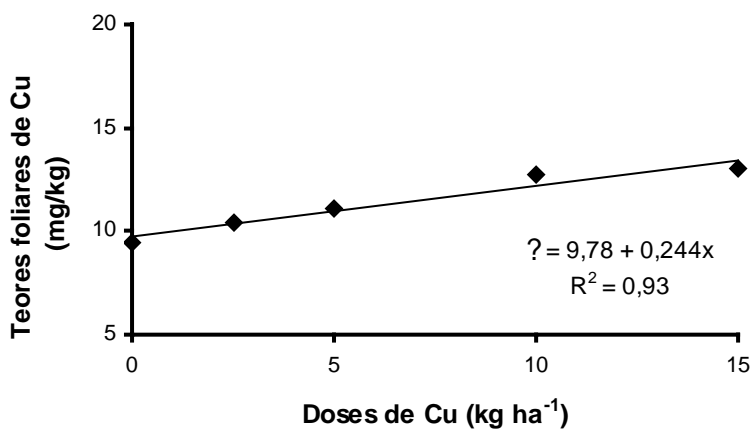


Figura 3. Teores foliares de manganês em soja, em função de doses e fontes (médias para sulfato e óxido)

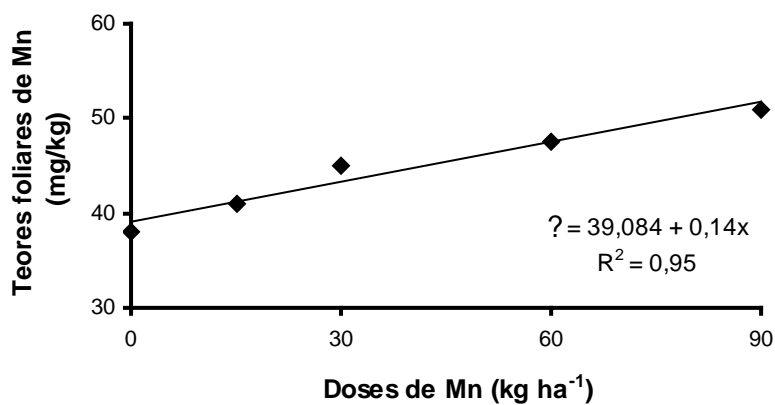


Figura 4. Teores de zinco no solo em função de doses de sulfato de zinco

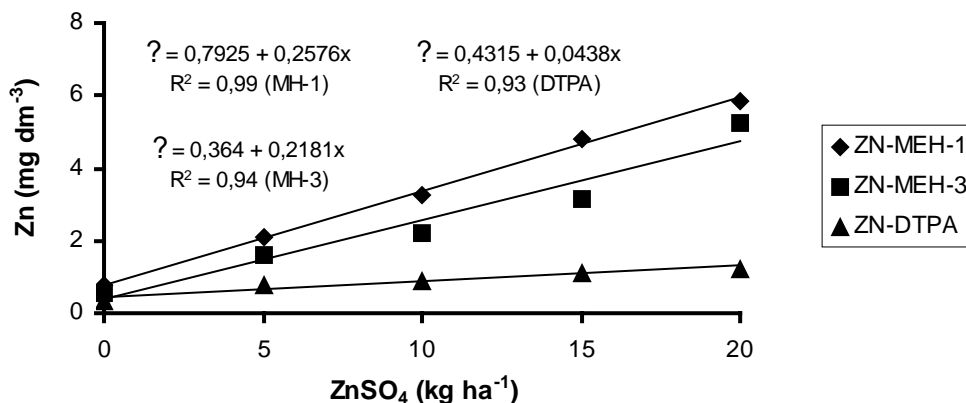


Figura 5. Teores de cobre no solo em função de doses de sulfato de cobre

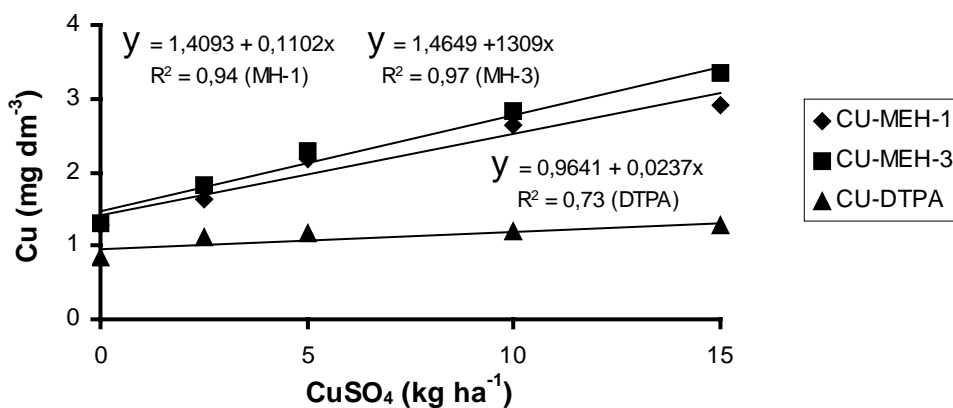


Figura 6. Teores de manganês no solo em função de doses de sulfato de manganês

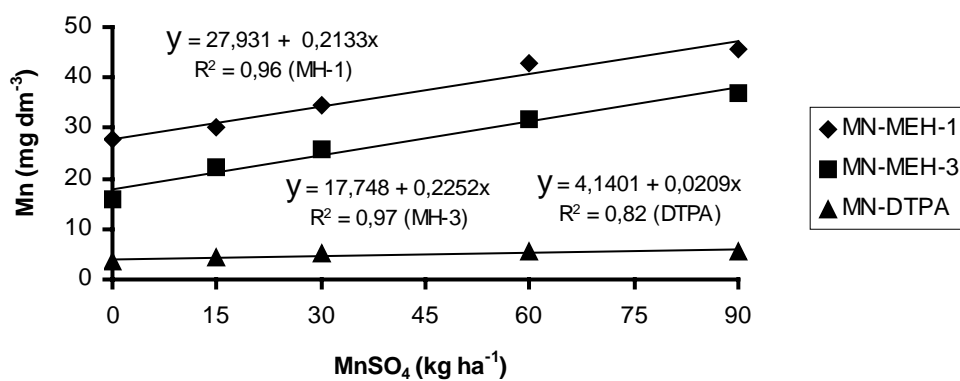


Figura 7. Teores de zinco no solo em função de doses de óxido de zinco

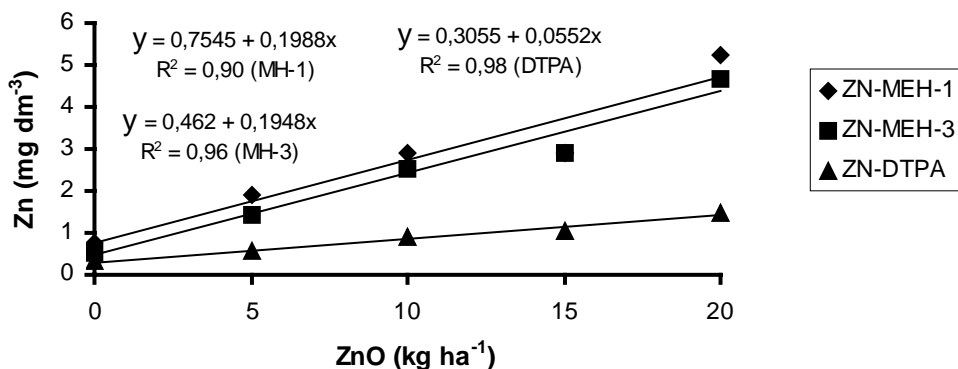


Figura 8. Teores de cobre no solo em função de doses de óxido de cobre

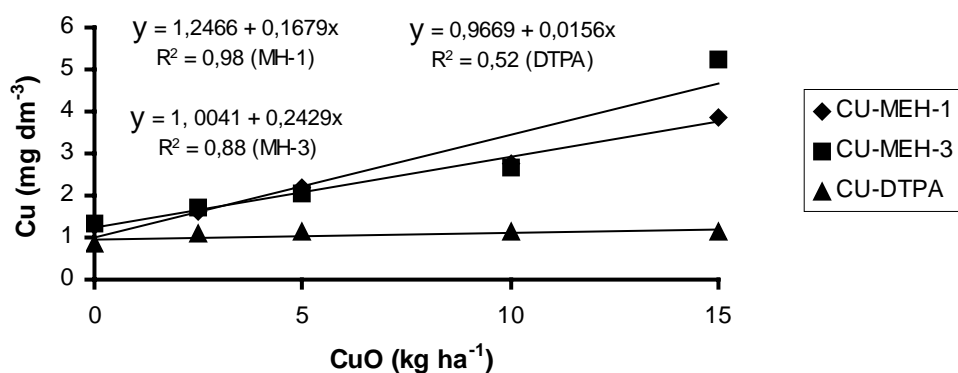
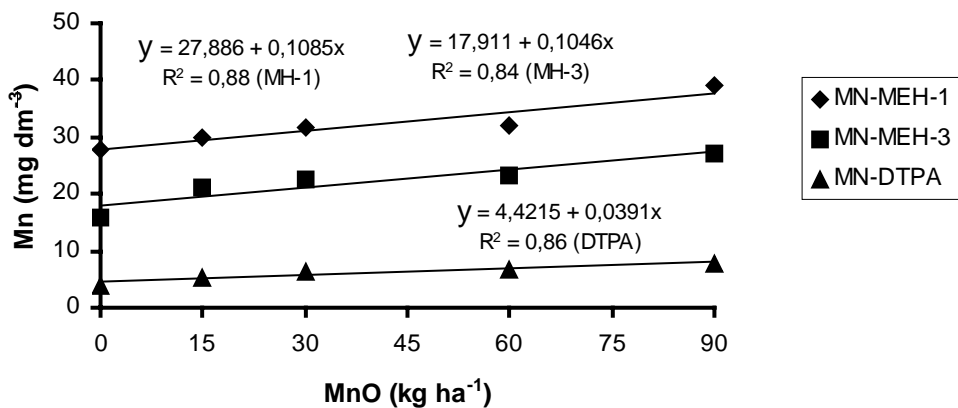


Figura 9. Teores do manganês no solo em função de doses de óxido de manganês



Com relação a capacidade extrativa dos extratores em função das doses adicionadas, observou-se que os mesmos comportaram de forma diferente para cada fonte e micronutrientes estudados (Figuras 4 a 9).

Para o zinco, independentemente da fonte utilizada o extrator Mehlich-1 foi o que apresentou maior capacidade de extração do zinco disponível no solo. O maior coeficiente de determinação foi obtido quando se utilizou a fonte sulfato (Figuras 4 e 7). Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Lantmann & Meurer (1982) e Paula *et al.* (1991) e diferem dos resultados obtidos por Oliveira *et al.* (1999), que indicaram os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 como sendo os que revelaram maior sensibilidade para determinação do zinco no solo. Diferem também dos resultados obtidos por Bataglia & Raij (1994) e Abreu & Raij (1996), que obtiveram maior coeficiente de correlação para o DTPA.

Para o cobre no solo, independentemente da fonte utilizada, o extrator Mehlich-3 foi o que extraiu as maiores quantidades, entretanto o maior coeficiente de determinação foi obtido quando se utilizou a fonte sulfato (Figuras 5 e 8). Em ambos os casos o extrator Mehlich-1 foi tão eficiente quanto o Mehlich-3 e superaram o DTPA. Estes resultados divergem daqueles apresentados por Galvão & Souza (1985) e Cruz & Ferreira (1990), que utilizaram os extratores Mehlich-1 e DTPA para avaliação do cobre disponível em solos de textura arenosa e concluíram que o DTPA foi mais eficiente. Abreu *et al.* (1997), estudando diferentes solos do Estado de São Paulo, cultivados com trigo, classificaram os extratores DTPA e Mehlich-3 como sendo os melhores para avaliação do cobre disponível.

Para avaliação do manganês observou-se nítida distinção entre os extratores utilizados, sendo que a maior capacidade extrativa foi obtida com o Mehlich-1 e a menor com o DTPA (Figuras 6 e 9). Apesar das diferenças observadas para os três extratores os coeficientes de determinação para o ajuste entre a quantidade extraída e as doses de manganês aplicadas, foram altos e significativos para as duas fontes estudadas. Estes resultados são coerentes com o que foi observado por Pereira *et al.* (2001), num estudo de comparação de métodos de extração de micronutrientes em amostras de solos do Estado do Rio de Janeiro.

Quando se aplicou o manganês como sulfato os maiores coeficiente de determinação foram obtidos com os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3. Resultados semelhantes foram obtidos por Rodrigues *et al.* (2001), que observaram melhor performance do extrator Mehlich-1 em solos da Amazônia cultivados com arroz. De forma contrária, Abreu *et al.* (1996), que avaliaram a disponibilidade de manganês em solos do Estado de São Paulo, cultivados com soja encontraram superioridade do extrator DTPA quando comparado ao Mehlich-1. Por outro lado, Muruoka *et al.* (1983), Abreu *et al.* (1996), e Rodrigues *et al.* (2001), obtiveram superioridade do Mehlich-3 e do DTPA na extração do manganês do solo.

O extrator Mehlich-1 extraiu sempre as maiores quantidades dos nutrientes estudados, seguido do Mehlich-3. Entretanto em ambos extratores foram obtidos altos coeficientes de determinação entre as doses adicionadas e o recuperado pelos extratores. Isto indica que ambos extratores (Mehlich-1, Mehlich-3) poderiam ser utilizados na determinação dos micronutrientes estudados. No entanto o uso do extrator Mehlich-1 é mais indicado uma vez que se adapta facilmente à rotina dos laboratórios.

Considerando os resultados e discussões apresentadas, pode observar de forma resumida que independentemente da fonte utilizada o extrator Mehlich-1 foi o que apresentou maior capacidade extrativa e sensibilidade para a avaliação de zinco, cobre e manganês disponíveis em amostras de solo. O extrator DTPA, foi o que apresentou menor capacidade extrativa e menor sensibilidade em função das variações de doses aplicadas.

CONCLUSÕES

1. Os extratores Mehlich-1, Mehlich-3, mostraram-se eficientes na avaliação de zinco, cobre e manganês disponíveis nas amostras de solo analisadas.
2. O extrator Mehlich-1 foi o que apresentou a maior capacidade extrativa e sensibilidades as variações do teor destes nutrientes no solo.
3. Em razão da facilidade de adaptação à rotina dos laboratórios de análise de solos a escolha do extrator Mehlich-1 parece ser a alternativa mais indicada.

LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A. ; ABREU, M.F. ; SOARES, L.H. ; ANDRADE, J.C. The effect of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. **Communications in soil science and plant analysis**. New York, v.28, n.1, p.1-11, 1997.
- ABREU, C.A. ; NOVAIS, R.F.; RAIJ, B.van ; TANAKA, R.T. Fontes de manganês para a soja e seus efeitos na análises do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v.20, n.1, p.91-97, 1996.

- ABREU, C.A. ; RAIJ, B.van. Efeito da reação no zinco extraído pelas soluções de DTPA e Mehlich-1. **Revista Bragantia**. Campinas, v.55, n.2, p.357-363, 1996.
- BATAGLIA, O.C. ; RAIJ, B.van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.18, n.2, p.457-461, 1994.
- BATAGLIA, O.C. ; RAIJ, B.van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.13, p.205-212, 1989.
- BERTON, N.S. ; VALADARES, J.M.A.S. ; CAMARGO, O.A. ; BATAGLIA, O.C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO_3 na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v.21, n.3, p.684-691, 1997.
- BORKERT, C.M. ; LANTAMANN, A.F. ; PALHANO, J.B. ; SFREDO, G.J. Determinação química do manganês absorvível pela soja. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE PESQUISA DE SOJA, Campinas, **Anais...** Londrina, EMBRAPA-CNPSO, p.879-887, 1984.
- BUZETTI, S. Estudo da eficiência de extratores químicos de zinco, no solo, para o milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.16, p.367-372, 1992.
- CAMARGO, O.A. ; VALADARES, J.M.A.S. ; DECHEN, A.R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.6, n.1, p.83-88, 1982.
- CRUZ, M.C.P. ; FERREIRA, M.E. Seleção de métodos para avaliação do cobre disponível em solos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.25, n.2, p.647-659, 1990.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro nacional de pesquisa de soja. Recomendações técnicas para a cultura da soja no Paraná 1996/97. Londrina, 1996. 187p. (EMBRAPA-CNPSO. Documentos, 97).
- FERREIRA, M.E. ; CRUZ, M.C.P. Seleção de extratores químicos para avaliação da disponibilidade de zinco em solos do Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.27, p.293-304, 1997.
- GALRÃO, E.S. ; SOUZA, D.M.G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.9, n.1, p.143-149, 1985.
- LANTMANN, A.F. ; MEURER, E.J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.6, n.1, p.131-135, 1982.
- LINDSAY, W.L. ; NORVELL, W.A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v.42, p.421-428, 1978.

- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in soil scienci and plant analysis**. New York, v.15, n.12, p.1409-1416, 1984.
- MURAOKA, T. ; NEPTUNE. A.M.L. ; NASCIMENTO FILHO, V.F. Avaliação da disponibilidade de zinco e de manganês do solo para o feijoeiro. I. Zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.7, n.2, p.167-175, 1983.
- NELSON, W. L. ; MEHLICH, A. The Development, evaluation, and use of soil tests for phosphorus availability. **Agronomy**. v.4, p.153-188, 1953.
- OLIVEIRA, M.F.G. ; NOVAIS, R.F. ; NEVES, J.C.J. ; VASCONCELOS, C. A. ; ALVES, V.M.C. Relação entre zinco “disponível” por diferentes extratores, e as frações de Zn em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v.23, n.3, p.827-836, 1999.
- PAULA, M.B. ; CARVALHO, J.D. ; MESQUITA, H.A. Curva de resposta e avaliação de extratores para zinco disponível em solos hidromórficos e aluviais sob arroz inundado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v.15, n.1. p.49-55, 1991.
- PEREIRA, M.G. ; PEREZ, D.V. ; VALADARES, 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**. Viçosa, v.25, n.3, p.655-660, 2001.
- RIBEIRO, A.C. ; SARABIA, W.A.T. Avaliação de extratores para zinco e boro disponíveis em latossolos do triângulo mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.8, n.1, p.85-89. 1984.
- RODRIGUES, M.R.L. MALAVOLTA, E. ; MOREIRA, A. Comparação de soluções extratoras de ferro e manganês em solos da Amazônia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.36, n.1, p.143-149, 2001.
- SILVA, F.C. (Org.) **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, Embrapa comunicação para transferencia de tecnologia, 1999. 370p.