

MANGANÊS NOS SOLOS ÁCIDOS E DINÂMICA DA BIODISPONIBILIDADE EM AMBIENTES TROPICAL E SUBTROPICAL

Mario Miyazawa¹ e Cezar Francisco Araujo-Junior²

INTRODUÇÃO

O manganês (Mn) é um micronutriente essencial para todos os organismos, pois atua em vários processos fisiológicos, sendo que, nos vegetais atua na respiração essencial para a enzima oxidante lactase. Para a fisiologia animal, o manganês atua em processos de formação de ossos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios (MARTINS, 2003). Por outro lado, em altas concentrações o manganês pode ser tóxico às plantas, como demonstrado para o cafeeiro (PAVAN; BINGHAM, 1981) e para a soja (NOGUEIRA; CARDOSO, 2002).

Além do papel para a nutrição e toxidez de plantas, o manganês pode contribuir para o armazenamento de carbono nos solos como demonstrado para solos sob florestas Boreal da Suécia, Bioma Taiga (STENDAHL, BERG, LINDAHL, 2017). Estes autores sugeriram que o Mn possui papel central na regulação do carbono a longo-prazo, a partir de dados de um inventário extenso. A importância da oxidação dependente de Mn destaca os fungos saprofiticos e micorrízicos, mas apenas por membros *Agaricomycetos* como potenciais organismos chave na decomposição do húmus e consequentemente armazenamento de carbono.

O comportamento do Mn no solo é complexo devido aos seus diferentes estados de oxidação (II, III e IV) e à propriedade de passar com facilidade de uma forma para outra (DECHEN; NACHTIGALL, 2006). Em função da complexidade de reações químicas e biológicas envolvidas no mecanismo de liberação do manganês do solo, a análise química do solo pode apresentar resultados controversos caso os fatores que interferem na dinâmica do manganês não sejam controlados no laboratório (PAVAN; MIYAZAWA, 1984).

¹ Doutor em Química Analítica, Pesquisador aposentado do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR)

² Doutor em Ciência do Solo, Pesquisador do Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná, IAPAR-EMATER (IDR-Paraná) em Londrina (PR).

A secagem da amostra ao ar para o preparo da terra fina seca ao ar (TFSA), os resultados do Mn extraído por qualquer solução são imprevisíveis dependendo principalmente do tempo entre a secagem e extração e o teor de matéria orgânica (PAVAN; MIYAZAWA, 1984). Além do preparo da amostra, a biodisponibilidade do manganês possui alta sensibilidade ao aumento do pH do solo proporcionado pelos corretivos da acidez do solo (PAVAN; MIYAZAWA, 1984; DALPISOL et al., 2017; MAGRI et al., 2020).

O manganês ocorre naturalmente e amplamente distribuído na crosta terrestre, compreendendo 0,1 % da superfície terrestre em diversos tipos de rochas, na água e atmosfera na forma particulada e não ocorre no ambiente como metal puro, mas sim combinado com outros elementos, tais como o oxigênio, enxofre e cloro. Os óxidos-compostos de manganês Pirolusita (MnO_2), Manganita ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$) e Hausmanita (Mn_3O_4) são abundantes além de sulfetos, carbonato e silicato de manganês (MARTINS, 2003).

Nos horizontes B dos solos do estado do Paraná, o manganês raramente é encontrado em concentrações tóxicas (MINEROPAR, 2000).

O manganês pertence a classe de metais de transições do grupo VIIb da Tabela periódica juntamente com o Cr, Fe, Co, Ni e Cu. O manganês apresenta 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 manganês é insolúvel em água e solúvel em ácidos minerais diluídos, solução aquosa de bicarbonato de sódio e potássio (MARTINS, 2003). Esta autora ressalta ainda que os sais manganosos [$Mn(II)$, Mn^{2+}] são solúveis em água, com exceção do fosfato e carbonato, os quais apresentam solubilidade menor.

O Mn^{2+} encontra-se no solo em diferentes espécies: Mn^{2+} livre, complexos orgânicos, precipitados de OH^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , e outros. O Mn^{4+} encontra no solo na forma de MnO_2 insolúvel. Assim como outros metais, o manganês tem função de micronutrientes para as plantas, seus teores nas folhas variam de 40 a 150 mg/kg, atua de forma determinante ou integrante de vários processos, como na síntese de proteínas, permeabilidade de membrana, absorção iônica, respiração, síntese de amido e controle hormonal (TEIXEIRA et al., 2005).

O manganês absorvido pelas plantas está na forma de íon divalente, seu transporte ocorre via xilema, da raiz até a parte aérea. Este metal sofre pouca

remobilização dentro da planta e quase não ocorre translocação do Mn das folhas velhas para as novas em desenvolvimento, onde metal esteja deficiente. A deficiência diminui a fotossíntese e reduz a produtividade, resultando em manchas cloróticas entre as nervuras das folhas mais novas (HEENAN; CAMPBELL, 1980). A principal função do Mn na planta é a síntese de clorofila e ativação enzimática, além disso, participa do fotossistema II, sendo responsável pela fotólise da água (DECHEN; NACHTIGALL, 2006; ALEJANDRO et al., 2020).

Em um estudo para o cultivo de Erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) variedade BRS BLD Yari em amostras coletadas da camada de 0–20 cm de profundidade de um LATOSSOLO VERMELHO textura muito argilosa (73 dag kg⁻¹ de argila derivado de basalto) e um CAMBISSOLO textura franco-argilosa (30 dag kg⁻¹ de argila derivado de arenito) com e sem corretivos da acidez do solo e com doses de Mn de: 0, 30, 90, 270, 540 e 1.080 mg kg⁻¹ de solo com sulfato de manganês adicionado em três aplicações para evitar a precipitação do manganês e toxidez às plantas e possível mortalidade nas doses altas, MAGRI et al. (2020) verificaram que a concentração máxima de manganês foi de 13.452 mg kg⁻¹ no tecido foliar das plantas cultivadas em amostras de Latossolo e de 12.127 mg kg⁻¹ para Cambissolo. Os autores sugeriram que o aumento do pH do solo pode diminuir a disponibilidade do Mn às plantas.

O manganês (Mn) dos solos brasileiros tem origem pedogênica encontra-se predominantemente em dois estados de oxidação, Mn²⁺ e Mn⁴⁺ (MnO₂). Os teores totais de Mn dos solos variam entre 100 a 3.000 mg/kg e o biodisponíveis varia entre 2 a 50 mg/kg (NH₄OAc 1,0M). A maior parte do Mn encontra-se na forma de MnO₂ insolúvel e menor fração na forma trocável Mn²⁺ (biodisponível, complexos orgânicos, óxidos, carbonatos, sulfetos) (MIYAZAWA, PAVAN, 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, 1992; RAIJ e QUAGGIO, 1983; Silva, 2009). As análises químicas dos solos determinam nutrientes disponíveis ou absorvíveis pelas plantas. Isto é, os valores determinados devem correlacionar com desenvolvimentos de plantas, portanto não são valores absolutos.

Basicamente, as amostras de solos são coletadas no campo nas profundidades recomendadas para cada tipo de cultura, secadas na sombra ou na estufa a 60 °C, passadas peneira de 2,0 mm (terra fina seca ao ar, TFSA). Os laboratórios de prestações

de serviços, analisam centenas de amostras dos produtores, desde amostras secas até saturadas de água, todas são secadas na estufa ao mesmo tempo, portanto não há definição de tempo de permanência na estufa após secagem, 24 a 72 horas. E também não há definição do tempo de análise após secagem de amostras.

A primeira observação de problema no laboratório do IAPAR na determinação de Mn disponível, década de 70, foi análises de Cu, Zn, Mn e Fe dos solos extraídos com Mehlich 1. Quando foram repetidas análises após um ano, os valores de Cu, Zn e Fe foram semelhantes, mas os valores de Mn foram totalmente diferentes, alguns com aumento superior a 200 %. Para verificar estas diferenças dos resultados de Mn, foram repetidas as análises das amostras de solos do Laboratório de Solos do IAPAR já analisadas. Os resultados confirmaram, quanto maior tempo de análise, maior foram valores de Mn disponível do solo, alguns ultrapassaram de 100 mg kg⁻¹ (> 300% de aumento) e os teores de outros metais, Cu, Zn e Fe permaneceram inalterados. Para compreender os aumentos de teores de Mn disponível dos solos armazenados no laboratório, foram avaliadas métodos analíticos, condições ambientais de solos e as alterações na solubilidade de Mn.

Tendo em vista a complexidade de reações químicas e biológicas envolvidas no mecanismo de liberação do manganês do solo, este capítulo fornece uma visão geral dos fatores principais que afetam a dinâmica no solo e a disponibilidade deste nutriente às plantas em solos sob condições tropicais e subtropicais.

2. Prováveis mecanismos da disponibilidade de Mn

2.1 Solução extratora e umidade do solo

Um dos mecanismos que pode alterar a dinâmica do Mn do solo em ambientes tropical e subtropical é o tipo de solução extratora e a forma de preparo das amostras utilizadas nos laboratórios para a determinação desse micronutriente. 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, há muitas soluções são utilizadas na extração de Mn dos solos, tais como: Mehlich 1; Mehlich 3; DTPA 5 mM; NH₄OAc 1,0 M pH 7,0; NH₄OAc 1,0 M pH 4,5; MgCl₂ 0,5 M e outros, portanto há necessidade de definir uma solução extratora.

A solução de Acetato de Amônio (NH₄OAc) na concentração de 1,0 M, equilibrada a pH 7 é um extrator capaz de extrair apenas compostos com carga 2⁺ e 3⁺, fracamente adsorvidos aos compostos orgânicos. Segundo CAMARGO et al. (2009) o extrator NH₄OAc extrair predominantemente o Mn²⁺ do solo, porque extrai os íons trocáveis.

Para isso, seis amostras de solos na camada de 0 a 20 cm foram coletadas de regiões agrícolas do Paraná, separadas em duas partes, as 1^a foram mantidas úmidas e as 2^a foram secadas a 60 °C e passadas peneira de 2,0 mm (TFSA). O manganês disponível (Mn-disp) foi extraída com soluções de NH₄OAc 1,0 M pH 7,0 e Mehlich 1. 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. Após uma noite de repouso, o Mn foi determinado por absorção atômica, EAA, no sobrenadante.

Os teores de Mn-disp dos solos úmidos foram menores do que TFSA, os valores extraídos com solução NH₄OAc, as diferenças foram entre 120 a 740 % (Tabela 1). Os valores extraídos da solução Mehlich 1 também apresentaram resultados semelhantes. Comparando os valores de solos úmidos das duas soluções extratoras, do NH₄OAc variaram de 1,4 a 3,8 mg kg⁻¹ e média de 2,38 mg/kg e da Mehlich 1 foram 8,2 a 16,0 mg/kg, média de 11,35 mg kg⁻¹. E dos solos TFSA, na solução NH₄OAc, variaram de 6,2 a 16,0 mg/kg, média de 9,91 mg kg⁻¹ e na solução Mehlich 1 variaram de 8,6 a 29,6, mg/kg, média de 18,3 mg/kg, mostrando que Mehlich 1 solubilizou muito mais Mn-disp do que NH₄OAc. Além disso, os teores de Mn-disp extraídos com solução Mehlich 1 dos produtores, são frequentes encontrar valores superiores 100 mg/kg, apesar de Mn ser micronutrientes, estes valores são superiores que macro nutrientes de P e K de muitas amostras de solos.

Tabela 1. Teores de Mn-disp extraída dos solos com soluções de NH₄OAc 1,0 M pH 7,0 e Mehlich 1.

Solução	Secagem	----- Solo -----					
		LV	PVA ₁	PVA	LVdf	LVdf	NVdf
NH ₄ OAc	Úmido ^a	2,8	1,4	3,8	1,9	2,7	1,7
pH 7,0	TFSA	7,0	6,2	8,4	16,0	11,9	10,0
Mehlich	Úmido ^a	8,9	8,2	11,0	10,0	14,0	16,0
	TFSA	11,4	8,6	14,8	29,6	20,0	25,4

LV: LATOSSOLO VERMELHO; PVA: ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO; LVdf: LATOSSOLO VERMELHO Distroférico; NVdf: NITOSSOLO VERMELHO Distroférico.

Por isso, optou-se pela solução de NH_4OAc 1,0 M pH 7,0 para extração de Mn disponível do solo. Os termos e o procedimento analítico na determinação de Mn disponível (Mn-disp) de solos foram:

- extração de Mn disponível (Mn-disp) dos solos: 2,0 g de TFSA + 20,0 mL de NH_4OAc 1,0 M, pH 7,0 → uma hora de agitação circular horizontal a 130 rpm → 15 min de centrifugação a 2000 rpm e o Mn foi determinado por absorção atômica.

- quando o Mn for extraído com outras soluções, estão apresentados as concentrações de extratores e os procedimentos analíticos.

- os pesos das amostras de solos: úmidas, secas a 105 °C a 120 °C e incineradas 250 °C a 800 °C foram corrigidos para peso seco a 60 °C (TFSA).

Este trabalho está dividido em três partes, I) alteração da disponibilidade de Mn do solo no campo; II) estudo da dinâmica da disponibilidade de Mn do solo no laboratório; e III) pesquisa de mecanismo da dinâmica da disponibilidade de Mn do solo aerado.

I) ALTERAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE Mn (Mn-disp) DO SOLO NO CAMPO

1) MONITORAMENTO DA Mn-disp NO CAMPO-

Como ressaltado anteriormente, a disponibilidade de Mn no solo pode ser alterada em virtude das reações químicas e biológicas, as quais podem estar relacionadas às condições edafoclimáticas que alteram o estado de oxidação do Mn.

O teor de manganês trocável extraído com NH_4OAc 1,0 M, pH 7,0 em amostras de um LATOSSOLO VERMELHO Distroférico (LVdf) na camada de 0–5 cm de profundidade foi monitorado mensalmente entre setembro de 1982 a agosto de 1983 (Figura 1). O teor de manganês trocável foi relacionado temperatura média do solo às 15 h (Figura 1).

Neste estudo, o procedimento analítico foi transferir 2,0 g de solo úmido em tubo Falcon de 50 mL, adicionou-se 20 mL de NH_4OAc 1,0 M, agitação de uma hora no agitador horizontal a 150 rpm e centrifugada 15 minutos a 3000 rpm. O Mn foi determinado EAA e os pesos das amostras foram corrigidos para TFSA.

Os teores de Mn-disp da camada de 0 a 5 cm de profundidade, apresentaram maiores variações durante o ano, de 0,3 a 3,0 mg kg⁻¹ e os teores de umidade

gravimétrica foram de 40 % e 19%, os maiores valores de Mn-disp foram as amostras coletadas em set/82 e abr/83. Nos demais períodos, apresentaram valores intermediários (Figura 1).

Os teores de Mn-disp aumentaram na camada superficial do solo, 0 a 5 cm, quando houve veranico (período seco) e diminuíram após umedecimento com a chuva. Nas amostras da camada de 10 a 20 cm, os teores de manganês apresentaram menores variações em: temperaturas, umidades e teores de Mn-disp durante período avaliado. As alterações de teores de Mn-disp da camada 10 a 20 cm, foram mínimas, porque o aquecimento e as variações das umidades também foram mínimos (dados não apresentados).

Os resultados permitem inferir que os teores de Mn-disp do LVdf aumentaram pelo aquecimento por ocasião da radiação solar na camada superficial, 0 a 5 cm, e secagem dos solos, mas diminuem com o umedecimento com água da chuva.

Nas amostras coletadas da camada de 10–20 cm de profundidade, pequenas oscilações nos valores de Mn-disp foram observados, provavelmente em virtude do menor gradiente de temperatura do solo em virtude da ausência da radiação direta e menores ciclos de umedecimento e secagem.

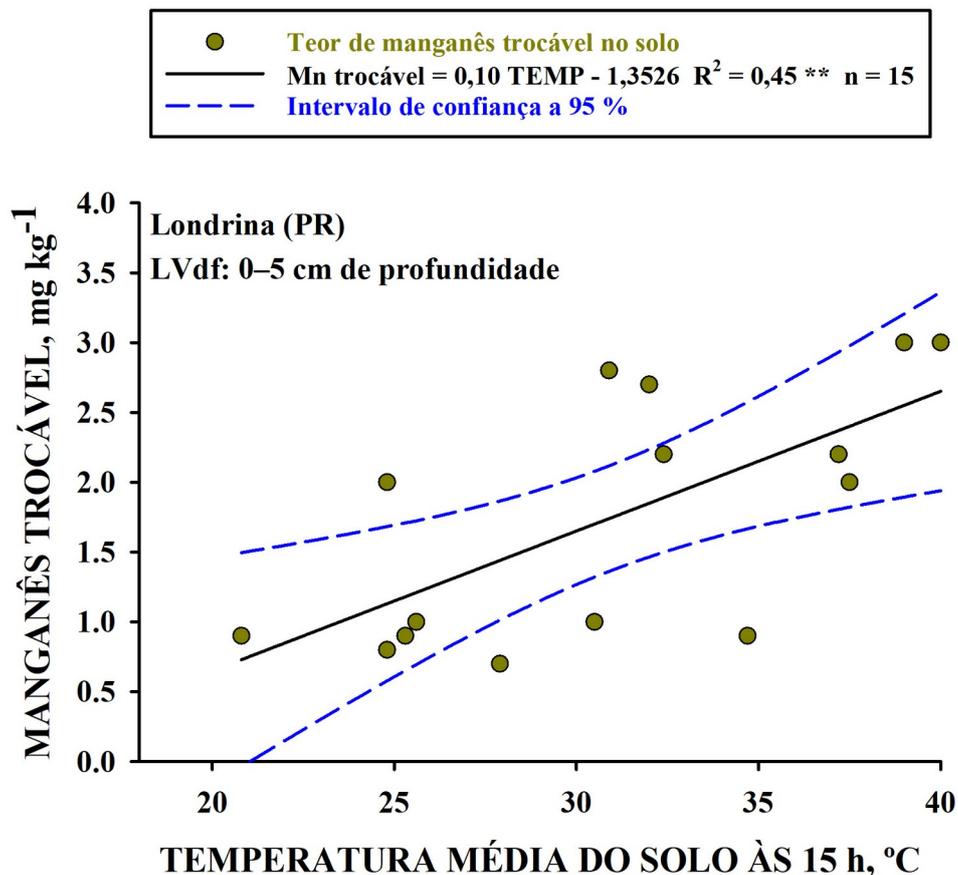


FIGURA 1. Teor trocável de manganês para amostras da camada de 0–5 cm de profundidade de um LATOSSOLO VERMELHO Distroférico em Londrina (PR) em função da temperatura média do solo às 15 horas.

Fonte: “Adaptado de Pavan e Miyazawa (1984)”

2) Cobertura vegetal da superfície do solo e solubilidade do manganês no solo e toxidez em mudas de cafeeiros.

A cobertura da superfície do solo desempenha um papel fundamental na interceptação da radiação solar, diminuindo ciclos de umedecimento e secagem na camada superficial e consequentemente, promovendo redução na oscilação de Mn-disponível. Por outro lado, solos sem cobertura vegetal, aumentam teores de Mn disponíveis, devido aquecimento e secagem da camada superficial, 0 a 5 cm, podendo atingir níveis tóxicos para biota dos solos.

Os teores de Mn disponível dos solos aumentam no veranico (clima quente e seco), quanto mais longo o período, maior serão aumentos. Mas retornam aos valores iniciais (baixos teores) com o umedecimento pela água de chuva. Os teores de Mn disponíveis também aumentam em solos com doses de calcário, independente de pH, mudam apenas em valores absolutos.

Em condições de campo, a cobertura da superfície de um LATOSSOLO VERMELHO Distroférico típico (LVdf), textura muito argilosa (80 dag kg^{-1} de argila) do município de Londrina (PR) com resíduos vegetais de aveia-preta na dose de $0,64 \text{ kg m}^{-2}$; nabo-forrageiro $0,50 \text{ kg m}^{-2}$; tremoço-branco $0,50 \text{ kg m}^{-2}$; capim-napier $0,44 \text{ kg m}^{-2}$; leucena $1,5 \text{ kg m}^{-2}$ e folhas de cafeeiros $1,3 \text{ kg m}^{-2}$ diminuíram a solubilidade de Mn quando comparado com o solo descoberto (ANDRADE et al., 2002). Estes autores observaram que a redução da solubilidade do manganês com os resíduos vegetais sobre a superfície do solo quando comparado ao solo descoberto foi relacionado com o teor de água no solo.

Em outro experimento de campo conduzido por Miyazawa e Araujo-Junior (2013) sobre o mesmo LVdf do estudo anterior demonstrou que o efeito de doses de cobertura morta de capim (Dose 1: $0,3 \text{ kg m}^{-2}$ e Dose 2: $1,0 \text{ kg m}^{-2}$) quando comparado ao solo descoberto sem cobertura; sobre o conteúdo gravimétrico de água no solo e teor de manganês disponível (Mn-disp) em um LATOSSOLO VERMELHO Tb Distroférico, típico, textura muito argilosa, foi avaliado em um experimento em Londrina (PR) da cultura de cafeeiro, cultivar IPR 106, implantada em fevereiro do ano

de 2012 no espaçamento de 2,5 m entrelinhas. Para isso, as doses de capim seco foram adicionadas à superfície do solo em 29 de novembro de 2012.

As amostras de solo foram coletadas na camada de 0–2,5 cm de profundidade, sob a projeção da copa dos cafeeiros, a aproximadamente 30 cm do caule dos cafeeiros, 12 dias após uma chuva. O conteúdo de água no solo foi determinado pelo método gravimétrico, em latas de alumínio e seco em estufa a 105–110 °C durante 48 horas.

Os resultados apresentados na Figura 2 demonstram que o teor médio de Mn-disp na camada de 0–2,5 cm de profundidade reduziu exponencialmente de 15,83 mg kg⁻¹ no solo sem cobertura para 0,28 mg kg⁻¹ na dose de 1 kg m⁻² (10 Mg por hectare). Além da solubilidade do manganês, a dose do resíduo vegetal de capim sobre a superfície do solo aumentou significativamente o conteúdo gravimétrico de água no solo de 0,05 kg kg⁻¹ no solo sem cobertura para 0,27 kg kg⁻¹ no solo com 1 kg m⁻² de resíduo vegetal (Figura 2). Portanto, os resultados permitem inferir que a solubilidade do manganês foi relacionada com o conteúdo de água no solo, assim como observado previamente por ANDRADE et al. (2002).

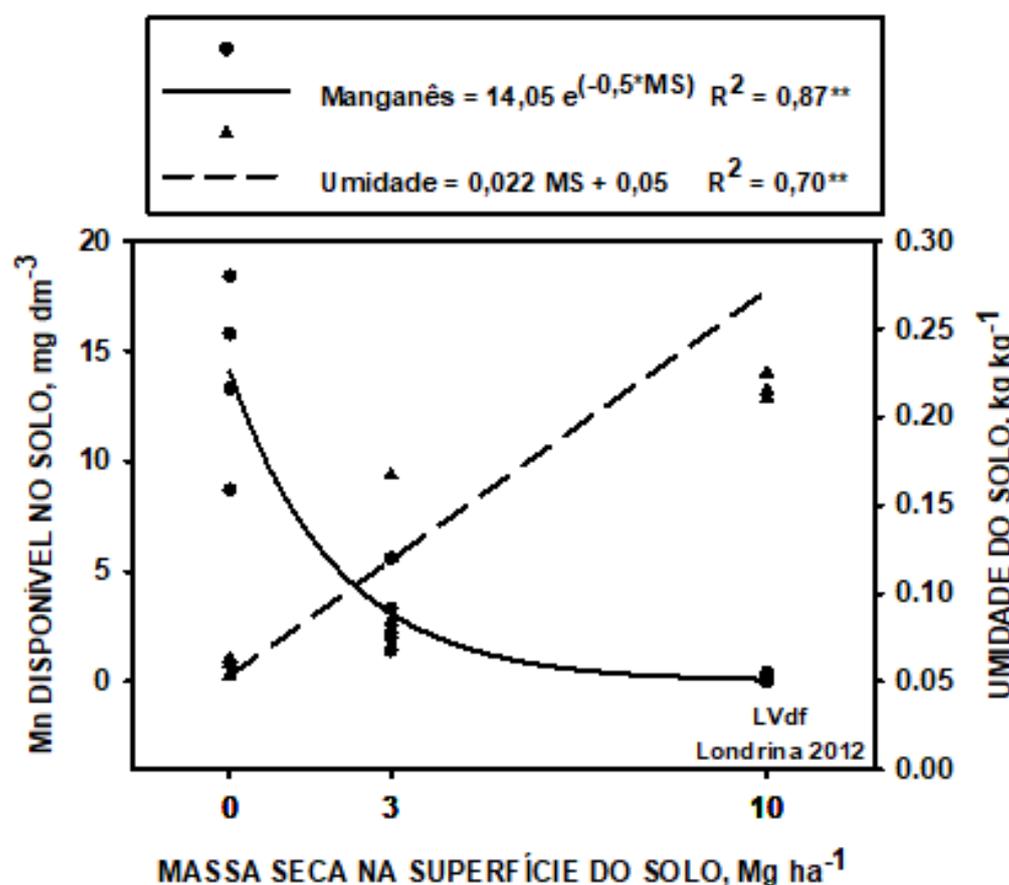


FIGURA 2. Teor de manganês disponível e umidade do solo em função da dose de resíduo aplicado sobre a superfície de um LATOSSOLO VERMELHO Tb Distroférico, típico, textura muito argilosa (80 dag kg⁻¹ de argila) do município de Londrina, mesorregião norte do Estado do Paraná.

Fonte: “*Adaptado de Miyazawa e Araujo-Junior, 2013*”

Em casa-de-vegetação, o cultivo de mudas de cafeeiros cultivar Catuaí Vermelho LH 2077-2-5-99 em solução nutritiva com Mn adicionado na forma de MnSO₄, nas concentrações de 2,5; 5,0; 10 e 20 mg L⁻¹ proporcionou alterações na altura das mudas do cafeeiro doze meses após a adição do Mn (PAVAN; BINGHAM, 1981).

Pelos dados apresentados na Figura 3, observa-se que as mudas do cafeeiro apresentaram maiores alturas quando as concentrações de manganês foram de 2,5 e 5 mg L⁻¹. Além disso, como ressaltado por Pavan e Bingham (1981), uma concentração de 10 mg L⁻¹ em solução seria esperada ser tóxica para as mudas de cafeeiro cultivar Catuaí Vermelho LH 2077-2-5-99, pois produziram uma concentração de Mn na folha superior a 1.200 mg kg⁻¹ de Mn.

A toxidez de manganês em cafeeiro foi caracterizada pelos sintomas de cloroses marginais e entre nervuras nas folhas (PAVAN; BINGHAM, 1981). Conforme relatos dos autores, estes sintomas apareceram inicialmente nas folhas mais jovens e progrediram para as folhas mais velhas com o acúmulo de Mn nas partes aéreas do cafeeiro. Em um estágio mais adiantado de toxidez, as folhas jovens apresentavam cloroses com pequenos pontos necróticos no limbo. Provavelmente, esses pontos necróticos estariam associados com uma acumulação localizada de Mn no tecido (PAVAN; BINGHAM, 1981).

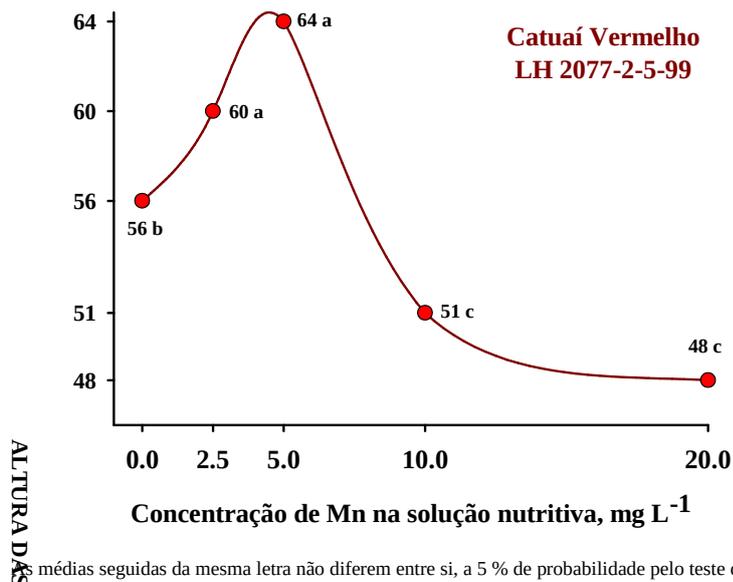


FIGURA 3. Altura de mudas do cafeeiro Catuaí Vermelho LH 2077-2-5-99 cultivadas em solução nutritiva contendo diferentes concentrações de manganês.

Fonte: “Adaptado de Pavan e Bingham, 1981”

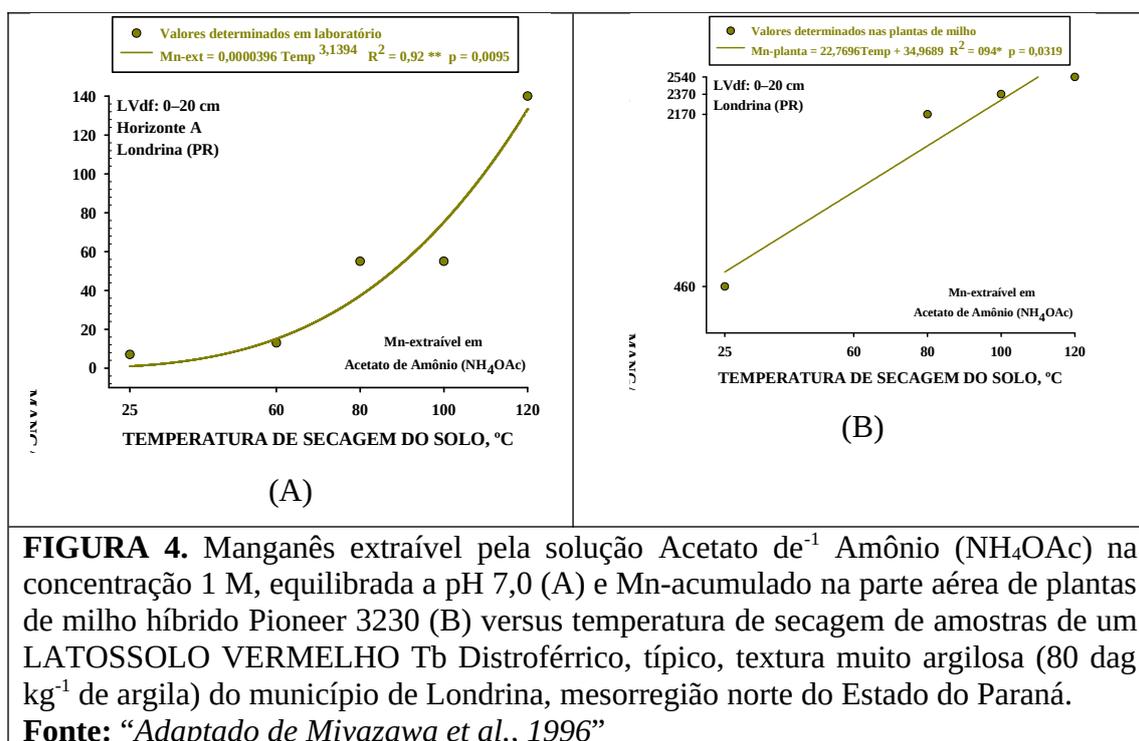
A toxidez de manganês no início do desenvolvimento de plantas de soja cultivar IAC-8 cultivadas em substrato autoclavado foi verificada quando o teor foi superior a 300 mg dm⁻³ (NOGUEIRA; CARDOSO, 2002). Os autores observaram ainda, que os sintomas de toxidez nas plantas foram suprimidos quando inoculadas com fungos micorrízicos arbusculares os quais contribuíram para o crescimento aéreo e radicular das plantas principalmente com o restabelecimento da comunidade microbiana. Além disso, com o restabelecimento da comunidade microbiana do substrato, há aumento na produção de ligantes orgânicos o que provocou redução na disponibilidade de manganês na presença de fungos micorrízicos arbusculares o que provocou redução na concentração de Mn na parte aérea das plantas em decorrência da redução da disponibilidade no substrato (NOGUEIRA; CARDOSO, 2002).

3) Temperatura de secagem das amostras de solo e cobertura vegetal na absorção de Mn pela planta de milho

A cobertura da superfície do solo por meio de resíduos vegetais ou plantas vivas utilizadas como culturas de cobertura ou adubação verde é essencial na manutenção da produtividade agrícola e saúde dos solos sob sistemas de produção conservacionistas em

ambientes tropicais e subtropicais tais como: sistema plantio direto, sistemas integrados de produção agropecuária e culturas perenes em sistema adensado de cultivo.

Em amostras do horizonte A, camada de 0–20 cm de profundidade de um LATOSSOLO VERMELHO Distroférico, intensamente cultivado e ácido com pH em CaCl₂ = 4,3, MIYAZAWA et al. (1996) verificaram o aumento exponencial da disponibilidade de Mn-extraível pelo acetato de amônio (NH₄OAc) com a temperatura de secagem das amostras. As amostras de solo foram secas ao ar a 25 °C, em estufa a 60, 80 e 100 °C e autoclavadas duas vezes a 120 °C durante 30 minutos (Figura 4).



Neste mesmo estudo, a evolução temporal da liberação de Mn também foi acompanhada durante sete meses. A quantidade de Mn liberada do solo seco a 25, 100 e 120°C aumentou com o aumento do tempo de incubação, atingindo o nível mais alto durante o 2º e 4º meses (MIYAZAWA et al., 1996).

Pelos dados apresentados na Figura 5, observa-se que o teor de Mn-disp para o solo seco ao ar a 25 °C em função do tempo de incubação das amostras de solo comportou-se seguido um comportamento polinomial quadrático. No início T₀ (0 mês) o teor de Mn-disp do solo foi 7 mg kg⁻¹. Além disso, observa-se que o valor máximo de 25 mg kg⁻¹ de Mn-disp foi obtido aos 4 meses de incubação. Com o aumento do tempo de incubação para 7 meses, o teor de Mn-disp do solo foi 11 mg kg⁻¹ (Figura 5).

A secagem das amostras de solo a 80 °C favoreceu uma exceção quanto ao Mn-extraível pelo NH₄OAc que reduziu linearmente com o tempo de incubação (Figura 5).

Já a secagem das amostras de solo em autoclave a 120 °C aumentou a concentração de Mn acima de 200 mg kg⁻¹ no 4º mês de incubação. Em seguida, o Mn extraível por NH₄OAc diminuiu com o aumento do tempo de incubação. No sétimo mês de incubação, a quantidade média de Mn reduziu para 27 mg kg⁻¹.

O aumento de Mn-disp dos solos até quatro meses de incubação foi provavelmente pela acomodação de óxidos de Mn (MnO, MnOOH) pelo umedecimento.

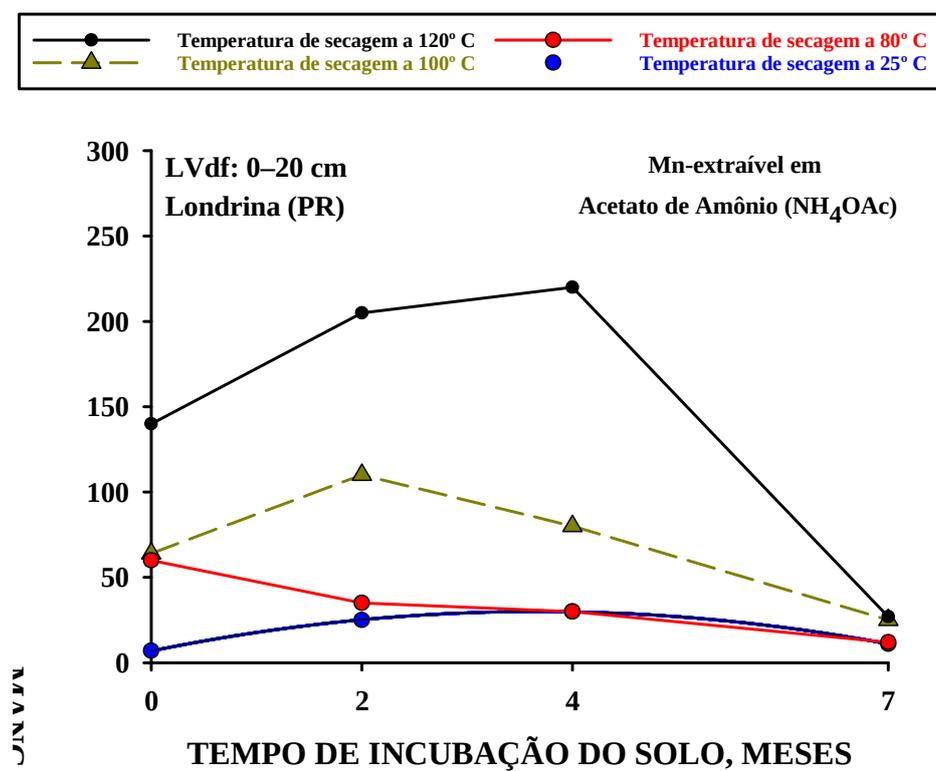


FIGURA 5. Manganês extraível pela solução Acetato de Amônio (NH₄OAc) na concentração 1 M, equilibrada a pH 7,0 versus tempo de incubação de amostras de um LATOSSOLO VERMELHO Tb Distroférico, típico, textura muito argilosa (80 dag kg⁻¹ de argila) do município de Londrina, mesorregião norte do Estado do Paraná.

Fonte: “Adaptado de Miyazawa et al., 1996”

Os 3,0 kg de solos secos foram transferidos em vasos plásticos de 4 L, adicionada 1,0 L da solução de solo da mata. Foram transplantadas 5 sementes de milho pré germinadas com 2 a 5 mm de raiz, cultivadas durante 4 dias e determinado o Mn na

parte aérea. Na ocasião de plantio, foram determinados o Mn-disp dos solos. Os tempos de cultivos foram: imediato (0 mês), 2, 4 e 7 meses de incubação dos solos.

O solo tratado com diferentes temperaturas, 80 °C, 100 °C e autoclavado, foi inoculado com microrganismos da solução de solo da mata. O curto período de cultivo de milho, 4 dias, foi minimizar diminuição do Mn-disp do solo pelo umedecimento (Figura 7).

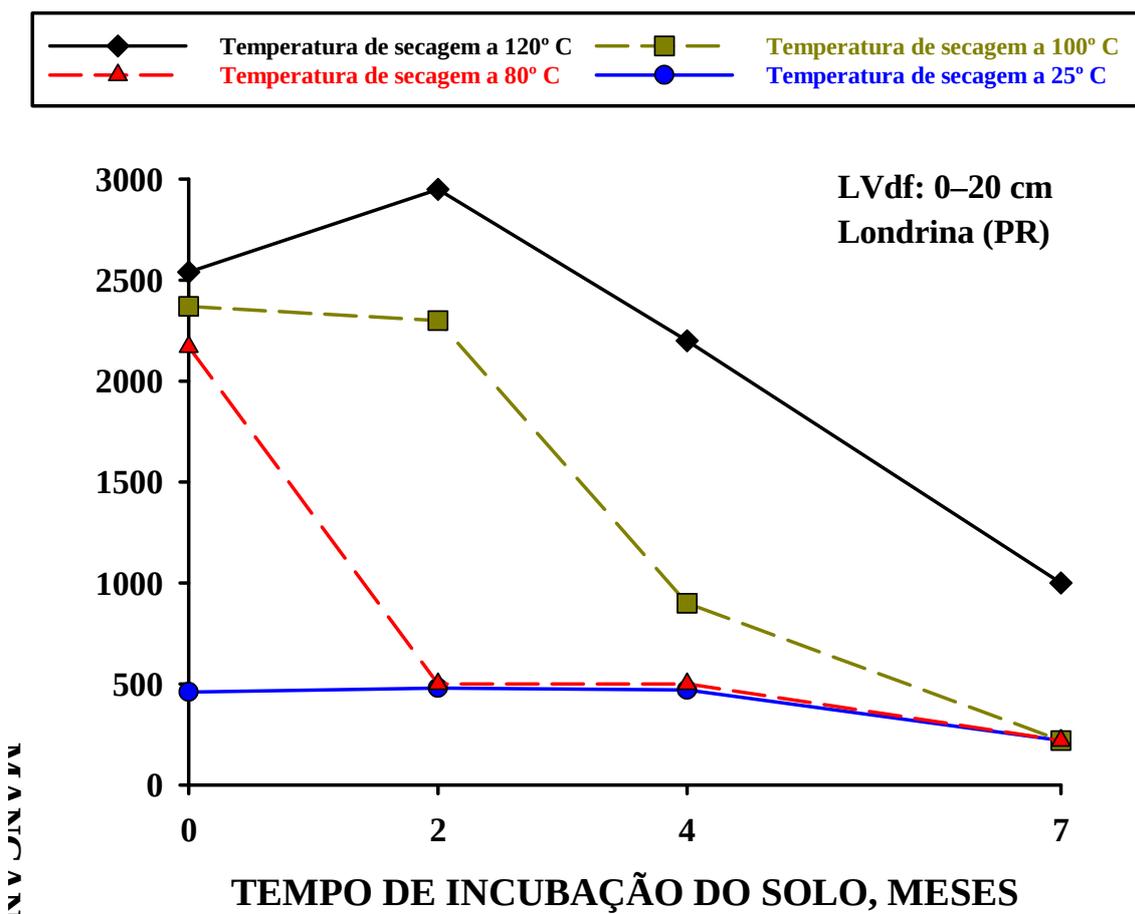


FIGURA 6. Manganês acumulado pelas plântulas de milho cultivadas em um LATOSSOLO VERMELHO Tb Distroférico, típico, textura muito argilosa (80 dag kg⁻¹ de argila) do município de Londrina, mesorregião norte do Estado do Paraná.

Fonte: “Adaptado de Miyazawa et al., 1996”

Os teores de Mn das plântulas de milho cultivadas nestes solos apresentaram características semelhantes aos teores de Mn-disp dos solos secos em diferentes temperaturas. Os valores de Mn na parte aérea das plantas no tempo 0 mês, foram: 460, 2.170, 2.370 e 2.540 mg kg⁻¹, solos secos a 25 °, 80 °, 100 ° e 120 °C, respectivamente. Os máximos valores foram de 2 meses, 460, 500, 2300 e 2950 mg kg⁻¹, respectivamente.

E aos 7 meses de incubação, os teores nas plantas também atingiram valores mínimos: 220 mg kg⁻¹ para solos secos a 25°, 80° e 100 °C e 950 mg kg⁻¹ para solo seco a 120 °C.

Os resultados deste experimento mostram que simples aquecimento (autoclave) pode aumentar de 7 mg kg⁻¹ para 230 mg kg⁻¹ de Mn-disp do solo, mas após 7 meses de umedecimento (incubação) pode voltar ao valor inicial. Nesta concentração de Mn do solo, dificilmente algumas plantas cultivadas desenvolvem normalmente. Mas, com auxílio de microrganismos, pode retorna-se em condições normais para desenvolvimento de plantas.

Esta concordância entre teores de Mn-disp e das plantas foram pelas condições de cultivo de plantas. Como foram apresentados nos experimentos anteriores, os teores de Mn-disp dos solos secos (veranico), aumentam continuamente com o aumento de período do tempo, mas também diminuem rapidamente com o umedecimento dos solos. Por isso, o Mn-disp foram determinados no dia da semeadura de milho. Além disso, plantio de semente pre germinadas e curto período de cultivo (4 dias), por isso as plantas absorvem Mn²⁺ disponível naquele momento.

As baixas correlações entre teores de Mn dos solos e das plantas dos produtores, não estão nos métodos e nem amostragem das plantas. Mas sim, espaço de tempo de coleta de amostras até análises de solos, quanto mais demora tempo de análise, maior aumento nos valores de Mn disp. Por isso, os resultados das análises de solos da rotina (prestadores de serviços) e teor de Mn das plantas, apresentam baixa correlação, devido rápida cinética de disponibilização/imobilização de Mn-disp dos solos.

Estes resultados explicam baixa correlação entre teor de Mn disponível dos solos e teores de Mn das plantas em experimentos no campo (ESCOSTEGUY et al. 2006; FIORIN 2019; ROSOLEM et al. 1992).

Para correlacionar teores de Mn-disp dos solos e das plantas, devem ser realizadas concomitantemente análise de solo e das plantas (dentro de um a dois dias). Os detalhes importantes, coletar amostras de solos nas camadas onde encontram maiores quantidades de raízes ativas (absorventes) e analisar as folhas que coincide idade de raízes (idades em dia).

Cobertura vegetal na absorção de Mn pela planta de milho

O objetivo do trabalho foi avaliar efeito da cobertura de resíduos vegetais do solo na absorção da Mn-disp pela planta de milho. As plantas espontâneas foram

manejadas em leiras de 0,8 m de largura nas entre as linhas de cafeeiro de 2,5 x 10,0 m, plantada no sentido Norte x Sul, o peso da massa seca da cobertura foi equivalente a 2.500 kg ha⁻¹.

Oito quilogramas (8 kg) de amostras de solos foram coletados com três repetições, na camada de 0 a 5 cm nas três faixas: A) adjacente ao pé de café no lado oeste, sem cobertura; B) meio da linha sob cobertura vegetal morta; e C) ao pé do café do lado leste, sem cobertura. Também foram coletadas 100 g de solo para determinação de Mn-disp e umidade.

As amostras de solos de 8 kg foram homogeneizadas, passadas peneira de malha de 4 mm, transferidas 5 kg em vasos plásticos de 6 L, mantida umidade de capacidade campo e plantadas 10 sementes de milho pre germinadas. Foram coletadas 3 plantas de milho, aos 10 dias e 17 dias após germinação, secadas a 60 °C e determinada o Mn.

Os teores de Mn-disp dos solos A e C, sem cobertura vegetal, foram em média de 6,61 mg kg⁻¹, apresentaram valores maiores do que B, com cobertura vegetal foi de 1,30 mg kg⁻¹. Como nos experimentos anteriores, os solos úmidos apresentam menores teores de Mn-disp do que solos secos (Tabela 2). Os teores de Mn das plantas de milho aumentaram com o aumento nos valores de Mn-disp dos solos. Os teores de Mn das plantas de 10 dias foram maiores que 17 dias, cerca de 25 %, ou seja, do teor de Mn da planta reduziu com avanço da idade das plantas, provavelmente pelo efeito de diluição no tecido vegetal (JUKEVICZ et al. 2013).

Os solos com cobertura vegetal, promove manutenção da umidade, apresentando menores teores de Mn-disp dos solos e das plantas do que secos sem cobertura, com menor teor de umidade.

Tabela 2. Tores de Mn-disponível do solo e Mn na planta de milho.

Local	Umidade, %	Mn-disp ----- mg kg ⁻¹ -----	Mn, 10 dias	Mn, 17 dias
A	13,46	6,58 ± 1,20	81,1 ± 13,4	66,5 ± 21,7
B	24,63	1,30 ± 0,43	72,9 ± 5,6	59,2 ± 8,8
C	16,52	6,63 ± 1,32	87,4 ± 9,0	66,3 ± 8,4

4) Solo sem cobertura vegetal na Mn-disp no perfil do solo

Para verificar os possíveis efeitos da radiação solar em um solo sem cobertura sob a dinâmica do Mn-disponível no solo, amostras de LATOSSOLO VERMELHO Tb Distroférico típico (LVdf), textura muito argilosa foram coletadas da camada de 0–20 cm de profundidade, secas à sombra, tamizadas em peneiras com malha de 2 mm para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

Os resultados das análises químicas das amostras de solo foram: pH em CaCl_2 4,3; Ca, Mg, K e Al foram: 1,78; 0,60; 0,49 e 1,62 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Após a caracterização química do solo, as amostras foram homogeneizadas transferidas para caixa plástico com 25 cm de profundidade e mantidas na umidade correspondente a capacidade de campo, potencial matricial de – 10 kPa, conteúdo gravimétrico de água no solo aproximadamente 0,38 kg kg^{-1} .

Nas caixas plásticas, as amostras foram expostas a radiação solar e foram cobertas com lona plástica transparente em dias chuvosos. Os teores de Mn-disponíveis foram determinados aos 0, 3, 7, 14 e 21 dias nas camadas de 0 a 2,5; 2,5 a 5,0; 5,0 a 10 e 10 a 15 cm de profundidade. Além do teor de Mn-disp, o conteúdo gravimétrico de água do solo e temperatura da camada superficial foram determinados sempre às 14:00 horas.

A concentração de Mn-disp aumentou com o tempo de exposição à radiação solar (Figura 4). A maior alteração na disponibilidade de manganês de 3 mg kg^{-1} (inicial) para 121 mg kg^{-1} (21 dias) foi observada na camada de 0–2,5 cm de profundidade (Figura 7). Na camada de 10–15 cm de profundidade, observou-se a menor alteração na disponibilidade de manganês de 3,0 para 3,2 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 redução foi imperceptível. A temperatura da superfície do solo no início do experimento (0 dias), foi 39 °C e no último dia (21dia) foi 67 °C, este aumento de temperatura foi devido diminuição da umidade do subsolo (Figura 7).

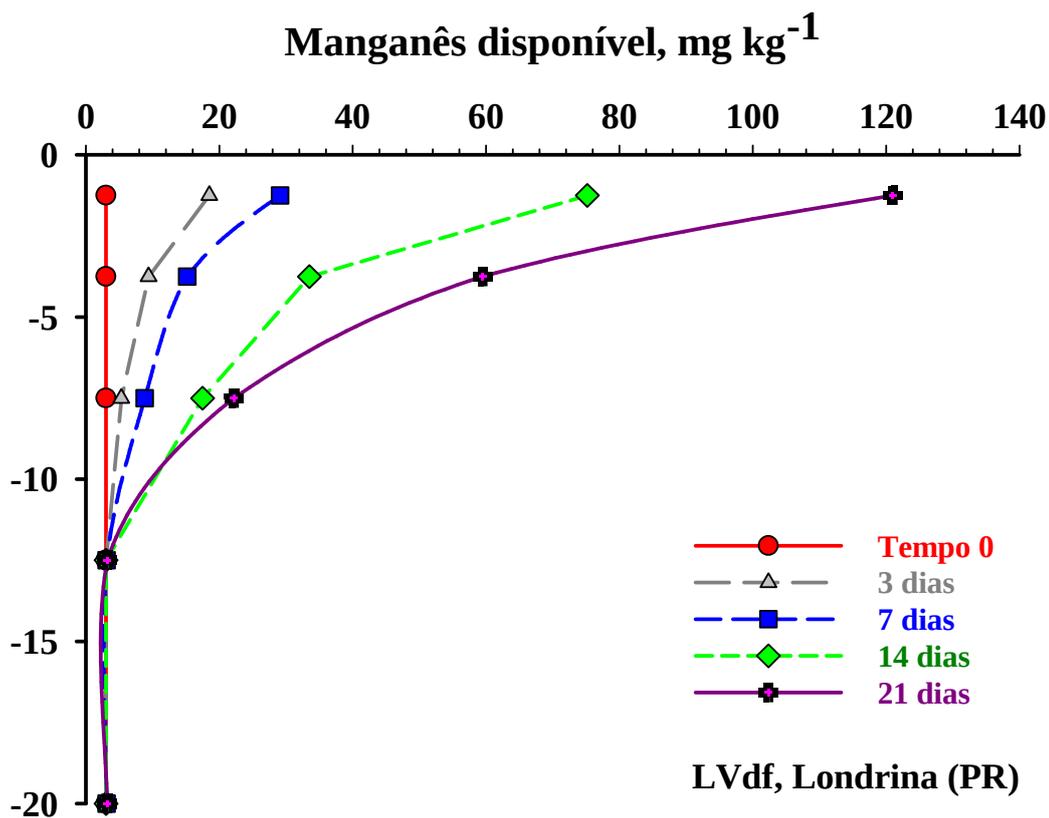


FIGURA 7. Disponibilidade de manganês em um LATOSSOLO VERMELHO em diferentes profundidades e tempo de exposição à radiação solar.

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 mg kg⁻¹ e aos 25 dias de veranico (período sem chuva) aumentou para 75 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.

Os dados apresentados na Figura 4 fornecem várias informações sobre dinâmica da Mn-disp do solo:

- cada camada do solo superior atua como cobertura da camada inferior, a 1ª camada de 0,0 a 2,5 de solo recebe diretamente a radiação solar, causando maior aquecimento (até 70 °C), maior perda de água e aumento de Mn-disp,
- para cada camada inferior diminuem gradativamente efeitos da radiação solar em aquecimento, perda de água e consequentemente também menores aumentos de Mn-

disp, c) o aumento de Mn-disp correlaciona diretamente com o aumento de tempo de radiação solar e inversamente com o aumento da profundidade do solo; d) diminuição da atividade microbiana do solo pelo aquecimento e perda de umidade.

Portanto, de maneira geral, a disponibilidade de Mn na camada 0–2,5 cm de profundidade cm é muito sensível com as mudanças ambientais do solo, tais como: veranico, aquecimento, secagem e radiação UV, podendo atingir nível tóxico de Mn para biotas.

O resultado deste experimento, pode extrapolar para manejo de solos na dinâmica da disponibilidade de Mn, tais como: quantidade da cobertura vegetal; cinética da disponibilização de Mn; definir época de manejo de plantas de cobertura; época (relação ao veranico e estações) e profundidade nas coletas de amostras de solos, interpretação dos resultados, cinética da disponibilidade de Mn e outros.

II) Mn-DISPONÍVEL DOS SOLOS NA CASA DE VEGETAÇÃO E NO LABORATÓRIO

1) Condições de preparos e tempo de armazenamento das amostras de solos no laboratório.

Para avaliar os possíveis efeitos da forma de secagem e tempo de armazenamento das amostras de solos na Mn-disp, amostras de solos de um LATOSSOLO VERMELHO Distrófico (LVd) e NITOSSOLO VERMELHO (NV) foram coletadas da camada de 0–20 cm de profundidade. As amostras de solos foram secas nas seguintes condições: amostras secas ao ar temperatura ambiente 25 °C; úmido 10 °C (geladeira); e úmido a -5 °C (geladeira) e terra fina seca em estufa (TFSE) a 60 °C. Os teores de Mn-disp foram determinados mensalmente, durante seis meses (Tabela 3).

Na condição inicial (T0), os teores de Mn-disp das amostras de solo de um LV (1 mg kg⁻¹) e NV (2 mg kg⁻¹) não foram alterados nas condições de geladeira a -5 °C, -10 °C e secas ao ar 25 °C. No entanto, os teores foram alterados quando as amostras foram secas em estufa a 60 °C (Tabela 3). Resultados semelhantes foram observados para os tempos de armazenamento das amostras de 1, 2, 4 e 6 meses demonstrando que a forma de secagem das amostras foi o principal fator para a dinâmica do Mn-disp.

Os teores de Mn-disp do LVd armazenado na geladeira durante 6 meses a -5 °C e 10 °C permaneceram inalterados, em torno de 1,0 mg kg⁻¹. E o solo secado na sombra,

25 °C apresentou ligeiro aumento no final de 6 meses, 1,3 mg kg⁻¹. Porém, na TFSA, seco a 60 °C causou aumento para 8,0 mg kg⁻¹ no início da avaliação (mês 0) e aumento gradativo até final de 6 meses, 18,0 mg kg⁻¹ (Tabela 3).

Os teores de Mn-disp do NV úmido também não apresentaram alterações nas duas condições de armazenamento, geladeira a -5 °C e 10 °C, torno de 1,8 mg kg⁻¹. E a amostra secada na sombra a 25 °C também causou somente ligeiro aumento no final de 6 meses, de 2,2 mg kg⁻¹ para 4,5 mg kg⁻¹. As amostras de um LATOSSOLO VERMELHO foram secas a 60 °C (TFSA) aumentou para 10,0 mg kg⁻¹ no tempo, 0 mês, e aumento gradativo até final de 6 meses, 58,8 mg kg⁻¹.

Tabela 3. Solos armazenados em seguintes condições, úmido, seco a 25 °C e 60 °C (TFSA) e determinados Mn-disp durante 6 meses (dados não publicados).

		Mn-disponível, mg kg ⁻¹				
Solo	Secagem	0 mês	1 mês	2 meses	4 meses	6 meses
LVd	^a gel. - 5 °C	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0
	^b gel. 10 °C	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9
	^c seco 25 °C	1,0	0,9	1,0	1,2	1,3
	TFSE 60 °C	8,0	10,1	13,0	15,5	18,0
NV	^a gel. - 5 °C	1,8	1,9	1,7	1,9	1,7
	^b gel. 10 °C	1,9	1,7	1,6	1,8	1,7
	^c seco 25 °C	2,2	2,3	2,2	3,5	4,5
	TFSE 60 °C	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.

2) Correção de acidez do solo e dinâmica do Mn do solo

Como ressaltado anteriormente, a acidez do solo influencia significativamente a dinâmica e a disponibilidade do Mn no solo. Assim, para avaliar a dinâmica do Mn no solo em condições de campo e as influências do preparo e tempo de armazenamento das amostras nos teores de Mn solúvel (Tabela 6), PAVAN e MIYAZAWA (1984) coletaram amostras da camada de 0–20 cm de profundidade, de oito locais de quatro classes de solos (1 - Latossolo Vermelho-Escuro distrófico atual LATOSSOLO VERMELHO Distrófico - LVd; 2 – Podzólico Vermelho-Amarelo atual ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO-PVA; 3 – Latossolo Roxo distrófico atual LATOSSOLO VERMELHO Distroférico-LVdf; 4 – Terra Roxa atual NITOSSOLO VERMELHO Distroférico - NVdf) representativos do estado do Paraná.

Dois quilogramas das amostras de solo foram secos ao ar, peneirados a 2 mm para a obtenção da terra fina seca ao ar, as quais foram incubadas com CaCO_3 em doses equivalentes para neutralizarem 0, 25, 50, 100 e 200 % da acidez extraída com $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 1 N pH 7,0, mantidas em sacos plásticos com umidade equivalente a água retida no potencial matricial de -33 kPa ($1/3$ atmosfera). O Mn-disp foi determinado após três meses de incubação, mensalmente até 4 meses em solo úmido e nas TFSA.

Os resultados apresentados na Tabela 4 permitem observar que o pH do solo e o tempo de armazenamento das amostras de solo exercem influências significativas na taxa de liberação de Mn (PAVAN; MIYAZAWA, 1984). No entanto, independente da classe de solo, para valores de pH dos solos próximos a 7,0 (Dose de 100 % H + Al), os tempos de armazenamento das amostras de solos entre 0–120 dias não exerceram influência sobre a disponibilidade de manganês no solo.

Em outro estudo realizados com amostras de solos coletados em 20 locais do estado do Paraná coletadas da camada de 0–20 cm de profundidade incluindo as principais classes de solo (LATOSSOLO VERMELHO; LATOSSOLO BRUNO; NITOSSOLO VERMELHO; ARGISSOLO VERMELHO; CAMBISSOLO; NEOSSOLO e ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO) com teores de argila entre $15\text{--}85$ dag kg^{-1} de argila, DALPISOL et al. (2017) verificaram que a incubação das amostras com doses equivalente a: 0, 10, 20, 40 e 80 Mg por hectare de lodo de esgoto alcalinizado reduziu a disponibilidade em 15 solos, aumentou em duas amostras e não influenciou em três amostras. Os autores sugeriram que com o aumento do pH do solo proporcionado pela aplicação do lodo alcalino, o Mn^{2+} formado é convertido a óxido mangânico ou é fortemente ligado à matéria orgânica do solo.

Resultados semelhantes foram obtidos por MAGRI et al. (2020), os quais verificaram que o aumento do pH do solo proporcionado pela aplicação de corretivos CaCO_3 e MgO resultou em menores concentrações de manganês nas folhas da erva-mate. Além disso, os autores destacaram que alterar o pH do solo é a forma mais eficiente de reduzir a concentração de Mn nas folhas de erva-mate e conseqüentemente reduzir a concentração de manganês na matéria-prima utilizada na preparação de infusão (MAGRI et al., 2020).

TABELA 4. Alterações dos teores de Mn-disp dos solos com doses de CaCO₃ em função de tempo de armazenamento das amostras TFSA no laboratório (PAVAN; MIYAZAWA, 1984).

Solo	Dose, % H+Al	pH	úmido	Mn-dispo, mg kg ⁻¹			
				1 mês	2 meses	3 meses	4 meses
LVd	0,0	4,0	2,8	12,0	12,8	13,3	15,0
	50	5,0	0,7	2,8	2,8	3,0	3,6
	100	5,9	0,4	1,2	1,2	1,9	2,0
PVA	0,0	4,3	3,8	15,6	17,6	23,2	25,0
	50	5,2	1,2	9,0	9,6	13,5	18,8
	100	6,4	0,7	3,7	6,4	8,0	10,4
LVdf	0,0	5,0	2,7	45,6	68,0	92,0	114,0
	50	5,4	0,5	22,3	40,0	59,0	79,0
	100	6,0	0,4	14,1	24,0	35,0	39,8
NVdf	0,0	5,0	1,3	39,0	54,0	75,0	100,0
	50	5,5	0,4	11,4	24,2	38,0	50,2
	100	6,1	0,2	4,5	6,0	9,8	12,0

LVdf: LATOSSOLO VERMELHO Distroférico; PVA: ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO; NVdf: NITOSSOLO VERMELHO Distroférico. As classes de solo foram atualizadas conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SANTOS et al., 2018).

Fonte: “Adaptado de PAVAN; MIYAZAWA, 1984”

Os teores de Mn-disp de todos os solos diminuíram com o aumento das doses de CaCO₃ tanto em solo úmido e TFSA, nos solos úmidos sem CaCO₃, variaram entre 1,3 a 3,8 mg kg⁻¹ e na dose de CaCO₃, equivalente a 100% de H+Al, foram 0,2 a 0,7 mg kg⁻¹ (tabela 5). A reação da diminuição do Mn-disp pela adição de CaCO₃ foi a precipitação do Mn com o aumento de pH: $Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2$ e pelo aumento das estabilidades dos complexos Mn-húmicos.

Os valores de Mn-disp de todos os solos TFSA aumentaram com o tempo de armazenamento, menor alteração foi no LEd (tratamento controle, de 12,0 para 15,0 mg kg⁻¹) e maior foi no LRd (sem CaCO₃ de 45,6 para 114,0 mg kg⁻¹). Os aumentos de Mn-

disp dos solos, sem CaCO_3 , com 4 meses de armazenamento em relação aos solos úmidos, o aumento foi de 5,4 a 76,9 vezes (Tabela 4).

Os teores de Mn-disp de todos os solos diminuem com o aumento das doses de CaCO_3 , mas todos tratamentos aumentam valores de Mn-disp com o aumento de tempo de armazenamento. Os teores de Mn-disp de todos solos aumentam com a secagem (TFSA) e tempo de armazenamento das amostras, independente de pH, podendo alcançar valores superiores a 150 vezes ($\text{TFSA}_{(4 \text{ mês})}$ /solo úmido).

Pelos dados apresentados pela Figura 4, observa-se que pH do solo e tempo de armazenamento das amostras de solo afetam a disponibilidade de manganês no solo. Nos pH do solo igual a 4,6 e 5,3, a disponibilidade de manganês trocável no solo aumentou linearmente com o tempo de armazenamento da amostra. Por outro lado, como ressaltado anteriormente, no pH = 7,2 ou valores próximos a neutralidade a disponibilidade de manganês não foi alterada pelo tempo de armazenamento da amostra.

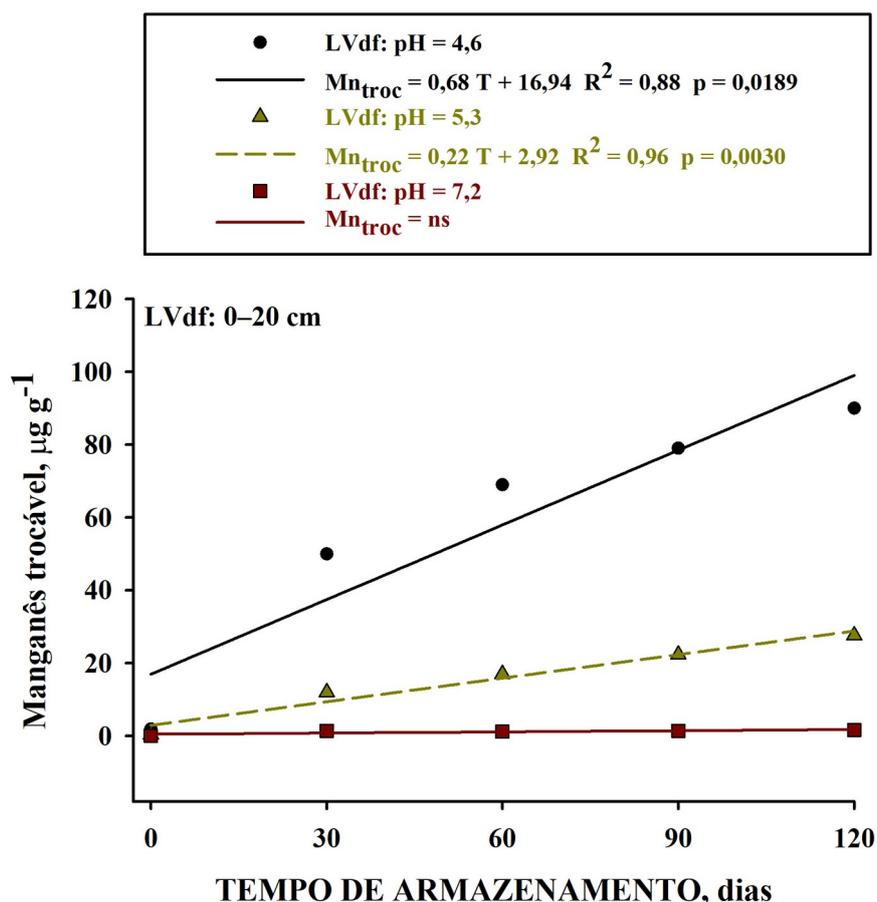


FIGURA 8. Disponibilidade de manganês em amostras de um LATOSSOLO VERMELHO Distroférico em diferentes pH, armazenadas em 0, 30, 60, 90 e 120 dias.

4) Incubação de solo esterilizado com diferentes condições na Mn-disp

Neste experimento foi avaliada a incubação do solo autoclavado com adição de Mn^{2+} na dinâmica na Mn-disp. A amostra de um LATOSSOLO VERMELHO Distroférico (LVdf), foi coletada 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 cmol kg⁻¹ e Al 1,62 cmol kg⁻¹.

Os tratamentos dos solos foram adição de 500 mg/kg de Mn ($MnSO_4$) com: umidade natural; autoclavado seco; autoclavado + água esterilizada; e autoclavado + solução de solo da mata, incubados durante 6 meses com umidade capacidade de campo. O Mn-disp foi determinado aos: 0 (imediate), 1, 2, 4 e 6 meses.

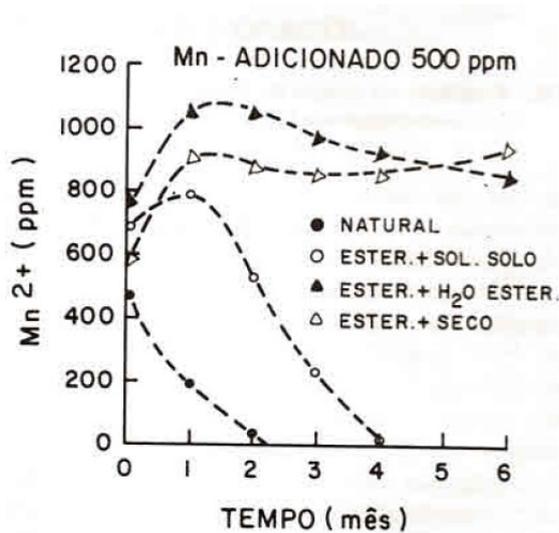


Figura 9. Teor de Mn-disp de solos secados com diferentes temperaturas e incubado (Miyazawa et al. 1993b).

O teor de Mn-disp do solo natural (solo úmido e sem esterilização) pela adição de 500 mg kg⁻¹ de Mn no tempo 0 mês, foi 405 mg kg⁻¹, após um mês de incubação reduziu para 200 mg/kg e aos 2 meses, estava 5 mg kg⁻¹. E no solo autoclavado + solo da mata + 500 mg de Mn, ao um mês de incubação, atingiu valor máximo de Mn-disp, 800 mg/kg. Após neste período, apresentou uma queda acentuada e aos 4 meses, atingiu valor de 4 mg kg⁻¹ que foram teores normais dos solos naturais, entre 2 a 6 mg kg⁻¹ de Mn-disp (figura 3).

O teor de Mn-disp do solo seco ao 0 mês (imediate) era 590 mg kg⁻¹, ao 1 mês aumentou para 880 mg kg⁻¹ e permaneceu até final do experimento, 6 meses, com

pequenas oscilações. No tratamento com adição de água esterilizada, 0 mês foi 780 mg kg⁻¹, ao 1 mês aumentou para 1050 mg kg⁻¹ e diminuições gradativas até 6 meses (830 mg kg⁻¹). Os aumentos observados nestes dois tratamentos no 1 mês, sugere pela liberação de Mn adsorvidos nas argilas durante aquecimento do solo (MIYAZAWA, et al. 1993).

Comparando os resultados de três tratamentos de solos acima: a) autoclavado + água esterilizada, b) autoclavado + solução de solo da mata e c) solo natural. Os maiores valores de Mn-disp atingidos foram seguintes ordens: 405 mg kg⁻¹ no início (0 mês); 800 mg kg⁻¹ ao um mês e 1050 mg/kg ao um mês, respectivamente. Mas, após dois meses de incubação do solo natural, o teor de Mn-disp atingiu valor do solo natural (2 a 6 mg kg⁻¹), o solo autoclavado + solução da mata foram necessários quatro meses de incubação. No entanto, solo autoclavado + água esterilizado permaneceu até final do experimento com alto valor (6 meses).

Estes resultados mostram alta capacidade de microrganismos na imobilização de Mn disponível do solo, > 1.000 mg kg⁻¹ de Mn²⁺, e reduzir até concentração adequado para plantas. Se não houver atividade microbiana no solo, mantem esta quantidade de Mn livre no solo, impedindo desenvolvimento de qualquer planta no solo (autoclavado com água esterilizada).

III) PESQUISA DE MECANISMO DA DINÂMICA DA DISPONIBILIDADE DE Mn DO SOLO AERADO.

1) Tratamento de solos com biocidas no Mn-disp

Foram coletadas amostras de Latossolo Roxo distrófico, LRd e Latossolo Roxo álico, LRa, na camada de 0 a 20cm, secadas na sombra, passadas peneira de 2,0 mm e homogeneizadas. Os 50 g de amostras de solos foram transferidos em frascos de 200 mL, mantidas com umidade capacidade de campo e submetidos seguintes tratamentos de biocidas: adição de 20 mL de: a) clorofórmio, CHCl₃; b) tetracloreto de C, CCl₄; c) hexano; d) Hg - HgCl₂ 10 mg/L; e) sulfato de estreptomicina 1,0%; f) controle. Os frascos foram tampados e fechados folha de alumínio durante 5 dias. Os reagentes dos tratamentos foram evaporados em temperatura ambiente com circulação de ar, até ausência de odores e foram determinados Mn-disp dos solos tratados. Nos restantes dos solos de frascos foram incubados durante 22 dias com umidade capacidade de campo e determinados Mn-disp.

Tabela 5- Solos tratados com biocidas sobre Mn-disp (Miyazawa et al., 2000).

Solo	Tratam.	Controle	CHCl ₃	CCl ₄	Hexano	HgCl ₂	Estrep.
		Mn, mg kg ⁻¹					
LVa	Após ^a	1,8	216,0	217,0	149,0	19,5	28,4
	Incuba. ^b	4,2	13,9	12,9	3,7	5,4	5,4
LVdf	Após ^a	4,7	130,0	118,0	84,0	19,1	9,6
	Incuba. ^b	4,1	21,0	10,2	9,3	20,2	5,1

a) Logo após evaporação de reagentes; b) após 22 dias de incubação

O teor de Mn-disp do controle (sem biocidas) LRa, foi 1,8 mg kg⁻¹ e os tratamentos com CHCl₃ e CCl₄ causaram aumento acentuada de Mn-disp, foram superiores a 200 mg kg⁻¹. Este aumento, sugere que os compostos antissépticos inibiram atividades microbianas e solubilizaram exsudatos orgânicos que complexam Mn²⁺. Mas adições de HgCl₂ e estreptomicina causaram apenas ligeiros aumentos de Mn-disp, 19,5 e 28,4 mg kg⁻¹, respectivamente. O menor aumento no Mn-disp foram atribuídos pelas adsorções dos biocidas nas cargas de trocas dos solos (MIYAZAWA et al., 2000).

Os resultados de Mn-disp do LRd foram menores do que LRa mas ambos solos apresentando comportamento semelhantes.

Os solos incubados durante 22 dias, após evaporações de antissépticos, os teores de Mn-disp retornaram valores próximos do controle, pelas reativações dos microrganismos e imobilizaram Mn-disp dos solos.

2) Temperatura de secagem das amostras de solo e incineração de solos na Mn-disp

Estudos prévios realizados por MIYAZAWA et al. (1996) demonstraram que o aumento das temperaturas de secagem das amostras (25, 60, 80, 100 e 120 °C) aumentaram exponencialmente o Mn-extraível pelo acetato de amônio (NH₄OAc). Assim sendo, estudos complementares foram conduzidos com o objetivo de avaliar outras temperaturas de secagem das amostras de solo (220, 400, 600 e 800 °C) e também o Mn-solúvel em EDTA, 0,1 M (Tabela 6). De maneira geral, os resultados permitiram observar que o aumento da temperatura de 25 °C para 105 °C proporcionou aumentos nos teores de Mn-extraível nos quatro solos avaliados (Tabela 6).

A solução de NH_4OAc 1,0 M é um sal neutro, por isso 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. Por outro lado, o EDTA 0,1 M forma complexos estáveis com os metais polivalentes (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) dos solos. Este complexante extrai formas de Mn^{2+} livre e MnL (L = húmico, fúlvico, citrato, oxalato) (MIYAZAWA, et al. 1993a).

TABELA 6. Teores de Mn-extraível (Mn-extr), mg kg^{-1} , em NH_4OAc 1,0 M, pH 7,0 e Mn-solúvel em EDTA, 0,1 M em diferentes temperaturas de secagem das amostras.

Local	Mn-extraível, NH_4OAc 1,0 M, pH 7,0						
	25 °C	60 °C	105 °C	220 °C	400 °C	600 °C	800 °C
Londrina	2,5	43,1	131,5	73,5	14,3	24,5	26,4
Irati	6,0	49,8	296,0	267,0	41,5	22,2	8,6
P. Gros.	2,4	24,0	56,8	25,3	9,5	15,8	19,7
Guarapu.	4,3	32,5	112,5	53,0	8,4	12,5	16,1

Local	Mn solúvel em EDTA 0,1 M						
	25 °C	60 °C	105 °C	220 °C	400 °C	600 °C	800 °C
Londrina	315	301	328	281	262	85	50
Irati	426	417	447	359	415	162	56
P. Gros.	123	121	115	98	85	42	33
Guarapu.	107	101	104	55	46	42	31

Londrina (LATOSSOLO VERMELHO Distroférico), Irati (CAMBISSOLO HÁPLICO Distrófico), Ponta Grossa (LATOSSOLO VERMELHO) e Guarapuava (LATOSSOLO BRUNO)

A solução de NH_4OAc 1,0 M é um sal neutro, por isso extrai apenas íons livres e fracamente adsorvidos por força de van der Waals nas superfícies das partículas das argilas, por isso extrai formas de Mn prontamente absorvíveis pelas plantas. Por outro lado, o EDTA 0,1 M forma complexos estáveis com os metais polivalentes (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) dos solos. Este complexante extrai formas de Mn^{2+} livre e MnL (L = húmico, fúlvico, citrato, oxalato) (MIYAZAWA, et al. 1993).

Foram coletadas quatro amostras de solos agrícolas do Paraná na profundidade de 0 a 20 cm, secadas na sombra e passadas peneira de 2,0 mm, foram seguintes locais: Londrina (LATOSSOLO VERMELHO Distroférico), Irati (CAMBISSOLO HÁPLICO

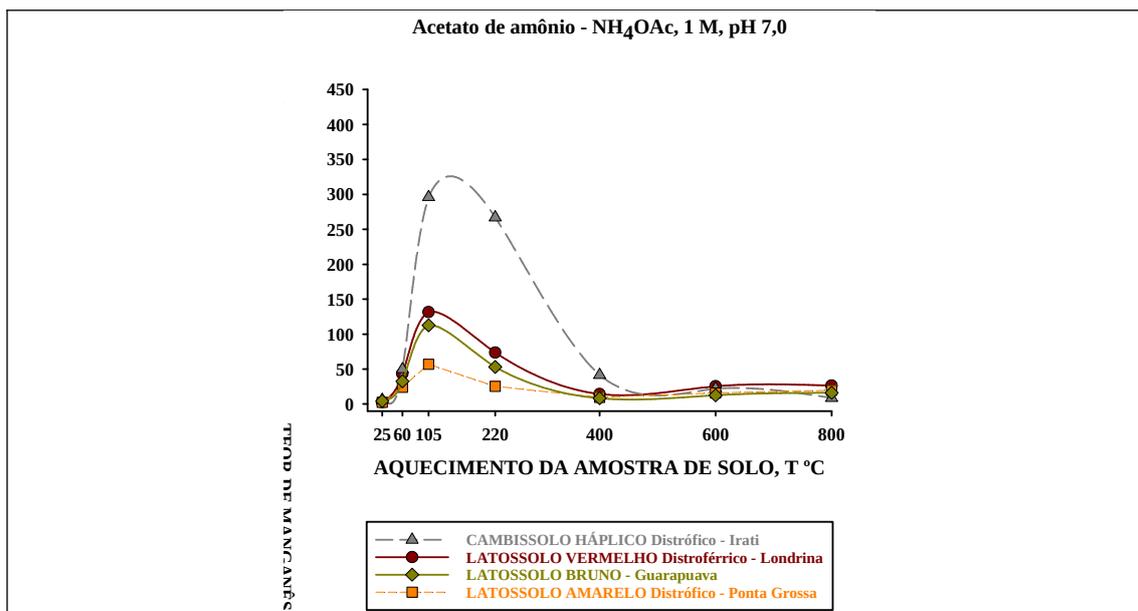
Distrófico), Ponta Grossa (LATOSSOLO VERMELHO) e Guarapuava (LATOSSOLO BRUNO), os teores de Mn totais foram: 915, 1305, 204 e 230 mg kg⁻¹, respectivamente.

Os solos foram secos em estufa com temperaturas de: 25 °C; 60 °C e 105 °C; e incinerados em mufla durante uma hora nas temperaturas de: 220 °C; 400 °C; 600 °C; e 800 °C, determinado Mn-disp e os pesos foram corrigidos em solo seco a 60 °C.

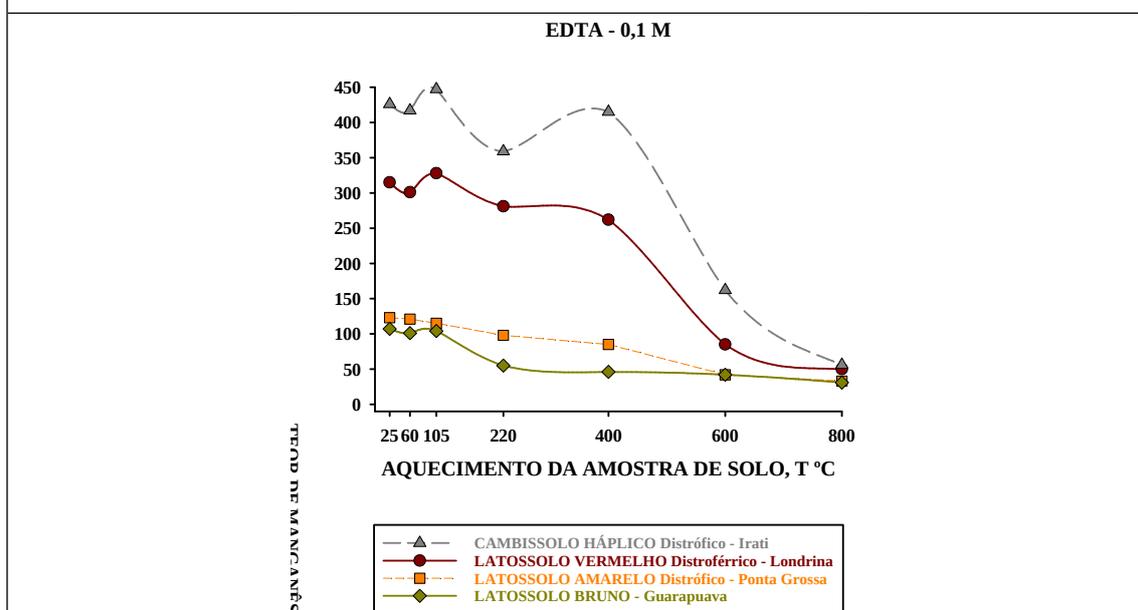
O Mn²⁺ foi extraído com três sucessivas extrações com solução EDTA 0,1 M. O procedimento da extração foi: 1,0 g de solo + 20 mL de EDTA 0,1M em tubo Falcon de 50 mL, agitado uma hora a 150 rpm, centrifugado 15 min a 3.000 rpm. O sobrenadante foi transferido para frasco de 200 mL e juntados os três extratos, homogeneizados e determinado o Mn por EAA. E o menor aumento foi de Ponta Grossa, de 4 mg kg⁻¹ para 74 mg kg⁻¹ e o maior aumento foi de Londrina, de 3 mg kg⁻¹ para 132 mg kg⁻¹. Porém, temperatura superior a 105 °C diminuíram gradativamente até 800 °C em todos solos, maior variação foi de Irati, 99 mg kg⁻¹ para 3 mg kg⁻¹ e menor variação foi de Londrina, de 74 mg kg⁻¹ para 26 mg kg⁻¹ (figura 8).

Os teores de Mn-EDTA dos solos secos de 25 °C a 105 °C não apresentaram aumentos com o aumento de temperatura como observados no Mn-extr. O menor valor foi de Guarapuava, média de 104 mg kg⁻¹ e maior valor médio foi de Irati, 507 mg kg⁻¹. Em todos os solos avaliados, os teores de Mn extraível diminuíram com a aumento de temperatura de incineração, de 220 °C até 800 °C, os menores valores foram para o LATOSSOLO BRUNO de Guarapuava, 55 mg kg⁻¹ e 31 mg kg⁻¹, respectivamente, e os maiores valores foram de Irati, 359 mg kg⁻¹ e 56 mg kg⁻¹, respectivamente.

Comparando os teores de Mn extraídos com NH₄OAc 1,0 M e EDTA 0,1M em função de aquecimento dos solos, observaram se aumentos nos valores de Mn-extr nas temperaturas entre 25 °C e 105 °C. No solo de Londrina aumento foi de 3 mg kg⁻¹ para 132 mg kg⁻¹, respectivamente, aumento de 44 vezes, e a menor diferença foi de Guarapuava, 16 para 113 mg kg⁻¹, respectivamente, aumento de 7 vezes. E para temperaturas superiores a 220 °C, as quantidades de Mn-extr diminuíram até 800 °C em todos solos, exceto de Londrina, apresentou menor valor em 400 °C e ligeiro aumento para 800 °C. 14 mg kg⁻¹ para 26 mg kg⁻¹, respectivamente (figura 8).



(A)



(B)

FIGURA 8. Teores de Mn-disp em acetato de amônio (A) e Mn extraível com EDTA 0,1 (B) dos solos aquecidos até 800 °C.

Os teores de Mn-extr de todos solos aumentaram com o aumento de temperatura de 25 °C até 105 °C, mas os teores de Mn-EDTA não foram alterados nestas temperaturas. Isso indicam que teores totais de Mn²⁺ extraível dos solos com EDTA 0,1 M não alteram com o aquecimento, mostrando que não houve oxidação de Mn²⁺ para MnO₂. Porém, somente as formas trocáveis de Mn²⁺-extr (NH₄OAc 1,0 M) adsorvidos por força de van der Waals e complexos orgânicos de baixas estabilidades, que aumentaram com a secagem dos solos.

Entretanto, os valores de Mn-extr e Mn-EDTA de todos solos diminuíram com o aumento de temperaturas de 220 °C até 800 °C. Como o EDTA é um complexante que formam compostos de altas estabilidades com os metais polivalentes 2+ e 3+ de todos cátions presentes nos solos Fe³⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ em estados: livres, adsorvidos e complexos orgânicos foram extraídos. Portanto, mostram que nas regiões de temperaturas de 25 a 105 °C, não houve diminuição nos teores de Mn²⁺, valor médio de Londrina foi 321 mg kg⁻¹ e de Guarapuava foi 104 mg/kg. Porém a diminuição de Mn-EDTA para temperaturas entre 220 °C a 800 °C, sugere que houve oxidação de Mn²⁺ formando MnO₂ insolúvel em todos solos avaliados. O estado de oxidação Mn²⁺ apresenta menor energia livre de Gibbs (MACKAY e MACKAY, 1974) do que Mn⁴⁺, portanto do estado Mn²⁺ para estado Mn⁴⁺, requer fornecimento de energia (aquecimento).

Comparando os valores de Mn-extr dos quatro solos foram semelhantes, mas os valores de Mn-EDTA apresentaram valores muito maiores nos solos de Irati (526 mg kg⁻¹) e de Londrina (335 mg kg⁻¹) que solos de Ponta Grossa (123 mg kg⁻¹) e de Guarapuava (107 mg kg⁻¹). Como solução de EDTA extrai somente Mn²⁺, provavelmente nestes dois últimos solos, probabilidade de causar toxicidade de Mn²⁺ são baixas, independente de manejo de solo. Por outro lado, nos solos de Irati e de Londrina, as diferenças entre Mn-extr e Mn-EDTA foram grandes, portanto se manejos de solos forem inadequado, por exemplo: baixa cobertura vegetal, preparo convencional, acidez elevada e outros, há probabilidade de causar toxicidade de Mn é alta.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo desta revisão foi compreender o mecanismo da dinâmica da disponibilização de Mn dos solos agrícolas aerado de clima tropical e subtropical. Sabe-se que a disponibilidade dos cátions metálicos tais como K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ sofrem pouca alteração ambiental em solos aerados em função de umidade, temperatura, aeração e radiação solar, exceto Mn²⁺. Os teores normais de Mn²⁺ disponíveis nos solos estão entre 1,0 a 10,0 mg kg⁻¹. Porém, a concentração pode aumentar em até mais de 50 vezes em algumas situações como: a) antes ou após chuva de um solo que passou por um longo período de veranico; b) permanência ou remoção

de resíduos vegetais da superfície do solo; c) diferentes camadas de solos durante veranico.

As reações químicas conhecidas que alteram a solubilidade de Mn no solo são:

a) redução de MnO_2 em solos inundados por microrganismos (anaeróbico):



b) hidrólise de $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn(OH)}_2$ (diminuição da solubilidade pela formação de precipitado).

Entretanto, a dinâmica da disponibilidade de Mn^{2+} em solos aerados não se explicam por estas duas reações, pois a reversibilidade destas reações ocorre somente por alterações associadas ao meio onde, na primeira reação ocorre mudança de meio anaeróbico para aeróbico e, na segunda, pela acidificação do solo.

Os teores de Mn disponíveis nos solos agrícolas de clima tropical e subtropical em níveis adequados para o desenvolvimento de plantas são mantidos pela cobertura vegetal, que atenua a incidência de radiação solar e aquecimento do solo, mantendo a umidade do mesmo. Mas, quando se remove a cobertura vegetal, a incidência direta de raios solares aquece a superfície do solo (período de veranico) até temperaturas superiores a 70 °C, acelerando a evaporação de água que ocasiona o aumento de Mn até níveis tóxicos para as plantas (> 100 mg kg⁻¹). Uma das razões do sucesso do plantio direto no Brasil é a manutenção de tecidos vegetais (resíduos de pós-colheita e plantas de coberturas) na superfície do solo, diminuição da oscilação de temperatura e manutenção da umidade, que minimizam o aumento de Mn em nível tóxico para as plantas.

Quando se analisa a variação de temperatura e de umidade, resultados semelhantes também são observados nas amostras de solo em laboratório. Nos solos úmidos armazenados entre -10 °C a 25 °C, os valores de Mn disponíveis permanecem inalterados por mais de um ano. E, nos solos secos de 30 °C a 120 °C, os teores de Mn disponíveis aumentam quase que linearmente com o aumento da temperatura. O solo seco a 25 °C, o aumento do teor de Mn com o tempo de armazenamento é lento, mas os solos autoclavados e secos a 120 °C alcançam rapidamente valores máximos (>700 mg kg⁻¹). Além disso, um estudo realizado com solo autoclavado, avaliou-se as seguintes condições: a) mantido a seco; b) incubação com água esterilizada; c) incubação com solução de solo natural; e d) solo natural, demonstrou que, após três meses, os valores de Mn disponíveis foram, respectivamente, a) inalterado (700 mg kg⁻¹); b) ligeiro

aumento (750 mg kg^{-1}); c) retorno ao valor do solo natural (5 mg kg^{-1}); e d) manutenção do valor original de 4 mg kg^{-1} .

Portanto, a dinâmica de aumento/diminuição de Mn disponível nos solos não se explica pela reação de redução de MnO_2 para Mn^{2+} por microrganismos em meio aeróbico e nem pela oxidação de Mn^{2+} por O_2 atmosférico formando MnO_2 .

Baseado na energia livre de Gibbs, ΔE , o Mn^{2+} apresenta menor energia do que Mn^{4+} , ou seja o estado Mn^{2+} é mais estável do que Mn^{4+} . A reação de oxidação de Mn^{2+} para Mn^{4+} requer fornecimento de energia (aquecimento), e é uma reação não espontânea. Por outro lado, a redução de MnO_2 para Mn^{2+} é uma reação espontânea, que libera energia para o meio, e os microrganismos anaeróbicos utilizam esta energia liberada na reação de redução de MnO_2 .

Para se confirmar esta hipótese da oxidação de Mn^{2+} , as amostras de solo foram aquecidas com diferentes temperaturas variando de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, onde o Mn foi extraído com soluções de NH_4OAc $1,0 \text{ M}$ e EDTA $0,1 \text{ M}$. A solução de NH_4OAc $1,0 \text{ M}$ extrai somente Mn^{2+} livre e adsorvido por força de Van der Waals na superfície da argila, e a solução de EDTA $0,1 \text{ M}$ extrai quase todas as formas de Mn^{2+} , tais como complexos orgânicos, amorfos e alguns sais insolúveis, e não causam oxidação nem redução de Mn. Os resultados demonstraram que o teor de Mn extraído com NH_4OAc $1,0 \text{ M}$ (Mn disponível) aumentou com o aquecimento de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, e nas temperaturas superiores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ houve diminuição gradativa até $800 \text{ }^\circ\text{C}$. E, os teores de Mn-EDTA permaneceram altos em todas temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, porém, temperaturas superiores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram diminuição gradativa até $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Estes resultados demonstraram que, na região onde os valores de Mn-EDTA permaneceram altos e inalterados, indicam que não houve oxidação de Mn^{2+} para MnO_2 . Porém, na região da diminuição de Mn-EDTA houve oxidação de Mn^{2+} . Assim, estes resultados estão de acordo com a teoria de energia livre de Gibbs, onde a oxidação de Mn^{2+} para MnO_2 requer fornecimento de energia. O fornecimento de energia para solos de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ causou aumento de Mn disponível extraído com NH_4OAc $1,0 \text{ M}$. Porém, os valores de Mn extraídos com EDTA $0,1 \text{ M}$ nesta faixa de temperatura não foram alterados. Isto indica que o aquecimento de solos de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, não apresentaram mudança no estado de oxidação de Mn^{2+} . Portanto, o aumento de Mn extraído com NH_4OAc $1,0 \text{ M}$ ocorreu provavelmente pela desestabilização de Mn-floculo orgânico com o aquecimento, e as diminuições nos valores de Mn- NH_4OAc e

Mn-EDTA nos dois extratos nas regiões de temperaturas superiores de 400 °C a 800 °C, ocorreram pela oxidação de Mn^{2+} para MnO_2 .

Então, baseados nestes resultados, foi proposto um possível mecanismo da dinâmica da solubilidade de Mn dos solos aerados de clima tropical, onde o aumento de Mn disponível dos solos até nível tóxico para as plantas seria causado pela desestabilização de Mn-floculo orgânicos por aquecimento, e a diminuição de Mn-disponível dos solos aerados umedecidos pela água da chuva ocorreria pela formação de flóculo de Mn^{2+} com exsudatos de microrganismos.

Além disso, estes resultados permitem fazer algumas sugestões quanto à aplicabilidade agrícola em relação ao Mn disponível no solo tropical e subtropical:

1) **Manejo de solos aerados tropicais para manter nível adequado de Mn disponível para as plantas:** recomenda-se manter solos cobertos de vegetações e cobertura morta, umidade adequada (capacidade de campo) bem como o teor de matéria orgânica; evitar aquecimento superior a 35 °C; evitar incidência direta de radiação solar; evitar uso de substâncias tóxicas para microrganismos. Ou seja, para se manter um nível adequado de Mn-disponível nos solos tropicais é necessário manter o ambiente do solo adequado para os microrganismos, onde é necessário evitar alguns manejos inadequados de solo, como por exemplo aquecimento, secagem, radiação solar, raios UV e γ (raio gama), produtos tóxicos (antibióticos, brometo de metila, clorofórmio).

2) **Estudo da absorção de Mn do solo pelas plantas:** as amostras de solos e de plantas devem ser coletadas concomitantemente no mesmo local. As amostras devem ser coletadas da camada úmida de solo, onde há presença de raízes ativas e também deve-se coletar folhas de plantas maduras mais nova. As amostras de solo devem ser analisadas úmidas (corrigir umidade do solo para TFSA) e as folhas poderão ser secadas em estufa a 60 °C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; OLIVEIRA, E. L. de. Effect of organic matter on manganese solubility. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Curitiba, v. 45, p. 17–20, March, 2002.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Método de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. *Boletim Técnico*, 106. Instituto Agronômico, 2009, 77 p.
- DALPISOL, M.; SERRAT, B. M.; MOTTA, A. C. V., POGGERE, G. C., BITTENCOURT, S.; BARBOSA, J. Z. Zinc, copper and manganese availability in soils treated with alkaline sewage sludge from Paraná state (Brazil). *Ciência E Agrotecnologia*, 41(1),2017, p. 81–93. <https://doi.org/10.1590/1413-70542017411036916>
- DECHEN, A.R.; NACHTIGALL, G.R. Micronutrientes. In: FERNANDES, M.S. (Ed.) ESCOSTEGUY, P.A.V.; KLEIN, V.A.; CERINI, J.B.; MACHADO, M.E. Toxidez de manganês em soja. *Revista Plantio Direto*. Set/out, 28-37, 2006.
- FIORIN, J.E. Enrugamento de folhas na cultura da soja; Toxidez de manganês induzida pela compactação do solo. *Boletim Técnico, CCCL*. 68, 01-02,2019.
- FRANCHINI, J. C.; HOFFMANN-CAMPO, C. B.; TORRES, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Organic composition of green manure during growth and its effect on cation mobilization in an acid Oxisol. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 34, n.13 e 14, p. 2045–2058, 2003.
- FUJIMOTO, C.K.; SHERMAN, G.D. The effect of drying, heating, and wetting of the level of exchangeable manganese in hawaiian soils. *Soil Science Society Proceedings*, 107-112, 1945.
- JURKEVICZ, S. S.; MIYAZAWA, M; CEZAR, F. A. Jr. Bioavailability of manganese in two acid latosols (oxisols) under different rate covers. 20th World Congress of Soil Science. Jeju. Korea. 2014.

- MAGRI, E.; GUGELMIN, K.; GRABARSKI, A. P.; BARBOSA, J. Z.; AULER, A. C.; WENDLING, I.; PRIOR, S. A.; VALDUGA, A. T.; MOTTA, A. C. V. Manganese hyperaccumulation capacity of *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. and occurrence of interveinal chlorosis induced by transient toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 203, 2020.
- MAKINO, T.; HASES.; SAKURAI, Y.; OHNO, S.; UTAGAWA, H.; MAEJIMA, Y.; MOMOHARA, K. Influence of soil-drying under field conditions on exchangeable manganese, cobalto, and copper contentes. *Sci. Plant Nutr.*, 46:581-590, 2000.
- [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.
- MARTINS, I. Manganês. In: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A. A. M. Metais: gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu,. Cap. 3. p 67–98, 2003.
- MIYAZAWA, M.; ARAUJO-JUNIOR, C. F. Química da matéria orgânica em solos ácidos. In: REUNIÃO PARANAENSE DE CIÊNCIA DO SOLO, 3., 2013, Londrina. Anais...Londrina: NEPAR, 2013. Resumos da III Reunião Paranaense de Ciência do Solo: sistemas conservacionistas de produção e sua interação com a Ciência do Solo. 3. ed. Londrina: Instituto Agronômico do Paraná - Iapar, 2013. Cap. 20. p. 511–517.
- MIYAZAWA, M.; Andrade, E.; Pavan, M.A.; Oliveira, E.L. Efeito de biocidas na solubilidade de Mn do solo. 23ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, v.3. AB-06.
- MIYAZAWA, M.; OLIVEIRA, E. L; MACHADO, P. L. O.; PAVAN, M. A.; YAMASHITA, M. Manganese dynamic in acid soil and uptake by maize seedings. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*. New York, v. 27, n. 9 e 10, p. 2349–2359, 1996.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 17, p. 411–416, 1993a.

- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MARTIN NETO, L. Provável mecanismo de liberação do manganês no solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 28, n. 6, p. 725–731, jun. 1993b.
- NOGUEIRA, M. A.; CARDOSO, E. J. B. N. Interações microbianas na disponibilidade e absorção de manganês por soja. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 37, n. 11, p. 1605–1612, nov. 2002.
- Nutrição mineral de plantas. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. cap. 13, p. 328–352. 200.
- PAVAN M. A.; BINGHAM, F. T. Toxidez de metais em plantas. I. Caracterização de toxidez de manganês em cafeeiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 16, n. 6, p. 815–821, nov./dez. 1981.
- 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.
- ROSOLEM, C.A.; BESSA, M. A.; AMARAL, P. G.; PEREIRA H. F. M. Manganês no solo, sua avaliação e toxidez de manganês em soja. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 27, n. 2, p. 277–285, mar./abr. 1992.
- SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAUJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*, 5 ed. rev. ampl. Brasília: Embrapa, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/36491462/sistema-brasileiro-de-classificacao-de-solos-ganha-versao-eletronica-gratuita>.
- STENDAHL, J., BERG, B.; LINDAHL, B. D. Manganese availability is negatively associated with carbon storage in northern coniferous forest humus layers. *Sci Rep* 7, 15487 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15801-y>
- SUDA, A; MAKINO, T; MAEJIMA, Y; AKAHANE, I; HIGASHI, T. Effects of sterilization on the chemical forms of heavy metals in soils, *Soil Science and Plant Nutrition*, 55:5, 623-626. 2009.
- TANAKA, S; WADA, K; IWASAKI, K; SAKURAI, K; HORIE, M; ITO, K. Effect of

soil disinfestation treatments on soil physicochemical properties and .microbes. J. Soil Sci. Plant Nutr., 72, 554–557. 2001