


## DINÂMICA DA DISPONIBILIDADE DE Mn DOS SOLOS AERADOS PELA CONDIÇÃO AMBIENTAL

 <https://doi.org/10.56238/arev6n3-166>

Data de submissão: 14/10/2024

Data de publicação: 14/11/2024

**Mario Miyazawa**

Químico, Dr. Aposentado, colaborador IDR-PR  
Instituto Agrônômico do Paraná, Laboratório de Solos  
E-mail: miyazawaiapar@gmail.com

**Cezar Francisco Araujo-Junior**

Eng. Agrônomo, Dr. em Ciência do Solo, Pesquisador do Instituto de Desenvolvimento  
Rural do Paraná, IAPAR-EMATER (IDR-Paraná)

**Giovana Mello**

Química, MSc. Analista de Pesquisa e Desenvolvimento, CJ Brasil

### RESUMO

O manganês é um micronutriente absorvido pela planta na forma de  $Mn^{2+}$ , o teor disponível dos solos estão entre 1 a 10  $mg.kg^{-1}$ , mas é o único elemento que sofre grande alteração com as mudanças climáticas (temperatura, umidade, radiação solar) dos solos tropicais. Os outros nutrientes não sofrem alterações com condições climáticas. Ainda não há consenso do mecanismo da dinâmica da solubilização de Mn no solo aerado. As reações conhecidas são neutralização da toxicidade de  $Mn^{2+}$  pela calagem, formando  $Mn(OH)_2$  e a outra é o aumento da solubilização pela redução de  $MnO_2$  para  $Mn^{2+}$  por microrganismo anaeróbico. Neste artigo estão apresentados os resultados das pesquisas da dinâmica da disponibilidade de  $Mn^{2+}$ , Mn-disp, dos solos aerados. A temperatura do solo inferior a 20 °C permanece inalterado por longo tempo. Mas quando aquece e seca o solo pela radiação solar, temperatura > 50 °C, o Mn-disp aumenta de 5 para 70  $mg.kg^{-1}$ . Porém, quando umedece o solo com água da chuva, após alguns dias, o teor de Mn-disp volta ao valor inicial, 5 $mg.kg^{-1}$ . Mostrando que, para permanecer teor de Mn-disp estável, requer cobertura do solo com vegetais, mantém úmido e mínima de oscilação de temperatura para favorecer desenvolvimento de microrganismos. As pesquisas complementares do estudo da dinâmica do Mn-disp dos solos, não foram observados redução de  $MnO_2$  para  $Mn^{2+}$  e nem oxidação de  $Mn^{2+}$  para  $MnO_2$ . Ou seja, o aumento ou a diminuição da disponibilidade de Mn não alteram teores totais de  $Mn^{2+}$  e nem  $MnO_2$  dos solos.

**Palavras-chave:** Toxicidade de Mn. Microrganismos dos Solos. Manejo de Solos. Análise Química de Solos. Micronutriente do Solo.

## 1 INTRODUÇÃO

O manganês é um micronutriente que pertence classe de metais de transições Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu, apresenta-se estados de oxidação:  $Mn^0$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{5+}$  e  $Mn^{7+}$ , mas no solo encontram-se predominantemente estado de  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{4+}$ . O  $Mn^{2+}$  encontra-se no solo em diferentes formas:  $Mn^{2+}$  livre, complexos orgânicos, precipitados de  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ , e outros e o  $Mn^{4+}$  encontra no solo na forma de  $MnO_2$  insolúvel. O teor total de Mn no solo varia entre 100 a 3000 mg/kg e o biodisponível varia entre 2 a 50 mg/kg (extraível em  $NH_4OAc$  1,0M). A maior parte do Mn do solo encontra-se na forma de  $MnO_2$  insolúvel e menor fração na forma de  $Mn^{2+}$  (Miyazawa et al. 1993).

A análise química do solo para fins da fertilidade segue o protocolo do procedimento descrito no “Manual de Métodos de Análise de Solos” (Pavan et al, 1996; Rajj et al., 1987; Silva, 2009). A análise fertilidade química de solos determinam teores de nutrientes disponíveis ou absorvíveis pelas plantas, portanto não são valores absolutos.

Para análise de fertilidade de solo, as amostras são coletadas no campo, secadas na sombra ou na estufa a 60 °C, passadas peneira de 2,0 mm (terra fina seca ao ar, TFSA). As amostras são secadas na estufa por 24 a 72 horas e analisadas após um a 30 dias, conforme demanda de amostras.

Foram observados no laboratório do Instituto Agrônômico do Paraná, IAPAR, nos resultados de Cu, Zn, Mn e Fe dos solos, quando foram repetidas análises, os valores de Cu, Zn e Fe apresentaram poucas alterações, menos de 5%, mas os valores de Mn de alguns solos aumentaram mais 200 %. Para verificar estas diferenças, foram repetidas análises de algumas amostras de solos do Laboratório de Solos do IAPAR. Os resultados confirmaram, quanto maior tempo de armazenamento, maiores foram valores de manganês, alguns ultrapassaram de 100 mg.kg<sup>-1</sup> (> 300% de aumento), mas os teores de outros metais, Cu, Zn e Fe com mínimas de alterações. Para compreender este aumento de Mn, foram feitos revisão de literatura e alguns experimentos sobre dinâmica da disponibilidade de Mn dos solos aerados.

Algumas reações de Mn dos solos estão consenso de todos, são: diminuição da toxicidade de Mn pela aplicação de  $CaCO_3$  pela formação de  $Mn(OH)_2$  de baixa solubilidade e outra reação de aumento da disponibilidade de Mn por redução de  $MnO_2$  em meio anaeróbico para  $Mn^{2+}$  por microrganismos redutores (Ponnamperuma, 1972).

Mas ainda há contradições sobre aumento da disponibilidade de Mn do solo aerado, alguns atribuem pela redução microbiológica do  $MnO_2$  após chuva de alta intensidade (Jackson, 2019). Outros atribuem pela decomposição das substâncias orgânicas na liberação de  $Mn^{2+}$  dos compostos (Christensen et al. 1950).

Análise de Mn disponível do solo- A maioria dos laboratórios do Brasil utilizam solução de Mehlich 1 para extração de Mn pela comodidade, porque esta solução é utilizada também nas extrações de P, Cu, Zn e Fe, mas também é utilizada solução  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1,0 M pH 7,0. O teor de Mn extraídos por Mehlich 1 pode encontrar valores superiores que  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ , valores equivalentes macro nutrientes, P e K. Por outro lado, a solução de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1,0 M pH 7,0 extrai quantidades menores, entre 1 a  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Mn disponível dos solos agrícolas. Por isso, nestes estudos da dinâmica da disponibilidade de Mn dos solos foram extraídos com  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1,0 M pH 7,0.

O procedimento analítico foi: transferência de 2,0 g de amostra para tubo Falcon de 50,0 mL, adicionada 20 mL de solução e agitada uma hora. A suspensão foi centrifugada e o Mn foi determinado por absorção atômica, EAA.

Neste trabalho estão apresentados nossos resultados de longo tempo, desde 1980, e completado com alguns resultados ainda não foram publicados para entender mecanismo da dinâmica da disponibilidade de Mn dos solos aerados de clima tropical.

Alguns termos utilizados neste texto:

- Mn-disponível (Mn-disp)- Mn extraído com solução de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1,0 M pH 7,0.
- Solo úmido- solo com umidade capacidade de campo, 1/3 MPa.

## **2 TEMPERATURA DE SECAGEM E TEMPO DE ARMAZENAMENTO DOS SOLOS**

Foi avaliado diferentes condições ambientais e tempo de armazenamento das amostras de solos na Mn-disp. As amostras de solos de Latossolo Vermelho-Escuro distrófico, LEd e Terra Roxa, TR, foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm. As amostras foram secadas em seguintes condições: TFSA ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ); seco a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); úmido  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  (geladeira); e úmido a  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  (geladeira). O Mn-disp foram determinados mensalmente, durante seis meses.

Os teores de Mn-disp do LEd armazenado na geladeira durante 6 meses na temperatura de  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  e de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  permaneceram inalterados, em torno de  $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ . E o solo secado na sombra,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou ligeiro aumento no final de 6 meses,  $1,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Porém, na TFSA, seco a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  causou aumento para  $8,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  no início da avaliação (mês 0) e aumento gradativo até final de 6 meses,  $18,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  (tabela 1).

Os teores de Mn-disp do TR úmido também não apresentaram alterações nas duas condições de armazenamento, geladeira a  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , torno de  $1,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ . E a amostra secada na sombra a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  também causou somente ligeiro aumento no final de 6 meses, de  $2,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  para  $4,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ . O solo seco a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (TFSA) aumentou para  $10,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  no tempo, 0 mês, e aumento gradativo até final de 6 meses,  $58,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Tabela 1. Solos armazenados em seguintes condições, úmido, seco a 25 °C e 60 °C (TFSA) e determinados Mn-disp durante 6 meses (dados não publicados).

Solo	Secagem	0 mês	1 mês	2 meses	4 meses	6 meses
		----- Mn, mg <sup>-1</sup> -----				
LEd	<sup>a</sup> gel. - 5 °C	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0
	<sup>b</sup> gel. 10 °C	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9
	<sup>c</sup> seco 25 °C	1,0	0,9	1,0	1,2	1,3
	TFSA	8,0	10,1	13,0	15,5	18,0
TR	<sup>a</sup> gel. - 5 °C	1,8	1,9	1,7	1,9	1,7
	<sup>b</sup> gel. 10 °C	1,9	1,7	1,6	1,8	1,7
	<sup>c</sup> seco 25 °C	2,2	2,3	2,2	3,5	4,5
	TFSA	10,1	20,1	40,5	52,1	58,8

a) geladeira a -5 °C; b) geladeira a 10 °C; c) seco em ambiente de laboratório.

As amostras de solos úmidos armazenadas na geladeira a -5 °C a 10 °C não alteraram teores de Mn-disp e as secadas na sombra (25 °C), pode causar ligeiro aumento após 4 meses de armazenamento. Os teores de Mn-disp das amostras de TFSA (seco a 60 °C) causam constante aumentos durante todo período de armazenamentos, desde início até 6 meses, causando aumentos de 18 a 30 vezes do solo úmido original.

Os teores de Mn-disp dos solos armazenadas úmidas na geladeira ou condição ambiental, mantiveram estáveis. As amostras de TFSA armazenadas na condição ambiental, os teores de Mn-disp aumentam continuamente. Confirmando os resultados nas repetições das amostras feitas no Laboratório do IAPAR, em 1980. Webb et al. (1993) observaram também aumento de Mn do solo seco de Austrália em quatro anos armazenado.

Estes resultados mostram que as análises de Mn dos solos dos produtores não representam condições reais das plantas no campo, por seguintes motivos: processo de preparo de amostra de solo (tempo de coleta até análise, secagem) e ambiente do solo com plantas (umidade e temperatura do solo).

### 3 MONITORAMENTO DA MN-DISPONÍVEL NO CAMPO

O trabalho foi avaliar efeito do clima na dinâmica da Mn-disp do solo descoberto. Foi monitorado durante um ano, teor de Mn-disp do solo aerado (Latosolo Roxo distrófico) na Estação Experimental do IAPAR, Londrina - PR, Brasil, nas profundidades de 0 a 5 cm, 5 a 10 cm e 10 a 20 cm, coletados mensalmente. Foram determinados: umidade, temperatura e Mn-disp extraído com NH<sub>4</sub>OAn 1,0 M, pH 7,0.

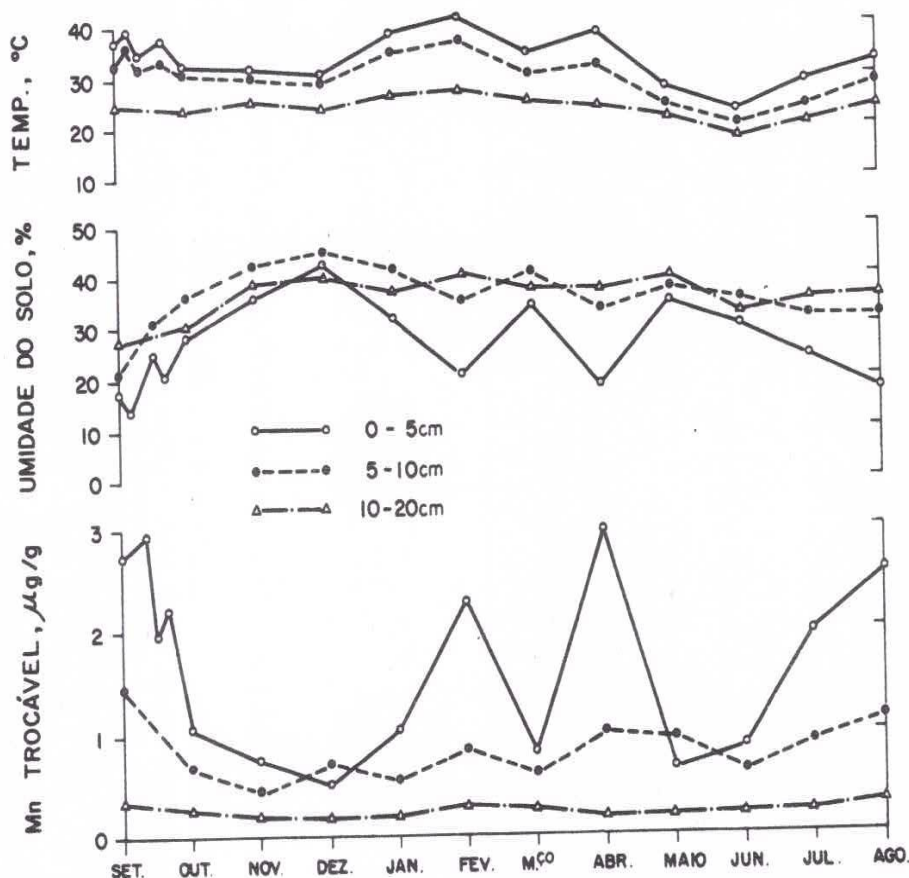
Os teores de Mn-disp da camada de 0 a 5 cm, apresentaram maiores variações durante o ano, de 0,3 a 3,0 mg.kg<sup>-1</sup> e os teores de umidade foram 40% e 19%, estas foram as amostras coletadas em dez/82 e abr/83, respectivamente. Nos demais períodos, apresentaram valores intermediários (figura

1). E nas amostras da camada de 10 a 20 cm, apresentaram menores variações em: temperaturas, umidades e teores de Mn-disp durante período avaliado.

Os teores de Mn-disp aumentaram na camada superficial do solo, 0 a 5 cm, na época de veranico (período seco) e diminuíram após umedecimento com a chuva. Na camada de 10 a 20 cm apresentaram mínimas de alterações de Mn-disp, porque as oscilações de temperatura e a umidade foram mínimas.

Fujimoto e Sherman (1945), observaram no solo da Ilha de Hawaii aumento da toxicidade de Mn para plantas no período de verão quente e seco, mas pode desaparecer na primavera chuvosa e baixa temperatura. Por isso, eles concluíram que a reação de oxidação/redução de Mn não explica o aumento e a diminuição de Mn disponível do solo. Khan e Soltanpour (1978), avaliaram Mn solúvel em DTPA 5 mMol, pH 7,3, em solos de Colorado, USA, a 1ª foi imediatamente após 7 dias de incubação e a 2ª foi 7 dias após seco a 110 °C por 48 horas. O teor de Mn solúvel do solo úmido era 1,9 mg.kg<sup>-1</sup> e do solo seco a 110 °C foi para 4,4 mg.kg<sup>-1</sup>, aumento 130%. Concluíram que a solubilidade de Mn aumenta com o aquecimento do solo a 110 °C. E a planta de alfafa apresentou grave toxicidade de Mn cultivada durante verão quentes e secas prolongadas (Leeper, 1970; Conyers, et al, 1997).

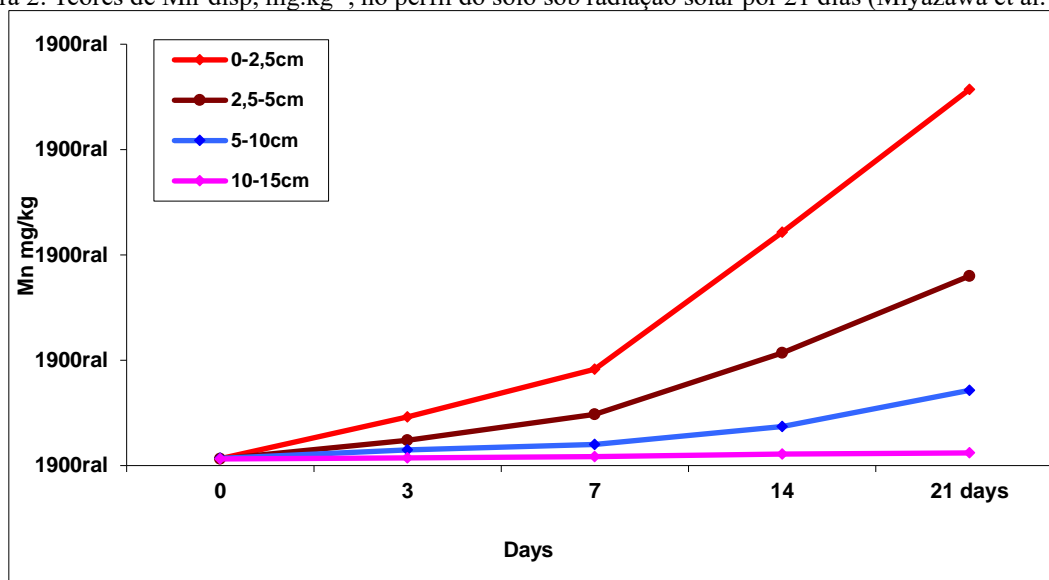
Figura 1. Dados de temperatura, umidade e Mn-disp mensais dos solos monitorado durante set/1982 a ago/1983 (Pavan e Miyazawa, 1984).



#### 4 SOLO SEM COBERTURA VEGETAL NA MN-DISP NO PERFIL DO SOLO

Foi avaliado efeito de radiação solar direta no solo sem cobertura vegetal na Mn-disp, simulando condição de veranico em preparo de solo convencional (Miyazawa et al. 1993). Foi coletado Latossolo Roxo distrófico, LEd, na camada de 0 a 20 cm, secada na sombra, passada peneira de 2,0 mm e homogeneizado. O solo foi transferido para caixa plástico com 25 cm de profundidade e mantém a umidade capacidade de campo. O solo foi exposto a radiação solar e foi coberto com lona plástico transparente em dias chuvosos. Foram determinados: Mn-disp aos 0, 3, 7, 14 e 21 dias nas profundidades de 0 a 2,5; 2,5 a 5,0; 5,0 a 10 e 10 a 15 cm, umidade dos solos e temperatura da camada superficial às 14:00 horas.

Figura 2. Teores de Mn-disp,  $\text{mg.kg}^{-1}$ , no perfil do solo sob radiação solar por 21 dias (Miyazawa et al. 1993).



As concentrações de Mn-disp aumentaram com o tempo de exposição à radiação solar, maior alteração foi na camada de 0,0 a 2,5 cm, foi de  $3,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  no início para  $121,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  (21 dias) e menor alteração foi na camada de 10,0 a 15,0 cm, de  $3,0$  para  $3,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ . A umidade do solo na 1ª camada diminuiu de 33% para 12%, aos 21 dias de radiação, e na camada de 10,0 a 15,0 cm a diminuição foi quase nulo. E a temperatura da superfície do solo no início do experimento (0 dia), foi  $39^\circ\text{C}$  e no último dia (21 dia) foi  $67^\circ\text{C}$ , este aumento de temperatura foi devido diminuição da umidade do subsolo (figura 2).

O teor de Mn-disp do solo, sem cobertura, aumenta na superfície com o aquecimento e diminuição da umidade do solo pela radiação solar, por outro lado, nas camadas inferiores o efeito da radiação solar é mínimo. Este resultado mostra importância da cobertura vegetal na propriedade química e microbiológica dos solos. Makino et al. (2000), avaliaram Mn trocável em quatro camadas

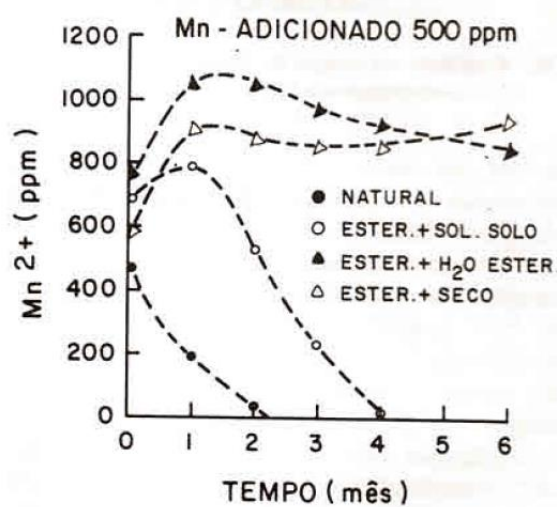
de solo de Yawara – Japão, em três ocasiões: início, durante e final do veranico de 25 dias. O teor de Mn trocável na camada de 0,0 a 1,0 cm, no início do veranico era  $7 \text{ mg.kg}^{-1}$  e aos 25 dias de veranico (período sem chuva) aumentou para  $75 \text{ mg.kg}^{-1}$ , mas após quatro dias de chuva, o teor de Mn trocável voltou ao valor próximo do início e na camada de 10,0 a 20 cm não houve alterações no Mn e nas demais camadas, 1,0 a 5,0 cm e 5,0 a 10,0 cm, as alterações foram mínimas.

## 5 INCUBAÇÃO DE SOLO ESTERILIZADO COM DIFERENTES CONDIÇÕES NO MN-DISPONÍVEL

Foi avaliada a incubação do solo autoclavado com adição de  $\text{Mn}^{2+}$  na dinâmica da Mn-disponível. A amostra de Latossolo Roxo distrófico, LRd, foi coletada cerca de 10 kg de solo na profundidade de 0 a 20 cm, secada na sombra e passada peneira de 2,0 mm. O solo apresentava pH 4,2; soma das bases  $2,87 \text{ cmol.kg}^{-1}$  e Al  $1,62 \text{ cmol.kg}^{-1}$ .

Foi adicionada na base de  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Mn ( $\text{MnSO}_4$ ) em 5,00 kg de solo seco na sombra e separada em: a) 1,00 kg de solo natural foi incubado com água destilada; e o resto 3,00 kg de solo foi autoclavado ( $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) uma hora, duas vezes com intervalo de um dia, secada na sombra e separadas em três partes de 1,00 kg cada; b) mantido a seco; c) autoclavado + água esterilizada; d) autoclavado + solução de solo nativo; e foram incubados durante 6 meses com umidade capacidade de campo. O Mn-disp foi determinado aos: 0 (imediate), 1, 2, 4 e 6 meses.

Figura 3. Teor de Mn-disponível de solo com adição de  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de  $\text{Mn}^{2+}$  e incubado durante 6 meses com diferentes ambientes (Miyazawa et al. 1993).



O teor de Mn-disp do solo original foi  $7,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ . A incubação do solo natural com dição de  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de  $\text{Mn}^{2+}$ , no início o valor de Mn-disp era  $405 \text{ mg.kg}^{-1}$  ( $t = 0$  mês) e após dois meses de incubação diminuiu para  $< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

O teor de Mn-disp do solo autoclavado, incubado com solução de solo natural, no início foi  $700 \text{ mg.kg}^{-1}$  ( $t = 0$  mês), após um mês, aumentou para  $800 \text{ mg.kg}^{-1}$  e após 4 meses de incubação, voltou para valor do solo natural,  $< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Nos solos autoclavados, mantido seco e incubados com água esterilizada, o teor médio de Mn-disponível no início ( $t = 0$  mês) era torno de  $700 \text{ mg.kg}^{-1}$  e ao 2 mês aumentou para torno de  $1.000 \text{ mg.kg}^{-1}$  e mantiveram até final do experimento, 6 mês (figura 4). Mostrando que, simples umedecimento de solo (água esterilizada) não diminui teor de Mn-disp, mostrando que a diminuição de Mn-disp do solo não é simples reação química. Mostrando que as possíveis reações químicas de  $\text{Mn}^{2+}$  no solo, por exemplo: precipitação ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), oxidação ( $\text{MnO}_2$ ) e complexação (ácido húmico, fúlvico) não ocorreram. O aumento de Mn-disp dos solos autoclavados até dois meses de incubação, sugere pela solubilização da hidratação de  $\text{MnO.nH}_2\text{O}$  e  $\text{Mn(OH)}_2.\text{nH}_2\text{O}$ .

A adição de  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de  $\text{Mn}^{2+}$  no solo natural, após 4 meses de incubação, o valor de Mn-disp diminuiu para próximo do solo controle,  $< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Mas no solo autoclavado e incubado com solução de solo natural, foi necessários seis meses de incubação para diminuir ao valor de  $< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ . O maior tempo gasto para diminuir Mn-disp deste tratamento foi pelo tempo necessário para repovoamento de microrganismos.

Este solo, Latossolo Roxo distrófico, LRd, contém mais de  $1.500 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Mn total, mesmo adição de  $500 \text{ mg.kg}^{-1}$  em solo natural ou autoclavado + solução de solo natural, após um tempo de incubação, diminui para valor menor que  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Mn-disp, é o valor de um solo normal, que desenvolve maioria das plantas.

Estes resultados mostram que no solo esterilizado, ausência das atividades dos microrganismos, (solo autoclavado, água esterilizada) aumentam Mn-disp e não diminui com incubação. Por outro lado, reativação dos microrganismos (ou inoculação com microrganismos do solo), o valor de Mn-disp, volta ao valor normal do solo natural.

## **6 TEMPERATURA DE SECAGEM E INCINERAÇÃO DE SOLOS NA MN-DISPONÍVEL**

Foi avaliado temperatura de aquecimento, entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , dos solos na Mn solubilidade em  $\text{NH}_4\text{OAc}$   $1,0 \text{ M}$ , pH  $7,0$  e em EDTA  $0,1\text{M}$ . Foram coletadas duas amostras de solos agrícolas do Paraná, na profundidade de  $0$  a  $20 \text{ cm}$ , secadas na sombra e passadas peneira de  $2,0 \text{ mm}$ , os solos foram de: Londrina (LEd) e Irati (PVAAd). Os solos foram aquecidos de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e avaliado teores de



Mn solúvel em  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1,0 M e EDTA 0,1 M. As temperaturas de secagem na estufa por 24 horas foram: 25 °C; 60 °C e 105 °C; e incinerados durante duas hora nas temperaturas de: 220 °C; 400 °C; 600 °C; e 800 °C . O Mn solúvel foi extraído com  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1,0 M, pH 7,0 (Mn-OAc), mesmo procedimento utilizado no Mn disponível e os pesos foram corrigidos para solo seco a 60 °C.

O  $\text{Mn}^{2+}$  solúvel em EDTA foi determinado com três sucessivas extrações com solução EDTA 0,1 M (Mn-EDTA). O procedimento foi: 1,0 g de solo + 20 mL de EDTA 0,1M em tubo Falcon de 50 mL, agitado uma hora a 150 rpm, centrifugado 15 min a 3.000 rpm. O sobrenadante foi transferido para frasco de 200 mL e juntados os três extratos, homogeneizados e determinado o Mn por EAA.

Os teores de Mn-OAc dos solos aumentaram com o aumento de temperatura de 25 °C a 105 °C, menor aumento foi de Londrina, de 2,5  $\text{mg.kg}^{-1}$  para 131  $\text{mg.kg}^{-1}$  e o maior aumento foi de Irati, de 6,0  $\text{mg.kg}^{-1}$  para 296  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Porém, em todos solos temperatura superior a 220 °C diminuíram gradativamente até 800 °C, menor alteração foi de Londrina 73  $\text{mg.kg}^{-1}$  para 26  $\text{mg.kg}^{-1}$  e maior diminuição foi do Irati, de 267,0  $\text{mg.kg}^{-1}$  para 8,6  $\text{mg.kg}^{-1}$  (tabela 2).

Os valores de Mn-EDTA de todos solos foram maiores que Mn-OAc, mas os teores de solos secos de 25 °C a 105 °C não aumentaram com o aumento de temperatura, como foram observados no Mn-OAc, ou seja os valores foram quase constantes. Mas para temperaturas entre 220 °C a 800 °C de todos solos, os teores de Mn-EDTA diminuíram com o aumento de temperatura, os menores valores foram de Londrina, 281  $\text{mg.kg}^{-1}$  e 50  $\text{mg.kg}^{-1}$ , respectivamente, e os maiores foram de Irati, 359  $\text{mg.kg}^{-1}$  e 56  $\text{mg.kg}^{-1}$ , respectivamente.

Tabela 2. Teores de MnOAc e Mn-EDTA dos solos aquecidos entre 25 °C a 800 °C (Miyazawa et al. 2014).

Solo	Mn-OAc, $\text{mg.kg}^{-1}$						
	25 °C	60 °C	105 °C	220 °C	400 °C	600 °C	800 °C
	----- $\text{mg.kg}^{-1}$ -----						
Londrina, LEd	2,5	43	131	73	14	24	26
Irati, PVAd	6,0	49	296	267	41	22	8,6
	Mn-EDTA, $\text{mg.kg}^{-1}$						
Londrina, LEd	315	301	328	281	262	85	50
Irati, PVAd	426	417	447	359	415	162	56

Os teores de Mn-OAc, nas temperaturas entre 25 °C até 105 °C aumentaram com o aumento de temperaturas e entre 220 °C a 800 °C diminuíram com o aumento de temperatura. Por outro lado, os teores de Mn-EDTA entre 25 °C até 105 °C mantiveram quase constante e nas temperaturas entre 220 °C a 800 °C diminuíram, como foi observado no Mn-OAc.

Os teores de Mn-EDTA para temperatura superior a 220 °C diminuíram gradativamente até 800 °C, em relação temperatura ambiente, houve uma diminuição de 13 a 30%. Como o EDTA é um ligante que formam complexos de alta estabilidades com cátions dos solos  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$

e  $\text{Ni}^{2+}$ . Mas não solubilizam precipitados de baixa solubilidade: óxidos, hidróxidos, sulfetos, silicatos, carbonatos e outros.

Como não apresentaram diferenças nas concentrações de Mn-EDTA dos solos secos de 25 °C a 105 °C, mostram que não houve oxidação e nem redução de Mn. Por outro lado, os valores de 220 °C a 800 °C apresentaram diminuição gradativa de Mn com o aumento de temperatura, mostrando que houve oxidação de  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{MnO}_2$  insolúvel com aumento de temperatura.

Conforme diagrama de energia livre de Gibbs, o  $\text{Mn}^{2+}$  apresenta menor energia e  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{MnO}_2$ ) é de maior energia, isto é, para oxidar  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{MnO}_2$  requer fornecimento de energia, não ocorre espontaneamente. Por outro lado, como a energia livre de  $\text{MnO}_2$  é maior que  $\text{Mn}^{2+}$ , pode ocorrer redução sem fornecimento de energia externa (Mackay e Mackay, 1974). Por isso, a reação de redução ocorre espontaneamente na área de solo inundado por microrganismos anaeróbicos, reduzem  $\text{MnO}_2$  para  $\text{Mn}^{2+}$  e utilizam energia liberada.

Por outro lado, a solução de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1,0 M é um sal neutro, extrai apenas íons fracamente adsorvidos por força de van der Waals nas superfícies das partículas das argilas, por isso extrai formas de Mn prontamente absorvíveis pelas plantas. Mas, o EDTA forma complexos muito estáveis com os metais polivalentes, capaz de deslocar metais de outros complexos.

Portanto, o aumento de Mn-disp dos solos por aquecimento de 25 °C até 120 °C não é pela redução de  $\text{MnO}_2$ , mas pela desestabilização de Mn-orgânico pelo aquecimento.

## 7 CONCLUSÕES

\* Os teores de Mn disponível dos solos tropicais aumentam com veranico quando há pouca cobertura vegetal, pela incidência direta de radiação solar, causado aquecimento e secagem principalmente na camada superficial.

\* O aumento de temperatura e o tempo de armazenamento de solos secos, aumenta continuamente a disponibilidade de Mn do solo.

\* As condições ambientais impróprias (aquecimento por radiação solar-  $T > 30$  °C, baixa umidade) como por exemplo, veranico, para desenvolvimento de microrganismos, aumenta disponibilidade de Mn dos solos. Mas, quando retorna ambiente favorável para microbiota dos solos, os teores de Mn-disp também voltam em valores  $< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

\* O teor de Mn do solo autoclavado pode ultrapassar de  $1.000 \text{ mg.kg}^{-1}$  e permanece inalterado por tempo indeterminado. E a incubação com água esterilizada também não diminui Mn-disp. Mas incubação do solo autoclavado inoculando com microrganismos do solo natural, o teor de Mn-disp retorna ao valor do solo original,  $< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

\* O aumento da disponibilidade de Mn por aquecimento e secagem e a diminuição pelo umedecimento com água da chuva, não alteram teores totais de  $Mn^{2+}$  e  $MnO_2$  dos solos aerados.

\* A dinâmica da disponibilidade de Mn dos solos é função das atividades dos microrganismos dos solos.

\* É improvável, que os microrganismos dos solos capaz de absorver (acumular no organismo) quantidade superior  $1.000 \text{ mg.kg}^{-1}$  de  $Mn^{2+}$  dos solos.

## REFERÊNCIAS

- Christensen, P.D.; Toth S.J.; Bear, F.E. The status of soil manganese as influenced by moisture, organic matter and pH. *Soil Science Society Proceeding*, 279-282, 1950.
- Conyers, M., Uren, N., Helyar, K., Poile, G., Cullis, B. 1997. Temporal variation in soil acidity. *Aust. J. Soil Res.* 35, 1115-1129.
- Fujimoto, C.K.; Sherman, G.D. The effect of drying, heating and wetting on the level of exchangeable manganese in Hawaiian soils. *Soil Science Society Poceeding*, 107-112, 1945.
- Jackson, E.F. Enrugamento de folhas na cultura da soja: toxidez de manganês induzida pela compactação do solo. *Boletim Técnico*, 68. CCGL. 1-2, 2019.
- Khan, A.; Soltanpour P.N. Effect of wetting and drying on DTPA- extractable Fe, Zn, Mn and Cu in soils. *Commun. In Soil Science and Plant Analysis.* 9(3), 193-202, 1978.
- Leeper, G.W. Six trace elements soils: Their chemistry as micro-nutrients. Melbourne Univ Press, Melbourne, 1970.
- Mackay, K.M.; Mackay, R.A. *Introducción a la química inorgánica moderna*. Editora Reverté, SA. 1974. 530p.
- Makino, T.; Hasegawa, S.; Sakurai, Y.; Momohara, K. Influence of soil-drying under field conditions on exchangeable manganese, cobalt, and copper contents, *Soil Science and Plant Nutrition* 46(3):581-590. 2000.
- Miyazawa, M., Jurkevicz, S.S., Araujo-Jr, C.F. Bioavailability of manganese in two acid latosols (oxisols) under different rate covers. 20<sup>th</sup> World Congress of Soil Science. Jeju, Korea, 2014.
- Miyazawa, M., Pavan, M. A., Martin Neto, L. Provável mecanismo de liberação de Mn no solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira.* , v.28, p.725 - 731, 1993.
- Pavan, M.; Bloch, M.F.M.; Zempuslski, H.C.; Miyazawa, M.; Zocoler, D.C. Manual de análise química de solo e controle de qualidade. Circular 7, IAPAR, 1992. 76p.
- 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, set./dez. 1984.
- Ponnamperuma, F. N. Chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, Amsterdam, v. 24, p. 29-96, 1972.
- Raij, B.van; Quaggio, J.A.; Cantarella, H; Ferreira, M.E.; Lopes, A.S.; Bataglia, O.C. Análise de solos para fins de fertilidade. Fundação Cargill. 1987. 170 p.
- Silva, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa Informação Tecnológica. Brasília. 2009, 627p.

Webb, M.J. Dinkelaker, B.E.; Graham, R.D. The dynamic nature of plant-available manganese during storage of a calcareous soil. *Biology and Fertility of Soils*. 15:9-15, 1993.