

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

ANDREI RODRIGUEZ ZARDIN

Atributos químicos e mineralógicos de solos derivados de arenito, basalto e
disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni.

Maringá
2018

ANDREI RODRIGUEZ ZARDIN

Atributos químicos e mineralógicos de solos derivados de arenito, basalto e
disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni.

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Agronomia do
Departamento de Agronomia, Centro de
Ciências Agrárias da Universidade Estadual de
Maringá, como requisito parcial para obtenção
do título de Doutor em Agronomia

Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos
Saraiva da Costa

Maringá

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Z36a Zardin, Andrei Rodriguez
Atributos químicos e mineralógicos de solos derivados de arenito, basalto e disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni / Andrei Rodriguez Zardin. - Maringá, 2018.
112 [1] f. : il., tabs.

Orientador (a): Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2018.

1. Solos e nutrição de plantas. 2. Fertilidade do solo. 3. Química do solo. 4. Relação da acidez e micronutrientes. 5. Calagem superficial. 6. Mensagem. 7. Extratores. I. Costa, Antonio Carlos Saraiva da, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

CDD 21.ed. 631.4

MAR-2019-09/1094

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANDREI RODRIGUEZ ZARDIN

Atributos químicos e mineralógicos de solos derivados de arenito, basalto e disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Agronomia pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa
Universidade Estadual de Maringá (Presidente)

Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Ivan Granemann de Souza Junior
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dra. Anny Rosi Manningel
Centro Universitário UniCesumar

Prof. Dra. Flavia Carvalho Silva
Centro Universitário Uningá

Aprovada em: abril de 2018.

Local: Bloco J45, campus da Universidade Estadual de Maringá.

DEDICATÓRIA

À Alice

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo quanto existe.

Aos meus pais, pela vida.

Ao professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa, pela oportunidade do curso, pela orientação e pelo esforço.

À minha esposa Aline Mayra, pelo apoio incondicional em todos os momentos.

Ao Dr. Ivan Granemann de Souza Junior, pelo apoio, por toda contribuição no trabalho e no dia-a-dia em preparo de amostras e em análises.

A todos os professores e funcionários da Pós-Graduação em Agronomia da UEM que foram imprescindíveis para o desenvolvimento dos trabalhos do curso.

Aos professores Dr. Marcelo Augusto Batista e ao Dr. Tadeu Takeyoshi Inoue pelo apoio e sugestões.

Ao MSc. Marcos Renan Besen e ao Dr. Marcelo Augusto Batista, pela cessão da área experimental, bem como à Cooperativa Agroindustrial de Campo Mourão – COAMO.

Aos colegas do Laboratório de Química e Mineralogia do Solo: Rodolfo, Patricia, Leila, Neuzilene, Alini, Camila, Frederico, Vinicius, Felipe, Guilherme e Rodrigo.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

E a toda e qualquer pessoa que contribuiu de alguma forma a este trabalho.

EPÍGRAFE

Pneumotórax

Febre, hemoptise, dispneia e suores noturnos.
A vida inteira que podia ter sido e que não foi.
Tosse, tosse, tosse.

Mandou chamar o médico:

— Diga trinta e três.
— Trinta e três... trinta e três... trinta e três...
— Respire.

.....
— O senhor tem uma escavação no pulmão
esquerdo e o pulmão direito infiltrado.
— Então, doutor, não é possível tentar o
pneumotórax?
— Não. A única coisa a fazer é tocar um tango
argentino.

Manuel Bandeira

RESUMO GERAL

A relação dos metais micronutrientes com o pH não é sempre observada no solo como em soluções nutritivas, e em sistema de plantio direto a calagem superficial ressalta a importância de se compreender essa relação. Assim, o objetivo geral deste trabalho foi investigar a relação entre pH e disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni em vários níveis de pH em solos de materiais de origem diferentes e em solo cultivado. Foram feitos dois estudos, um a partir de amostras coletadas de duas toposequências de solos derivadas do Arenito Caiuá e do basalto da Formação São Bento ambas coletadas em Maringá e outro com amostras de LVdf sob sistema de plantio direto. No primeiro estudo solos derivadas de basalto (LVdf, NVef, MXf e RLe) e arenito (LVd, PVd, Rd) tiveram seu pH alterado para 3,5; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7,5 e 8,5. Os solos de Arenito não apresentaram correlação para o Zn e para Ni, mas ao se agrupar todos os solos de Arenito apenas o Cu não apresentou ajuste, contudo Zn e Mn obtiveram ajustes de direção positiva. Ao serem agrupados, os solos derivados de basalto apresentaram correlações fracas para Fe e Mn, o primeiro positivo e o segundo negativo. O Cu apresentou correlação significativa apenas para pH_{KCl} nos solos derivados de basalto. Ao serem agrupados os solos das duas toposequências houve ajuste somente para o teor de Fe. A disponibilidade dos metais foi mais sensível no grupo de solos de Arenito, faixas de pH que contemplam os níveis de solos cultivados não apresentaram relação com pH, portanto, a relação do pH com a disponibilidade dependeu dos atributos do solo, os mecanismos envolvidos na disponibilidade de Cu, Zn e Ni para solos derivados de basalto foram associados à matéria orgânica. No segundo estudo, foram coletadas amostras de um experimento realizado em um LVdf sob SPD, sob delineamentos em blocos ao acaso com 4 repetições, os tratamentos foram calagem nas doses de 0; 1,5; 2,8 e 5,5 t ha⁻¹ e gessagem nas doses de 0; 3,71 e 7,42 t ha⁻¹ aplicados em 2013, a calagem foi reaplicada em 2016, sempre em superfície. Nas amostras de solo foi determinado o pH e quantificados o teor de C orgânico (C_{org}) por colorimetria e teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni por espectrometria de absorção atômica a partir dos extratores HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3. A aplicação de gesso afetou, principalmente, os teores de Cu extraídos por Mehlich-1 e Ni extraído por Mehlich-3. A calagem afetou principalmente os teores de Cu e Zn como um todo, sendo que Fe e Mn quando apresentaram ajuste os coeficientes angulares foram positivos. Contudo, os teores de micronutrientes na folha do milho não foram afetados nem pela calagem nem pela gessagem. O pH_{KCl} apresentou maiores coeficientes de correlação de Pearson “r” entre os atributos e os metais no solo, especialmente no experimento de gessagem, comparado às outras soluções de determinação de pH. De maneira geral, as regressões múltiplas indicaram que o pH foi mais determinante para os teores de Cu e Ni e o C_{org} mais determinante para Zn e Mn, já o Fe teve ora um ora outro dependendo da solução extratora utilizada como atributo mais determinante. Contudo, quando houve a aplicação de gesso o pH_{KCl} passou a ser mais determinante que o C_{org}, em geral. A dose de calcário de 5,5 t ha⁻¹, superior ao usual, não afetou a absorção de micronutrientes pelo milho mesmo em pH neutro.

Palavras-chave: Elementos-traço. Acidez do solo. Calagem superficial. Gessagem. Extratores.

GENERAL ABSTRACT

The relationship between micronutrient metals and pH is not always observed in soil as in nutrient solutions. In the no-tillage management system, the surface liming emphasizes the importance of understanding this relationship. Thus, the general objective of this thesis was to investigate the Cu, Zn, Fe, Mn and Ni availability in soils derived from sandstone and basalt. Two studies were done, one using samples collected from two toposequences and one from samples of LVdf in no-tillage system. In the first study, soils derived from basalt (LVdf, NVef, MXf and RLe) and derived from sandstone (LVd, PVd, Rd) (Brazilian System of Soil Classification) have their pH altered from highly acid to highly alkaline. The sandstone soils did not present a significative correlation for Zn and Ni, but when all the sandstone soils were grouped, only Cu did not show any adjustment; However, Zn and Mn presented positive correlation adjustments. When grouped, basalt soils presented weak correlations for Fe and Mn, positive for Fe and negative for Mn. Cu presented significative correlation only for pH_{KCl} in basalt group of soils. When all soils formed one group, it was observed significative correlation only for the Fe content. The metal availability was more sensitive in the sandstone soils group. PH ranges that equal to cultivated soils were not related to pH, so the relation of pH to availability depended on soil attributes. The mechanisms related in Cu, Zn and Ni availability, in soils derived from basalt, were associated to the organic matter. In the second study, samples were taken from an experiment carried out in a LVdf in no-tillage system, in randomized block designs with 4 replicates, treatments were liming at rates 0, 1,5, 2,8 and 5,5 t ha⁻¹ and three gypsum rates, 0, 3,71 and 7.,2 t ha⁻¹ applied in 2013, liming was reapplied in 2016, always on the soil surface. In the soil samples, it was determined pH, organic carbon by colorimetry and Cu, Zn, Fe, Mn and Ni contents by atomic absorption spectrophotometry from three extractors, HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 and Mehlich-3 solutions. The gypsum application mainly affected the Cu content extracted by Mehlich-1 and Ni extracted by Mehlich-3. The liming application mainly affected the Cu and Zn contents as a whole. The Fe and Mn when presented significative correlations their angular coefficients were positive. However, the micronutrient metal contents in corn plants were not affected by liming or gypsum. The pH_{KCl} presented higher Pearson's correlation coefficients "r" among the attributes and the metals in the soil, especially in the gypsum experiment, compared to other pH determination solutions. In general, multiple regression equations indicated that pH was more determinant for Cu and Ni contents and C_{org} was more determinant for Zn and Mn, since the Fe contents was now one or the other as the most determinant attribute. However, when gypsum was applied pH_{KCl} was more determinant than C_{org}, in general. The rate of limestone of 5,5 t ha⁻¹, higher than usual, did not affect the micronutrient uptake by corn even at neutral pH.

Keywords: Trace elements. Soil acidity. Surface liming. Gypsum application. Extractors.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Valores de pH nas camadas superficiais de solos sob o sistema de plantio direto em diversos experimentos de longa duração	11
---	----

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Solos, acrônimos, material de origem e posição no relevo dos solos utilizados	28
Tabela 2. Quantidade de ácido e base aplicados às amostras de sete solos para alterar seus níveis de pH	30
Tabela 3. Atributos químicos e análise granulométrica dos solos.....	34
Tabela 4. Teores de ferro e alumínio associados às formas pobremente cristalinas (Fe_o e Al_o) e de Fe e Al livres (Fe_d e Al_d) da TFSA dos solos.....	35
Tabela 5. Teores de metais extraídos pelo extrator Mehlich-1 em amostras de solos derivados de arenito após alteração do pH	38
Tabela 6. Teores de metais extraídos pelo extrator Mehlich-1 em amostras de solos derivados de basalto após alteração do pH.....	40
Tabela 7. Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais nos diferentes solos em função do pH.....	43
Tabela 8. Faixas de pH em que não houve correlação entre pH e teor de metais a $p < 0,05$	44
Tabela 9. Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais em função do pH considerando o conjunto total dos dados	45

CAPÍTULO 3

Tabela 1. Descrição dos tratamentos testados no experimento de calagem e gessagem em SPD em Campo Mourão-PR	61
Tabela 2. Produtividade de grãos de milho de acordo com os tratamentos.....	64
Tabela 3. Regressões lineares simples e quadráticas e análise de variância da produtividade do milho em função de doses de gesso e calcário.....	65
Tabela 4. Valores médios de pH, teor de C_{org} e de micronutrientes de acordo com a profundidade, após aplicação de gesso	66
Tabela 5. Valores médios de pH, teor de C_{org} e de metais micronutrientes de acordo com a profundidade, após aplicação de calcário	67
Tabela 6. Regressão e análise de variância dos efeitos da aplicação do gesso, em diferentes profundidades, nos teores de metais no solo.....	68
Tabela 7. Regressão e análise de variância dos efeitos da aplicação do calcário, em diferentes profundidades, nos teores de metais no solo.....	69
Tabela 8. Correlações de Pearson entre os teores de C_{org} , valores de pH e teores de micronutrientes, após aplicação de gesso	70

Tabela 9. Correlações de Pearson entre os teores de C_{org} , valores de pH e teores de micronutrientes, após aplicação de calcário.....	72
Tabela 10. Coeficientes de correlações de Pearson “r” entre o teor de C_{org} , valores de pH e teores de metais micronutrientes no solo em todas as profundidades, após aplicação de calcário e gesso.....	74
Tabela 11. Definição do parâmetro escolhido, pH ou C_{org} , como causa da variação do teor de micronutriente no solo mediante regressão múltipla StepWise	77
Tabela 12. Teores de metais micronutrientes nas folhas do milho em função das doses de calcário e gesso	79
Tabela 13. Regressões linear e quadrática e análise de variância dos efeitos da aplicação de calcário e gesso no teor de micronutrientes na folha do milho.....	80
Tabela 14. Correlações de Pearson entre os teores de metais na folha do milho e no solo para cada uma das profundidades, sob aplicação de calcário e gesso.....	81
Tabela 15. Regressões múltiplas entre o teor de metais nas folhas de milho e os teores de metais no solo.....	82

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1. Representação esquemático-didática da disponibilidade de nutrientes em função do pH do solo. 3
- Figura 2. a) Complexo entre metal e C_{org} ; b) Metal complexado por ligantes polidentados (quelato). 6

CAPÍTULO 2

- Figura 1. Difractogramas de raios-X das frações areia (a;b), silte (c;d) e argila (e;f) dos solos utilizados. Qtz: quartzo, rut: rutilo, mgn: magnetita, hem: hematita, cau: caulinita, e/v: esmectita/vermiculita, gib: gibbsita. 36

CAPÍTULO 3

- Figura 1. Difractogramas de raios-X do calcário (a) e gesso (b) utilizados. Dol: dolomita; gip: gipsita; qtz: quartzo 61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al_d – Al livre

Al_o – Al associado a óxidos e hidróxidos de Fe pobremente cristalinos

C_{org} – carbono orgânico

Fe_d – Fe livre

Fe_o – Fe associado a óxidos e hidróxidos de Fe pobremente cristalinos

pH_{PCZ} – ponto de carga zero

pH_{CaCl2} – pH determinado em solução CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹

pH_{H2O} – pH determinado em solução de água deionizada

pH_{KCl} – pH determinado em solução KCl 1 mol L⁻¹

PRNT – poder relativo de neutralização total

SPC – sistema de plantio convencional

SPD – sistema de plantio direto

TFSA – terra fina seca ao ar

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
SUMÁRIO.....	xi
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. Antecedentes e justificativa.....	2
1.1.1. Micronutrientes catiônicos e pH do solo	2
1.1.2. Uso do calcário e disponibilidade de micronutrientes.....	9
1.1.3. O efeito da calagem no pH do solo	10
1.2. Hipóteses	13
1.2.1. Hipótese Geral.....	13
1.2.2. Hipóteses Específicas	13
1.3. Objetivos	14
1.3.1. Objetivo geral	14
1.3.2. Objetivos específicos.....	14
1.4. REFERÊNCIAS	15
CAPÍTULO 2	22
RESUMO	23
ABSTRACT	24
2.1. INTRODUÇÃO	25
2.2. MATERIAL E MÉTODOS	28
2.2.1. Obtenção e caracterização das amostras.....	28
2.2.2. Atributos químicos dos solos.....	28
2.2.3. Análise granulométrica.....	29
2.2.4. Teores de Fe e Al livre (Fe_d e Al_d) e Fe e Al associados a óxidos e hidróxidos pobremente cristalinos (Fe_o e Al_o).....	29
2.2.5. Alteração do pH.....	29
2.2.6. Análises mineralógicas de difratometria de raios-X (DRX) da TFSA.....	31
2.2.7. Determinação de pH após tratamento ácido/base e pH_{PCZ}	31

2.2.8. Extração e determinação dos teores disponíveis de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni	32
2.2.9. Análises estatísticas	32
2.3. RESULTADOS	33
2.3.1. Atributos químicos dos solos.....	33
2.3.2. Mineralogia das frações dos solos.....	35
2.3.3. Acidez dos solos e disponibilidade de micronutrientes.....	37
2.3.4. Correlações entre micronutrientes e pH do solo.....	41
2.4. DISCUSSÃO.....	47
2.5. CONCLUSÕES.....	49
2.6. REFERÊNCIAS	50
CAPÍTULO 3	54
RESUMO	55
ABSTRACT	56
3.1. INTRODUÇÃO	57
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	60
3.2.1. Área experimental, tratamentos e obtenção das amostras	60
3.2.2. Determinação do pH e do teor de C _{org}	62
3.2.3. Disponibilidade de metais utilizando extratores Mehlich-1, HCl 0,1 mol L ⁻¹ e Mehlich-3	62
3.2.4. Análises estatísticas	63
3.3. RESULTADOS	64
3.3.1. Produtividade de grãos de milho em função de calagem e gessagem.....	64
3.3.2. Valores de pH, C _{org} e teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni no solo.....	65
3.3.3. Efeito da gessagem e calagem nos teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni no solo.....	67
3.3.4. Correlações entre os atributos químicos do solo e os teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni no solo	69
3.3.5. Teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni na folha do milho.....	78
3.3.6. Efeitos da gessagem e calagem nos teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni na folha do milho.....	79
3.3.7. Correlações entre os teores Cu, Zn, Fe, Mn e Ni no solo e na folha do milho.....	80
3.4. DISCUSSÃO.....	83
3.5. CONCLUSÕES.....	85
3.6. REFERÊNCIAS	86
CAPÍTULO 4	91

CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
CAPÍTULO 5	93
APÊNDICES	93

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Antecedentes e justificativa

1.1.1. Micronutrientes catiônicos e pH do solo

As plantas absorvem os nutrientes quando em solução, assim a disponibilidade desses depende de sua presença na solução do solo, ou seja, de sua liberação desde a superfície dos coloides para a solução do solo, ou mesmo da dissolução de compostos que os contenham em sua estrutura, conhecidos como processos de dessorção e dissolução.

Os micronutrientes catiônicos metálicos tem sua taxa de dessorção afetada pelo tipo de complexo formado pelo metal, de esfera interna ou externa (RUBIO et al., 2003; CASAGRANDE et al., 2004), pela natureza do coloide (mineral ou orgânico) (YIN et al., 2002) e pelo pH, seja por meio do ajuste do pH diretamente na solução de equilíbrio (PIERANGELI et al., 2001; IMPELLITTERI et al. 2002) ou do tratamento do solo com materiais corretivos como o calcário (ABAT et al., 2012).

A relação entre acidez e nutrientes foi estabelecida há muito, destacando-se os trabalhos clássicos de Arnon e Johnson (1942) e Arnon, Fratzke e Johnson (1942), feitos em solução nutritiva. Russel, Barber e Newbould (1961) foram os primeiros a apresentar de forma gráfica essa relação, porém na figura original o Fe era o único micronutriente representado. Outro trabalho clássico a tratar do assunto foi o de Lucas e Davis (1961), onde foi mostrado relação da acidez também para Cu, Zn e Mn, além do Fe, em solos orgânicos ácidos. Devido à importância do pH no manejo de nutrientes, os manuais de adubação costumam apresentar o clássico gráfico de disponibilidade de nutrientes em função do pH (MALAVOLTA, 1976), Figura 1. É claro que, por ser didática, a Figura 1 não pode ser tomada como uma representação cartesiana quanto aos coeficientes angulares das retas e nem quanto ao seu eixo y, que é uma escala arbitrária. Contudo, a base para o esquema são estudos em soluções nutritivas, onde a disponibilidade depende tão somente da especiação química dos elementos em função do pH e da própria proporção entre os elementos em solução (EPSTEIN; BLOOM, 2006), ou sob uma gama de solos com altíssimo teor de carbono orgânico do solo (C_{org}), que não é a regra para solos de regiões tropicais e subtropicais.

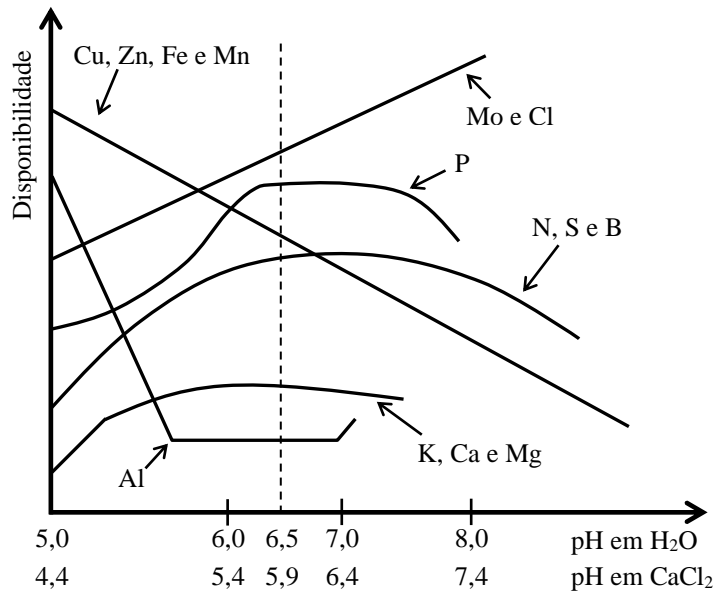


Figura 1. Representação esquemático-didática da disponibilidade de nutrientes em função do pH do solo.

Além dos referidos trabalhos acima, a curva dos micronutrientes metálicos catiônicos – Cu, Zn, Fe, Mn e Ni – da Figura 1 é baseada também nos diagramas de solubilidade que representam o equilíbrio entre a solução do solo e fase sólida inorgânica percorridos por Lindsay (1972).

Diversos autores propuseram equações que governam a solubilidade de certos elementos, tal como sua especiação. Norvel e Lindsay (1969) propuseram as seguintes equações para a solubilidade do Cu e Zn:

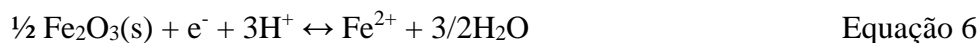


A forma divalente Cu^{2+} é a predominante no solo até pH 7,3, além deste nível de acidez predomina o $\text{Cu}(\text{OH})^+$. Comportamento semelhante ocorre com o Zn^{2+} , que é predominante até pH 7,7. Ambos os elementos possuem suas formas divalentes dependentes do pH, onde esta característica diminui quando do aumento do pH, como bem mostra a Figura 1. Porém o Cu possui forte influência dos componentes orgânicos do solo, o que pode alterar essa relação com a acidez (como abordado adiante). O Zn possui a peculiaridade de ter suas formas de ZnCO_3^- e $\text{Zn}(\text{OH})^-$, próprias de pH neutro e alcalino, menos solúveis que o Zn adsorvido ao solo, assim seria possível a absorção pelas plantas mediante a extrusão de prótons H^+ , caso haja interceptação radicular (Marschner, 1995).

Para Fe e Mn, em função da maior abundância de fases minerais no solo, especialmente para o Fe em solos das regiões tropicais e subtropicais, foram propostas mais reações:

	Log K	
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-39,4	Equação 3
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	13,02	Equação 4
$\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 1/4\text{O}_2(\text{g}) + 2 \ 1/2\text{H}_2\text{O}$ (em 0,2 atm de O_2)	-5,15	Equação 5

Nessa proposição de Sillén e Martell (1964) citados por Lindsay (1972) já é incluído o fator aeração do solo. Em ambiente redutor tem-se a redução de óxidos de Fe e consequente liberação de Fe para a solução do solo:



A partir daí já se pode ter a liberação de Fe para a solução do solo e também dos elementos que podem estar contidos na estrutura destes óxidos, portanto a umidade do solo também pode interferir na disponibilidade de Fe.

O Mn é talvez o micronutriente de comportamento mais complexo, pois possui vários estados de oxidação na natureza, sendo o Mn^{2+} a forma absorvida pelas plantas e mais solúvel em solução, pois a oxidação a Mn^{3+} e a Mn^{4+} tende a formar precipitados (Lindsay, 1972). Robie e Waldbaum (1968) propuseram como reação de controle de solubilidade do Mn o equilíbrio com a pirolusita (Equações 8 e 9), a qual é totalmente dependente do pH, como são as reações:

	Log K	
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (0,2 atm O_2)	-0,92	Equação 7
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 1,8\text{H}_2\text{O}$		Equação 8

A forma divalente Mn^{2+} é justamente a disponível às plantas sendo predominante até pH 8,0. Contudo, a exemplo do Fe, o Mn é passível de redução, podendo aumentar a disponibilidade de Mn, na forma de Mn^{2+} mesmo de forma temporária em solos que

permanecem úmidos por certos períodos. Os processos de redução são importantes para a disponibilidade do Mn e pequenas variações de temperatura, potencial de água e mesmo o pH podem afetá-los (SPARROW; UREN, 2014). Os processos redutores tornam-se mais importantes em solos tropicais à medida que se aumenta a área cultivada em sistema de plantio direto, uma vez que suas práticas de manejo proporcionam maior retenção de água na camada superficial do solo (DALMAGO et al., 2009). Por isso mesmo, a relação do Mn com o pH pode ser alterada, diferindo da Figura 1, a depender das condições de umidade.

De qualquer forma, as equações apresentadas tratam de estudar o equilíbrio das espécies com a fase inorgânica do solo, excluindo, por definição, os efeitos do C_{org} , visto a dificuldade de se estudar os complexos organometálicos em solos. Além do mais, as constantes das equações 1 e 2 foram calculadas tendo como base a complexação dos metais por EDTA em solos ácidos, neutros e calcários, mas acontece que é justamente um agente quelante sensível ao pH possuindo menor capacidade complexante próximo à neutralidade. Portanto, as equações 1 e 2, atribuídas ao solo, são coincidentes com o comportamento destas espécies em solução nutritiva, ou seja, a influência do pH foi avaliada justamente por um reagente sensível negativamente ao aumento de pH em coleção de solos escolhida em função do pH.

A matéria orgânica do solo possui componentes – ácidos orgânicos, biomoléculas e ácidos húmicos e fúlvicos – que tem a capacidade de complexar metais que podem tanto indisponibilizar o micronutriente quanto protegê-lo da precipitação (STEVENSON, 1994), portanto, devido a essas propriedades, as substâncias húmicas tem a capacidade tanto de remediar ambientes contaminados com metais pesados, como o solo e a água (CONTE et al., 2005; SANTOS et al., 2014) quanto de disponibilizar micronutrientes em ambiente favorável à precipitação como em solos alcalinos e calcários, desde que adicionados em conjunto com o micronutriente (GARCÍA-MINA; ANTOLÍN; SANCHEZ-DIAZ, 2004) por terem menor solubilidade comparado às suas formas de hidróxidos (TAN, 2011), em geral, as plantas não absorvem complexos grandes, no entanto, podem existir compostos orgânicos solúveis associados a metais que podem ser absorvidos pelos vegetais (ALLOWAY, 1995).

A complexação de metais pela matéria orgânica do solo ocorre quando uma espécie contida na solução do solo é ligada a um ou mais radicais orgânicos (Figura 2), no caso de o metal e os ligantes possuírem ligações polidentadas a complexação pode ser nomeada de quelação, Figura 2b, que é mais estável que os complexos mono ou bidentados (Stevenson, 1994) e menos propensas à disponibilidade para às plantas.

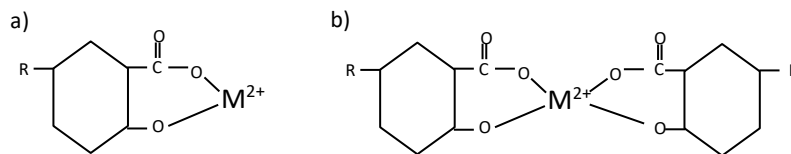


Figura 2. a) complexo entre metal e C_{org} ; b) metal complexado por ligantes polidentados (quelato).

Sparks (2003) apresenta a série de afinidade dos micronutrientes com a matéria orgânica do solo a série sugerida por Schnitzer e Hansen (1970): $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$, que difere de outras por levar em consideração que em solos o Fe e Al estão presentes em quantidades muito maiores que os demais elementos, podendo formar complexos muito estáveis, por isso difere da sequência apresentada por Stevenson (1972) onde o Cu tem primazia. Contudo, Tan (2011) também reforça o argumento de Sparks (2003), pois o solo é um sistema competitivo em que todos os elementos competem entre si pelos mesmos sítios.

Já diferenciando alguns componentes da matéria orgânica do solo, os complexos formados a partir de ácidos fúlvicos possuem, em geral, maior solubilidade comparados ao complexos de ácidos húmicos, pois o ácidos fúlvicos possuem menor solubilidade em água e menos peso molecular, além de maior capacidade de troca de cátions. Por isso mesmo, os complexos metálicos de ácidos fúlvicos podem ser disponíveis às plantas (STEVENSON, 1994).

Em sistema de plantio direto (SPD) com rotação de culturas pode haver incremento no teor de ácidos fúlvicos do solo (RHEINHEIMER et al., 1998; ROSA et al., 2017) e, conseqüentemente, alterações na relação dos micronutrientes com o pH do solo. Por exemplo, aplicações de fertilizantes orgânicos podem incrementar a absorção de micronutrientes, como observaram Leytem, Dungan e Moore (2011) e Moore et al. (2014) mesmo em solos calcários com pH (em água com relação solo-solução de 1:1) acima de 7,5, resultados que foram explicados justamente pela adição de substâncias húmicas presentes nestes tipos de fertilizantes, havendo em ambos os casos aumento dos teores de Zn em plantas de milho. Portanto, apesar de relatadas diminuições na disponibilidade de micronutrientes em SPD em função da calagem ao se elevar o pH (NASCIMENTO et al., 2003; MENEZES et al. 2010), é frequente o relato de que sob esse sistema de manejo não se apresente interação entre

micronutrientes e calagem, não sendo clara a relação entre os micronutrientes e o pH do solo, como bem concluem Moreira et al. (2017).

Como exemplo da relação controversa entre pH e disponibilidade de micronutrientes em solos cultivados sob SPD, Moreira et al. (2016), avaliando Mn e Zn em SPD, encontraram coeficientes r médios, porém não significativos, entre o Mn ou Zn contidos na planta e Mn ou Zn no solo, contudo houve correlação entre Mn e matéria orgânica, seja extraído por Mehlich-1, HCl 0,1 mol L⁻¹, DTPA ou Mehlich-3. Isso demonstra que a interpretação da disponibilidade de metais micronutrientes talvez deva ser atrelada a algum atributo do solo; como ocorre na interpretação da disponibilidade de P a partir do P extraível por Mehlich-1, em que a interpretação é dependente do teor de argila ou P-remanescente (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007).

Moreira et al. (2017) não encontraram diferenças nos teores de Cu, Fe, Mn e Zn em função da calagem superficial em solos sob SPD há 3, 6 ou 9 anos, seja no solo ou na planta, em um Latossolo Vermelho de textura argilosa, com a dose recomendada a elevar a saturação por bases a 70% mais as subdoses correspondentes a 1/3 e 2/3 desta dose.

Avaliando o feijoeiro em um Latossolo Vermelho distrófico típico com pH_{H2O} inicial de 5,7 (relação solo solução de 1:2,5), teor de Zn de 6,4 mg kg⁻¹ e 9,9 g dm⁻³, Fageria e Stone (2004) não encontraram interação significativa entre Zn e calagem mesmo com dose de calcário de 24 t ha⁻¹, aproximadamente 6 vezes maior que a dose que elevaria a saturação por bases do solo a 70%. Esses autores mostraram que o pH_{H2O} atingido foi de 7,3 e 6,9 em 0-10 e 10-20 cm de profundidade, respectivamente.

Ainda sobre o Zn, Caires et al. (2009), não encontraram diminuição dos teores desse elemento, por nenhum dos extratores utilizados, em um Latossolo Vermelho distrófico argiloso sob SPD após a reaplicação de calcário, inclusive em algumas parcelas, os autores relataram aumento nos teores de Zn, contudo foi relatada a diminuição nos teores de Zn na folha de trigo.

Trabalhos que apresentaram resposta negativa à aplicação de calcário foram explicados pela relação antagônica entre micronutrientes e pH por raciocínio dedutivo sem maiores problemas (FREITAS; LOBATO; SOARES, 1971), mas algumas experiências em solos de Cerrado, antes mesmo da massificação do uso do SPD nas regiões deste bioma, já indicavam que a interação entre o calcário e micronutriente não é tão constante: Embrapa (1980) mostrou que calagem com 8 t ha⁻¹, o dobro da recomendação usual em questão, não causou efeito negativo após 7 cultivos sucessivos, havendo inclusive aumento da

produtividade, creditado ao seu efeito residual, tanto incorporado a 15 quanto a 30 cm de profundidade; Ritchey et al. (1986) não verificaram alteração nos teores de Zn no solo em função de doses de calcário (7,5, 15 e 22,5 t ha⁻¹) utilizando HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1 como extratores.

Mas, como exposto anteriormente, devido à expansão das áreas de grandes culturas sob SPD é necessária a investigação sobre a disponibilidade de micronutrientes nesse ambiente e o quanto, ou quando, ela está relacionada ao pH e como a matéria orgânica influencia nesse processo, pois a matéria orgânica é um atributo que além de apresentar correlação com micronutrientes em SPD (BAYER et al., 2002, TEIXEIRA et al., 2003, SANTIAGO; QUINTERO; DELGADO, 2008 e VUKASINOVIC et al., 2015) também é passível de alteração nesse tipo de sistema (CAIRES et al., 2003).

Além do mais, esses dois atributos, o pH e a matéria orgânica do solo, possuem uma dinâmica em que um influencia o outro: o pH tanto controla a ionização dos grupo funcionais de ácidos húmicos e fúlvicos (STEVENSON, 1994; IMPELLITTERI et al., 2002), quanto a matéria orgânica do solo é capaz de tamponar o pH do solo (NELSON; SU, 2010; WANG et al. 2015).

Ainda soma-se a essa problemática, a influência da mineralogia na dinâmica dos micronutrientes, pois é conhecido que solos ricos em óxidos de Fe magnéticos possuem maiores teores de elementos-traço, dos quais muitos são micronutrientes (CURI; FRANZMEIER, 1987; FERREIRA et al., 1994), como é o caso dos solos do estado do Paraná. Souza Junior (2009) identificou a presença de maghemita em 170 de um total de 307 amostras (fração argila) do horizonte B de solos de todas as regiões do estado do Paraná, mais especificamente, no terceiro planalto desse estado, onde está concentrada sua produção de grãos, 152 de 199 amostras apresentaram maghemita na fração argila.

Portanto, essa interação entre pH, matéria orgânica do solo, mineralogia e metais micronutrientes pode ser a chave para uma interpretação mais acurada dos resultados de análises de solo e tomada de decisão no manejo de micronutrientes fornecidos via solo, uma vez que nem sempre há correlação entre os teores destes metais contidos na planta e os teores de micronutrientes contidos no solo quando utilizados os principais extratores como HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1, DTPA e mesmo o Mehlich-3 (MOREIRA et al., 2006; FONSECA; CAIRES; BARTH, 2010; MOREIRA et al., 2017).

1.1.2. Uso do calcário e disponibilidade de micronutrientes

O uso do calcário no Brasil aumentou “exponencialmente” nos anos 70, tanto pela abertura de novas áreas quanto pela adoção do método de calcular a necessidade de calagem pela saturação por bases. Na região do Brasil Central, alguns dos principais fatores limitantes à produção agrícola eram o baixo pH e os baixos teores de fósforo e micronutrientes, em especial Cu e Zn e, em menor grau, Mn (LOPES; GUILHERME, 2016), que foram identificados nas pesquisas do *International Soil Fertility Evaluation and Improvement Project* e *Tropical Soils Research Project* (LOPES; GUILHERME, 2007), durante as décadas de 1960 e 1970, especialmente no levantamento feito por Lopes e Cox (1977), propiciando rápida expansão agrícola ao serem corrigidos esses atributos. Assim, muitos trabalhos de adubação mostraram resposta das culturas à aplicação de micronutrientes, mais notadamente para Zn (BRITTO et al., 1971a; BRITTO et al., 1971b) e como discorre Resende (2003), menos frequente para Mn e praticamente inexistente para Fe.

Já no Estado do Paraná, como explana Wiethölter (2000), o desenvolvimento e avanço da técnica de correção do solo se deu pela própria neutralização do Al^{3+} e fornecimento de Ca^{2+} e Mg^{+2} , onde Palhano et al. (1984) recomendaram o método de saturação por bases como critério de definição da dose de calcário, o que aumentou os patamares de uso desse insumo, uma vez que a partir daí, como observado por Wiethölter (2000), esse método passou a ser o mais adotado no estado. De fato, Palhano et al. (1984) não discutiram a questão da disponibilidade de micronutrientes, até porque os clássicos trabalhos sobre acidez enfatizavam a questão do Al^{3+} trocável (MUZILLI; KALCKMANN; MUNHOZ, 1969; MUZILLI; KALCKMANN, 1969). Muzilli, Kalckmann e Mendes (1969), por exemplo, obtiveram resposta à calagem por plantas de cevada mesmo em pH maior que 6,5, muito além do necessário para zerar o Al^{3+} , ou seja, não havia para estes solos outro fator limitante que não o Al^{3+} , como micronutrientes catiônicos, por exemplo.

A quebra do paradigma do manejo do solo desde o advento do sistema de plantio direto, com a adoção de calagens superficiais, fez com que surgisse uma discussão em torno de “supercalagem”, uma dose excessiva de corretivo que traria efeitos deletérios à produção principalmente por causa da diminuição da disponibilidade de micronutrientes. Tanto que publicações técnicas frequentemente recomendavam a aplicação de subdoses de calcário para se evitar problemas com esses elementos (SALTON et al., 1998; SBCS/CQFS, 2004; EMBRAPA, 2013), tomando como referência as doses que seriam aplicadas ao solo se estivesse sob o sistema de plantio convencional, por mais que as doses fossem alteradas. De

fato, há elevação do pH na superfície do solo em sistema de plantio direto em relação ao sistema de plantio convencional (RHEINHEIMER et al., 2000; AQCUA et al., 2013), ainda que dificilmente o pH chegue à neutralidade, como será explorado no item seguinte.

1.1.3. O efeito da calagem no pH do solo

A prática da calagem superficial suscitou dúvidas quanto a sua consequência no solo. De início, a literatura recomendou comedimento nas doses de calcário, pois a concentração do insumo na superfície poderia tornar o pH alcalino nessa camada e daí ser causa da diminuição de disponibilidade de nutrientes. A Tabela 1 apresenta alguns resultados de pH após a aplicação de calcário em superfície em alguns experimentos de longa duração, onde observa-se que em nenhum dos casos relatados o pH mostrou-se neutro ou alcalino na camada mais superficial de 0-5 cm, alguns inclusive nem na de 0-2,5 cm. Uma provável explicação para a não alcalinização excessiva é o aumento no fluxo de CO₂ em SPD (CHAVEZ et al., 2009; SIQUEIRA NETO et al., 2009), pois a pressão parcial de CO₂ influencia a taxa de dissolução do CaCO₃ em solução e o pH de equilíbrio entre ambos (TROPAC; ROCHELE, 1982), o que ocorre também no solo, pois, segundo Tisdale, Nelson e Beaton (1985) o pH de equilíbrio entre o CaCO₃ e o CO₂ é em torno de 8,5, mas se a pressão de CO₂ no ar do solo for a 0,02 atm o pH de equilíbrio vai para 7,5, por exemplo.

Tabela 1. Valores de pH nas camadas superficiais de solos sob o sistema de plantio direto em diversos experimentos de longa duração

Dose Mg ha ⁻¹	PRNT %	Solo	Prof. cm	pH inicial	pH final	Amostragem Meses de reação	Autor (es)
6	84	Latossolo Vermelho-Escuro distrófico	0-5	4,5	6,1	28	Caires et al. (1998)
6	84	"	0-5	"	6	40	Caires et al. (1999)
6	84	"	0-5	"	5,5	68	Caires et al. (2001)
6 e 3*	84 e 89*	"	0-5	"	5,5 e 5,8*	92	Caires et al. (2002a)
7 e 3*	84 e 89*	"	0-5	"	5,1 e 5,5*	104	Caires, Ferrari e Morgano (2003)
8 e 3*	84 e 89*	"	0-5	"	5,3 e 6,1*	120	Caires et al. (2006)
4,5	89	Latossolo Vermelho distrófico	0-5	4,6	5,8	60	Zambrosi, Alleoni e Caires (2008)
4,5	89	"	0-5	"	5,7	23	Caires et al. (2002b)
4,5	89	"	0-5	"	6	35	Caires et al. (2003)
4,5	89	"	0-5	"	5,9	46	Caires et al. (2004)
4,5	89	"	0-5	"	5,8	96	Caires et al. (2010)
17	-	Argissolo Acinzentado distrófico plíntico	0-2,5	4,4**	6,3**	36	Kaminski et al. (2000)
17	-	"	0-2,5	"	6,2	48	Rheinheimer et al. (2000)
17	-	"	0-1	"	6,4**	84	Kaminski et al. (2005)
6,75	78	Latossolo Vermelho distrófico	0-5	4,8	5,95	12	Rodrighero, Barth e Caires (2015)
7,8	78	Neossolo Litólico Húmico	0-5	4,8	6,1	12	"
4,3	76	Argissolo Vermelho-Amarelo	0-2,5	5,1	6,15	5	Pires et al. (2003)
10,7	85	Latossolo Vermelho escuro	0-5	4,8**	6,5**	35	Pöttker e Ben (1998)
4	70	Latossolo Vermelho distroférico	0-10	5,6	6,2	24	Barbosa Filho, Fageria e Zimmermann (2005)
3	80	Latossolo Vermelho	0-10	4,7	5,5	5	Andreotti et al. (2008)
4,3	71	Latossolo Vermelho distrófico	0-5	4,2	5,7	18	Soratto e Crusciol (2008)

Prof.=profundidade; * Reaplicação de calcário; ** pH H₂O e relação solo-solução de 1:1, os demais são pH CaCl₂ e relação 1:2,5

Isso indica que em SPD as doses de calcário a serem aplicadas podem ser maiores, uma vez que o solo neste sistema aparenta ter maior resistência à elevação do pH e também porque a dinâmica dos micronutrientes catiônicos pode ser menos dependente do pH do solo, como exposto anteriormente, levantando a hipótese de que o calcário poderia agir como um tamponante a dificultar que o pH abaixe em decorrência da acidificação, inerente ao cultivo de plantas, que é justamente uma função desempenhada pelos carbonatos em solos calcários, como explana Blume et al. (2016).

Conforme aponta Wiethölter (2000), nem sempre as recomendações de um sistema podem ser transpostas a outro sistema. Contudo, alguns conceitos do sistema de plantio convencional (SPC) ainda são utilizados para a prática da calagem em SPD, como por exemplo, o conceito de “camada arável” que está implícito na fórmula de recomendação por saturação de bases e faz com que as recomendações sejam para a correção da camada de 0-20 cm. Esse conceito contrasta com a ideia de “construção de perfil”, que visa aumentar a fertilidade do solo além de 20 e mesmo de 40 cm para que as plantas aprofundem o máximo possível suas raízes, portanto por um lado busca-se trabalhar o solo pelo menos até 40 cm com dosagens que visem corrigir apenas a camada de 0-20 cm. Um exemplo dessa contradição é a avaliação de atributos químicos da camada de 20 a 40 cm e até de 40 a 60 cm em trabalhos em que a quantidade de calcário utilizada é calculada apenas para os primeiros 20 cm de solo. Trabalhos com calagem em SPD de longa duração fazem aplicações em quantidades que corrigiriam a acidez da camada de 0-20 cm e mostram se houve efeito em 20-40 cm, e até mesmo abaixo de 40 cm de profundidade. Portanto, é nítida a sobreposição conceitual que, uma vez desfeita, permitirá testes com doses cada vez maiores de calcário em SPD, pois, como exposto anteriormente, o solo neste sistema não é tão passível de sofrer uma alcalinização excessiva.

Assim sendo, para se investigar até quais patamares de doses de calcário uma cultura pode apresentar resposta positiva, são necessários mais estudos entre a interação entre o pH e os micronutrientes.

Ademais, a avaliação do PRNT, explanada por Bellingieri, Alcarde e Souza (1989), simula o que ocorre em SPC, pois os fatores de reatividade foram calculados a partir de ensaios em que havia a mistura do corretivo com o solo (tal como ocorre com o revolvimento mecanizado do solo), porém essa mistura não ocorre no SPD, ou seja, o aparato experimental original não simula a situação que ocorre na calagem superficial. Por exemplo, admite-se que um corretivo de PRNT 100% terá 100% de sua massa (equivalente a CaCO_3 puro) sendo

dissolvida em um período 90 dias em SPC, transpondo esse exemplo em condição de SPD, a proporção de sua massa que reagirá será muito menor em função da diminuição do contato entre as partículas do corretivo e as partículas do solo, como observaram Leal et al. (2008) ao constatarem menor efeito do calcário nos atributos químicos do solo em SPD comparado ao SPC. Ainda não houve tentativas de adequação desses conceitos e metodologias para as condições de SPD.

Além da questão do calcário exposta até aqui, a gessagem é outra técnica que suscita dúvidas quanto ao seu uso em SPD. Inicialmente utilizado como resíduo da indústria de fertilizantes, o gesso agrícola passou a ser utilizado para neutralizar o Al^{3+} tóxico e mesmo fornecer Ca e S. Apesar de diversos autores apontarem uma capacidade de lixiviar K^+ caso o gesso fosse usado indiscriminadamente, como observado em experimento em colunas de lixiviação por Maria et al. (1993), esse efeito foi pouco relatado em SPD, em que parece haver mais problemas com sua interação frente ao Mg^{2+} (CAIRES et al., 1998; CAIRES; BANZATTO; FONSECA, 2000). De qualquer maneira, há experiências que apresentaram resposta significativa à gessagem mesmo em doses muito superiores à recomendação proposta por Sousa, Lobato e Rein (2005), em que aplicações de gesso com resposta positiva na produtividade foram na ordem de 3, 2,5 e 12 vezes maiores do que seria recomendado.

Diante de todo o exposto, o presente trabalho justifica-se pelo fato de que a supercalagem em SPD nem sempre é relatada, e que os níveis de pH em que se encontram os solos em sistemas de plantio direto podem não ser limitantes em relação aos micronutrientes. Situação semelhante ocorre quanto à gessagem, em que aplicação de grande quantidades de gesso não implica necessariamente em diminuição de produtividade fazendo-se necessário, portanto, investigações de seu impacto nos atributos do solo.

1.2. Hipóteses

1.2.1. Hipótese Geral

Os patamares de pH em torno da neutralidade não diminuem necessariamente a disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni.

1.2.2. Hipóteses Específicas

A influência do pH na disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni é distinta para solos que apresentam variações nos seus atributos químicos e mineralógicos.

Faixas de pH próximas à neutralidade, em decorrência da aplicação de calcário, não são limitantes ao fornecimento dos metais Cu, Zn, Fe, Mn e Ni para o milho.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo geral

Investigar a relação entre pH e disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni em vários níveis de pH em solos de materiais de origem diferente e em solo cultivado.

1.3.2. Objetivos específicos

Identificar se a relação linear negativa entre pH e disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni ocorre em solos de atributos variados.

Analisar a influência do carbono orgânico na disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni em solo sob o sistema de plantio direto sob altas doses de calcário e gesso.

Verificar o efeito de altas doses de calcário e gesso na produtividade e na disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni em solo sob sistema de plantio direto a partir de três extratores e análise de tecido vegetal.

1.4. REFERÊNCIAS

- ABAT, M.; MCLAUGHLIN, M. J.; KIRBY, J. K.; STACEY. Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 175/176, p. 58-63, 2012.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. New York: Blackie Academic & Professional, 1995. 368 p.
- ANDREOTTI, M.; ARALDI, M.; GUIMARÃES, V. F.; FURLANI JR, E.; BUZETTI, S. Produtividade do milho safrinha e modificações químicas de um Latossolo em sistema plantio direto em função de espécies de cobertura após calagem superficial. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 30, n. 1, p. 109-115, 2008.
- AQUA, N. H. D.; SILVA, G. P.; BENITES, V. M.; ASSIS, R. L.; SIMON, G. A. Métodos de amostragem de solos em áreas sob plantio direto no Sudoeste Goiano. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 2, p. 117-122, 2013.
- ARNON, D. I.; JOHNSON, C. M. Influence of hydrogen ion concentration on the growth of higher plants under controlled conditions. **Plant Physiology**, Rockville, v. 17, n. 4, p. 525-39, 1942.
- ARNON, D.I., W.E. FRATZKE, L.M. JOHNSON. Hydrogen ion concentration on growth of higher plants under by higher plants. **Plant Physiology**, Rockville, v. 17, n. 4, p. 525-539, 1942.
- BARBOSA FILHO, M. P.; FAGERIA, N. K.; ZIMMERMANN, F. J. P. Atributos de fertilidade do solo e produtividade do feijoeiro e da soja influenciados pela calagem em superfície e incorporada. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 3, p. 507-514, 2005.
- BAYER, C.; DICK, D. P.; RIBEIRO, G. M.; SCHEUERMANN, K. K. Carbon stocks in organic matter fractions as affected by land use and soil management, with emphasis on no-tillage effect. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 32, n. 3, p. 401-406, 2002.
- BELLINGIERI, P. A.; ALCARDE, J. C.; SOUZA, E. C. A. Eficiência relativa de diferentes frações granulométricas de calcários na neutralização da acidez dos solos, avaliadas em laboratório. **Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, Piracicaba, v. 46, n. 2, p. 303-317, 1989.
- BLUME, H.; BRÜMER, G. W.; FLEIGE, H.; HORN, R.; KANDELER, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; KRETZSCMAR, R.; STAHR K, WILKE B. **Soil Science**. New York: Springer; 2016. 618 p.
- BRITTO, D. P. P. S.; CASTRO, A. F.; MENDES, W.; JACCOUD, A.; RAMOS, D. P.; COSTA, F. A. Estudo das reações a micronutrientes em Latossolo Vermelho-Escuro sob vegetação de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 6, p. 17-22, 1971b.
- BRITTO, D. P. P. S.; CASTRO, A. F.; NERY, C.; COSTA, F. A. Ensaio de adubação de milho em Latossolo Vermelho-Amarelo sob vegetação de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 6, p. 203-207, 1971a.
- CAIRES, E. F. Manejo da acidez do solo. In: PROCHNOW, L. I.; CASARIN, V.; STIPP, S. R. **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes**. Vol. 1, Contexto mundial e técnicas de suporte. Piracicaba: IPNI, 2010. p. 281-350.
- CAIRES, E. F., FONSECA, A. F., MENDES, J., CHUEIRI, W. A.; MADRUGA, E. F. Produção de milho, trigo e soja em função das alterações das características químicas do solo

pela aplicação de calcário e gesso na superfície, em sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 315-327, 1999.

CAIRES, E. F.; ALLEONI, L. R. F.; FONSECA, A. F.; CHURKA, S. Surface liming and zinc availability in a long-term experiment under no-till system. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. London. v. 40, p. 2898-2911, 2009.

CAIRES, E. F.; BANZATTO, D. A. FONSECA, A. F. Calagem na superfície em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 1, p. 161-169, 2000.

CAIRES, E. F.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; KUSMAN, M. T. Correção da acidez do solo, crescimento radicular e nutrição do milho de acordo com a calagem na superfície em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 1011-1022, 2002a.

CAIRES, E. F.; FELDHAUS, I. C.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J. Lime and gypsum application on the wheat crop. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 59, n. 2, p. 357-364, 2002b.

CAIRES, E. F.; BLUM, J.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; KUSMAN, M. T. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 275-286, 2003.

CAIRES, E. F.; CHUEIRI, W. A.; MADRUGA, E. F.; FIGUEIREDO, A. Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 1, p. 27-34, 1998.

CAIRES, E. F.; CORRÊA, J. C. L.; CHURKA, S.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J. Surface application of lime ameliorates subsoil acidity and improves root growth and yield of wheat in an acid soil under no-till system. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 5, p. 502-509, 2006.

CAIRES, E. F.; FERRARI, R. A.; MORGANO, M. A. Produtividade e qualidade da soja em função da calagem na superfície em semeadura direta. **Bragantia**, Campinas, v. 62, n. 2, p. 283-290, 2003.

CAIRES, E. F.; FONSECA, A. F.; FELDHAUS, I. C.; BLUM, J. Crescimento radicular e nutrição da soja cultivada no sistema plantio direto em resposta ao calcário e gesso na superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 1029-1040, 2001.

CAIRES, E. F.; KUSMAN, M. T.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; PADILHA, J. M. Alterações químicas do solo e resposta do milho à calagem e aplicação de gesso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 1, p. 125-136, 2004.

CASAGRANDE, J. C.; JORDÃO, C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, A. O. Copper desorption in a variable electrical charge soil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 61, n. 2, p. 196-202, 2004.

CHAVEZ, L. F.; AMADO, T.J.C.; BAYER, C.; SCALA, N. J. L.; CHAVEZ, L.; ESCOBAR, L.F.; FIORIN, J.; CAMPOS, B. Carbon dioxide efflux in a rhodic hapludox as affected by tillage systems in southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 325-334, 2009.

CONTE, P.; AGRETTO, A.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v. 135, n. 3, p. 515-522, 2005

DALMAGO, G. A.; BERGAMASCHI, H. GERGONCI, J. I. KRÜGER, C. A. M. B.; COMIRAN, F. HECKLER, B. M. M. Retenção e disponibilidade de água às plantas, em solo

sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v.13, p. 855-864, 2009.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Relatório técnico anual do Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados, 1978 – 1979**. Planaltina: EMBRAPA – CPAC, 1980. 172 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA SOJA. **Tecnologias de produção de soja – Região Central do Brasil 2014**. Sistemas de Produção 16. Londrina: Embrapa Soja, 2013. 265 p.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição mineral de plantas: princípios e perspectivas**. Londrina: Editora Planta, 2006. 403 p.

FAGERIA, N. K.; STONE, L. F. Produtividade de feijão no sistema plantio direto com aplicação de calcário e zinco. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 1, p. 73-78, 2004.

FONSECA AF, CAIRES EF, BARTH G. Extraction methods and availability of micronutrients for wheat under a no-till system with a surface application of lime. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 67, n. 1, p. 60-70, 2010.

FREITAS, L. M. M.; LOBATO, E.; SOARES, W. V. Experimentos de calagem e adubação em solos sob vegetação de cerrado do Distrito Federal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 6, p. 81-89, 1971.

GARCÍA-MINA, J. M.; ANTOLÍN, M.C.; SANCHEZ-DIAZ, M. Metal-humic complexes and plant micronutrient uptake: a study based on different plant species cultivated in diverse soil types. **Plant and Soil**, Cham, v. 258, n. 1, p. 57-68, 2004.

IMPELLITTERI, C. A.; LU, Y.; SAXE, K. J.; ALLEN, H. E.; PEIJNENBURG, W. J. G. M. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils. **Environment International**, Amsterdam, v. 28, n., p. 401-410, 2002.

KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S.; SANTOS, E. J. S.; GATIBONI, L. G.; BORTOLUZZI, E. C.; XAVIER, F. M. Resposta de culturas à aplicação de calcário em superfície ou incorporado ao solo em campo nativo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, n. 4, 2000.

KAMINSKI, J.; SANTOS, D. R.; GATIBONI, L. C.; BRUNETTO, G.; SILVA, L. S. Eficiência da calagem superficial e incorporada precedendo o sistema de plantio direto em um Argissolosob pastagem natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 573-580, 2005.

LEAL, A. J. F.; LAZARINI, E.; RODRIGUES, L. R.; MURAISHI, C. T.; BUZETTI, S.; MARCARENHAS, H. A. A. Aplicação de calcário e culturas de cobertura na implantação do sistema plantio direto em cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 32, p. 2771-2777, 2008.

LEYTEM, A. B.; DUNGAN, R. S.; MOORE, A. Nutrient availability to corn from dairy manures and fertilizer in a calcareous soil. **Soil Science**, Philadelphia, v. 176, n.8, p. 426-434, 2011.

LINDSAY, W. L. Inorganic phase equilibria in soils. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. **Micronutrients in Agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p. 41-57.

- LOPES, A. S.; COX, F. R. A survey of the fertility status of surface soils under “cerrado” vegetation in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, n. 4, p. 742-748, 1977.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. A career perspective on soil management in the Cerrado Region of Brazil. **Advances in Agronomy**, Amsterdam, v.137, p.1-72. 2016.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. eds. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 1-64.
- LUCAS, R. E.; DAVIS, J. F. Relationships between pH values of organic soils and availabilities of 12 plant nutrients. **Soil Science**, New Brunswick, v. 92, n. 3, p. 177-1982, 1961.
- MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo**. São Paulo: Agronomica Ceres, 1976. 528 p.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic Press, 1995. 889 p.
- MENEZES, A. A.; DIAS, L. E.; NEVES, J. C. L.; SILVA, J. V. O. Disponibilidade de zinco para milho pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em solos de Minas Gerais, na presença e ausência de calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 417-424, 2010.
- MOORE, A.; HINES, S.; BROWN, B.; FALEN, C.; MARTI, H. M., CHAHINE, M.; NORELL, R.; IPPOLITO, J.; PARKINSON, S.; SATTERWHITE, M. Soil-plant nutrient interactions on manure-enriched calcareous soils. **Agronomy Journal**, v. 106, n. 1, p. 73-80, 2014.
- MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; KIEHL, J. C.; MARTIN-NETO, L.; PAULETTI, V. Formas químicas, disponibilidade de manganês e produtividade de soja em solos sob semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 1, p. 121-136, 2006.
- MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; KIEHL, J. C.; PAULETTI, V.; MARTIN-NETO L. M. Chemical forms in soil and availability of manganese and zinc to soybean in soil under different tillage systems. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.163, p. 41-53, 2016.
- MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; VOLNEI, P.; SILVA, B. M.; KIEHL, J. C.; SILVA, C. G. M. Effect of liming on micronutrient availability to soybean grown in soil under different lengths of time under no tillage. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 39, n. 1, p. 89-97, 2017.
- MUZILLI, O.; KALCKMANN, R. E. Estudo da correção da acidez dos solos do estado do Paraná III – Ensaio de campo, em Latossolos Roxo do Oeste. **Revista da Escola de Agronomia e Veterinária**, Curitiba, v. 5, p. 39-45, 1969.
- MUZILLI, O.; KALCKMANN, R. E.; MENDES, W. Estudo da correção da acidez dos solos do estado do Paraná II – Ensaio em vasos, com Latossolos Roxo do Oeste. **Revista da Escola de Agronomia e Veterinária**, Curitiba, v. 5, p. 34-38, 1969.
- MUZILLI, O.; KALCKMANN, R. E.; MUNHOZ, F. G. Estudo da correção da acidez dos solos do estado do Paraná I – Determinação de curvas de neutralização em Latossolos Roxo do Oeste. **Revista da Escola de Agronomia e Veterinária**, Curitiba, v. 5, p. 25-33, 1969.

- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES RLF; MELICIO ACFD. Copper availability as related to soil copper fractions in oxisols under liming. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 1, p. 167-173, 2003.
- NELSON, P. N. SU, N. Soil pH buffering capacity: a descriptive function and its application to some acidic tropical soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne,
- NORVEL, W. D.; LINDSAY, W. L. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, Mn and Cu with soils. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v. 33, p. 86-91, 1969.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.
- PALHANO, J. B.; SFREDO, G. J. CAMPO, R. J.; LANTMANN, A. F.; BORKERT, C. M. **Calagem para soja: recomendação para o estado do Paraná – Comunicado Técnico**. Londrina: CNPS-EMBRAPA, 1984. 13 p.
- PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME; L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, N. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, 2001.
- PIRES, F. R.; SOUZA, C. M.; QUEIROZ, D. M.; MIRANDA, G. V.; GALVÃO, J. C. C. Alteração de atributos químicos do solo e estado nutricional e características agronômicas de plantas de milho, considerando as modalidades de calagem em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p.121-131, 2003.
- PÖTTKER, D.; BEN, J. R. Calagem para uma rotação de culturas no sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 4, p. 675-684, 1998.
- RESENDE, A. L. **Adubação com micronutrientes no Cerrado**. Planaltina: CPAC-EMBRAPA, 2003. 43 p.
- RHEINHEIMER, D. S.; KAMINSKI, J.; LUPATINI, G. C.; SANTOS, E. J. S. Modificações em atributos químicos de solo arenoso sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 22, p. 713-721, 1998.
- RHEINHEIMER, D. S.; SANTOS, E. J. S.; KAMINSKI, J.; BORTOLUZZI, E. C.; GATIBONI, L. C. Alterações de atributos do solo pela calagem superficial e incorporada a partir de pastagem natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 4, p. 797-905, 2000.
- RITCHEY, K. D.; COX, F. R.; GALRÃO, E. Z.; YOST, R. S. Disponibilidade de zinco para as culturas do milho, sorgo e soja em Latossolo Vermelho-escuro argiloso. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 21, n. 3, 215-225, 1986.
- ROBIE, R. A.; WALDBAUM, D. R. **Thermodynamic properties of minerals and related substances of 298,15 °K (25 °C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures**. Washington: US Geological Survey, 1968. 456 p.
- RODRIGHERO MB, BARTH G, CAIRES EF. Aplicação superficial de calcário com diferentes teores de magnésio e granulometrias em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, n. 6, p. 1923-1736, 2015.
- ROSA, D. M.; NÓBREGA, L. H. P.; MAULI, M. M.; LIMA, G. P.; PACHECO, F. P. Substâncias húmicas do solo cultivado com plantas de cobertura em rotação com milho e soja. **Ciência Agronômica**. Fortaleza, v. 48, p. 221-230, 2017.

- RUBIO, R. P.; MORILO, E.; MADRID, L.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, T. Retention of copper by a calcareous soil and its textural fractions: influence of amendment with two agroindustrial residues. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 54, n. 2, p. 401-409, 2003.
- RUSSEL, R. S.; BARBER, D. A.; NEWBOULD, P. Nutritional Relationships between crops and the soil. **Outlook on Agriculture**, Los Angeles, v. 3, n. 3, p. 103-110, 1961.
- SALTON, J. C.; HERNANI, L. C.; FONTES, C. Z. **Sistema plantio direto: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília: Embrapa-SPI/Embrapa-CPAO, 1998. 248 p.
- SANTIAGO, A.; QUINTERO, J. M.; DELGADO. Long-term effects of tillage on the availability of iron, copper, manganese, and zinc in Spanish Vertisol. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 98, n. 2, p. 200-207, 2008.
- SANTOS, N. M.; ACCIOLY, A. M. A.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, J. A. G.; SILVA, I. R. Ácidos húmicos e carvão vegetal ativado como amenizantes em solo contaminado por chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 1, p. 345-351, 2014.
- SCHNITZER, M.; HANSEN, E. H. Organo-metallic interactions in soils: an evaluation of methods for the determination of stability constants of metalfulvic acid complexes. **Soil Science**, Philadelphia, v. 109, n. 6, p. 333-340, 1970.
- SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. **Stability constants of metal-ion complexes**. London: The Chemical Society, 1964. 754 p.
- SIQUEIRA NETO, M.; PICCOLO, M. C.; FEIGL, B. F.; VENZKE FILHO, S. P.; CERRI, C. E. P.; CERRI, C. C. Rotação de culturas no sistema plantio direto em Tibagi (PR). II – Emissões de CO₂ e NO₂. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 1023-1029, 2009.
- SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO - SBCS/COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - CQFS. **Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Comissão de Química e Fertilidade do Solo, 2004. 400 p.
- SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, C. A. C. Métodos de determinação de cálcio e magnésio trocáveis e estimativa do calcário residual em um Latossolo submetido à aplicação de calcário em superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 2, p. 663-673, 2008.
- SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E.; REIN, T. A. **Uso de gesso agrícola nos solos do Cerrado**. Circular Técnica 32. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2005. 19 p.
- SOUZA JUNIOR, I. G. **Mineralogia da fração argila e a distribuição de elementos-traço associados aos óxidos de ferro do horizonte B de solos do estado do Paraná**. 2009. 168 f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2009.
- SPARKS, D. L. **Environment soil chemistry**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2003. 352 p.
- SPARROW, L. A.; UREN, N. C. Manganese oxidation and reduction in soils: effects of temperature, water potential, pH and their interactions. **Soil Research**. Melbourne, v. 52, n. 5. p. 483-494, 2014.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 2008. 344 p.

- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.
- STEVENSON, F. J.; ARDAKANI, M. S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. **Micronutrients in Agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p. 79-114.
- TAN, K. H. **Principles of Soil Chemistry**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011, 362 p.
- TEIXEIRA, I. R.; SOUZA, C. M.; BOREM, A.; SILVA, G. F. Variação dos valores de pH e dos teores de carbono orgânico, cobre, manganês, zinco e ferro em profundidade em Argissolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes sistemas de preparo de solo. **Bragantia**, Campinas, v. 62, n. 1, p. 119-126, 2003.
- TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, J. D. **Soil fertility and fertilizers**. 4. ed. New York: Macmillan, 1985. 754 p.
- TROPAC, A. J.; ROCHELE, G. Limestone dissolution in stack gas desulfurization. **Environmental Progress**, Youngstown, v. 40, p. 61-67, 1982.
- VUKASINOVIC, I. Z.; TODOROVIC, D. J.; DORDEVIC, A. R.; RAJKOVIC, M. B. Depth distribution of available micronutrients in cultivated soil. **Journal of Agricultural Sciences**, Belgrade, v. 60, n. 2, p. 177-187, 2015.
- WANG, X.; TANG, C.; MAHONY, S.; BALDOCK, J. A.; BUTTERLY, R. C. Factors affecting the measurement of soil pH buffer capacity: approaches to optimize the methods. **European Journal of Soil Science**, London, v. 66, p. 53-64, 2015.
- WIETHÖLTER, S. **Calagem no Brasil**. Passo Fundo: EMBRAPA Trigo, 2000. 104 p.
- YIN, Y.; IMPELLITTERI, C. A.; YOU, S. J.; ALLEN, H. E. The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 287, n. 1-2, p. 107-119, 2002.
- ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Liming and ionic speciation of an oxisol under no-till system. **Scientia Agricola**, Piracicaba. v. 65, n. 2, p. 190-203, 2008.

CAPÍTULO 2
DISPONIBILIDADE DE Cu, Zn, Fe, Mn E Ni EM SOLOS DE DUAS
TOPOSSEQUÊNCIAS DE ARENITO E BASALTO

RESUMO

A relação da disponibilidade dos metais micronutrientes em função do pH não é sempre observada no solo como em soluções nutritivas. Portanto, objetivou-se identificar se a relação linear negativa entre pH e disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni ocorre em solos de atributos variados. Foram coletadas amostras dos horizontes A de solos de duas topossequências derivadas de basalto (LVdf, NVef, MXf e RLe) e arenito (LVd, PVd, Rd) em Maringá-PR, as quais tiveram o pH alterado de modo a se ter grande amplitude de acidez – pH 3,5, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5 e 8,5. Os solos não atingiram os níveis de pH almejados. Os solos de basalto tiveram patamares de metais micronutrientes superiores aos de arenito, exceto para o Fe. Nenhum dos solos derivados do arenito apresentou correlações significativas para os teores de Zn ou Ni; já o Fe teve correlação significativa com o pH nos 3 solos de arenito, a qual foi negativa no LVd e PVd e positiva no Rd. O Cu apresentou correlações significativas negativas no LVd e PVd; não sendo significativa no Rd. Os solos derivados de basalto apresentaram ajustes em metade das análises de correlação. O teor de Zn apresentou correlações significativas no NVef, MXf e RLe, o Mn apresentou ajustes no LVdf, NVef e MXf, já Cu e Ni apresentaram ajustes somente no LVdf. Portanto, dos solos derivados de basalto, o que mais apresentou correlações significativas foi o LVdf, porém todas as correlações foram positivas. Ao se separar os solos em dois grupos, os dos solos derivados de basalto e os solos derivados de arenito, o grupo de solos de basalto apresentou correlações significativas negativas para os teores de Mn e Cu. No caso do Cu a correlação só foi significativa para o pH_{KCl} e não para o $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$. Já os teores de Fe se correlacionaram somente com os valores de pH_{KCl} , sendo positiva. Para o grupo de solos derivados do arenito só não houve correlação significativa para os teores de Cu. Para os teores de Zn e Mn as correlações foram positivas e para Fe e Ni foram negativas. Quando analisado o conjunto total de dados, houve correlação significativa negativa somente para o Fe. Em geral, a disponibilidade dos metais foi mais sensível no grupo de solos derivados de arenito. Os mecanismos envolvidos na disponibilidade de Cu, Fe e Ni nos solos derivados de basalto foram de natureza orgânica, para os solos derivados de arenito os mecanismos envolvidos na disponibilidade de Mn foram de natureza mineral. Por fim, a relação do pH com a disponibilidade de nutrientes não é universal em solos, sendo diferente de acordo com seus atributos.

Palavras-chave: Elementos-traço. Acidez do solo. Ni no solo

ABSTRACT

The relationship between micronutrient metals availability and pH is not always observed in the soil as in nutritive solutions. Therefore, the objective was to identify the Cu, Zn, Fe, Mn and Ni availability in relation to soil reaction in soils of varying attributes. It was collected topsoil samples of two toposequences, one derived from basalt (LVdf, NVef, MXf and RLe) and one from sandstone (LVd, PVd, Rd) (Brazilian System of Soil Classification), which had the pH altered to 8 pH levels from highly acid to highly alkaline. The soils did not achieve the desired pH levels. Basalt soils had higher levels of micronutrients than sandstone soils. The sandstone soils did not present correlation for Zn and Ni, but when all the sandstone soils were grouped, only Cu did not show any adjustment, the Zn and Mn correlation had positive direction. Basalt soils presented adjustments in half of the correlation analyzes, Zn and Mn presented adjustments in 3 of the soils, Cu and Ni presented adjustment in only one soil, both with positive direction. The soil with higher correlation between metals and pH was the LVdf, which presented correlations for Cu, Fe, Mn and Ni, but the direction was positive for any of them. When grouped, basalt soils had adjustments for Fe and Mn, positive for Fe and negative for Mn. Cu had adjustment only for pH_{KCl} determination in basalt soils. When the soils of the two toposequences were grouped, there was adjustment only for Fe. In general, the metal availability was more sensitive in sandstone group soils. The relation of pH to availability depended on soil characteristics. The mechanisms related in Cu, Zn and Ni availability, in soils derived from basalt, were associated to the organic matter. Mn availability was related to the inorganic fraction of the soils derived from sandstone.

Keywords: Trace elements. Soil acidity. Ni in soil.

2.1. INTRODUÇÃO

Um dos fatores mais limitantes dos solos tropicais e subtropicais do Brasil é a disponibilidade de metais micronutrientes (LOPES; GUILHERME, 2016), tanto que a expansão agrícola no século XX passou pela correção e manejo destes elementos (LOPES; GUILHERME, 2007).

Dentre os atributos do solo que possam afetar a disponibilidade dos micronutrientes catiônicos, o pH é frequentemente apontado como o mais importante, tanto que os manuais de adubação apresentam o clássico gráfico de disponibilidade de nutrientes, como Malavolta (1976), Figura 1,. Essa relação dos nutrientes foi estabelecida nos trabalhos de Arnon e Johnson (1942) e Arnon, Fratzke e Johnson (1942) colocada na forma gráfica por Russel, Barber e Newbould (1961), porém na figura original apenas havia o Fe de micronutriente. Lucas e Davis (1961) mostraram essa relação da acidez também para Cu, Zn e Mn, além do Fe, em solos orgânicos ácidos, que são a base da curva de micronutrientes catiônicos da Figura 1, além das equações de equilíbrio para Cu e Zn de Norvel e Lindsay (1969) (Equações 1 e 2), para Fe proposta por Sillén e Martell (1964) citados por Lindsay (1972) (Equações 3, 4, 5 e 6) e para Mn propostas por Robie e Waldbaum (1968) (Equações 7 e 8).

Contudo, o solo é uma matriz complexa com componentes minerais e orgânicos (vivos ou não) que interagem entre si e com a atmosfera de maneira distinta frente aos processos químicos, físicos e biológicos. Assim, o pH é um atributo que influencia em outros atributos do solo. O pH controla a especiação iônica e a solubilidade dos micronutrientes e também controla o balanço de cargas, sobretudo em solos altamente intemperizados (ALLEONI et al., 2009) por influenciar na ionização dos grupos funcionais (STEVENSON, 1994; IMPELLITTERI et al., 2002), sejam de origem orgânica ou mineral, além de influenciar na dissolução de minerais da fase sólida (SPOSITO, 2008).

Deste modo, o carbono orgânico (C_{org}) e a mineralogia também afetam a disponibilidade dos metais micronutrientes. O C_{org} tanto pela própria alteração das espécies em atividade a solução do solo, como também na forma de ácidos húmicos e fúlvicos possui cargas negativas/positivas que interagem com os metais micronutrientes. A interação do metal com o C_{org} pode aumentar sua solubilidade quando comparada às suas formas de hidróxidos (TAN, 2011). Contudo, o C_{org} não apenas pode reter metais impedindo sua remoção do sistema, mas também pode atenuar efeitos tóxicos no solo (FAQUIN et al., 1998). Atland, Buamscha e Horneck (2008), por exemplo, trabalhando com um substrato orgânico, relataram

tanto comportamento quadrático na disponibilidade dos elementos quanto regressões segmentadas em função dos pontos de inflexão abruptos.

Quanto à mineralogia, óxidos de ferro têm a capacidade de admitir em sua estrutura uma infinidade de elementos, inclusive metais que são micronutrientes (COSTA; BIGHAM, 2009), tanto que os óxidos ferrimagnéticos magnetita e maghemita possuem correlação com a disponibilidade de metais micronutrientes (CURI; FRANZMEIER, 1987; FERREIRA et al., 1994), apesar de os mecanismos que controlam a liberação desses elementos não estarem totalmente elucidados.

A importância de se retomar a investigação sobre a acidez e os micronutrientes deve-se ao fato de que o manejo da matéria orgânica pode, diante do exposto, alterar a relação do pH do solo com os micronutrientes, dependendo, ainda, da mineralogia do solo. Essa questão torna-se ainda mais relevante porque o paradigma do manejo do solo foi quebrado desde o advento do sistema de plantio direto, o que alterou a dinâmica da matéria orgânica do solo em quantidade (RHEINHEIMER et al., 2000; AQCUA et al., 2013) e também em qualidade ao se incrementar o teor de ácidos fúlvicos, especialmente quando há rotação de culturas (RHEINHEIMER et al., 1998; ROSA et al., 2017).

Na década de 70 do século XX, foi relatado que solos do Cerrado do Brasil possuíam baixos teores de micronutrientes. Diversas experiências relataram resposta à adubação com micronutrientes (BRITTO et al., 1971a; BRITTO et al., 1971b;) e também resposta negativa à calagem a partir de certo nível (FREITAS; LOBATO; SOARES, 1971). Contudo, poucos foram os estudos que tratavam da interação desses dois fatores, visto que a relação antagonica entre pH e micronutrientes já era conhecida e estabelecida, tanto que estes últimos autores explicaram a queda na produtividade de milho mediante a calagem como sendo efeito da diminuição da disponibilidade de micronutrientes, mesmo sem analisar os teores destes micronutrientes no solo ou nas plantas. Porém, algumas experiências mostraram ausência de resposta negativa a altas doses de calcário, como Embrapa (1980) e Ritchey et al. (1986), já evidenciando que, em se tratando de condições de campo, outras variáveis devem ser consideradas. Vale notar que nesta situação, o manejo do solo consistia de constantes arações e gradagens, o que pode causar a perda de matéria orgânica e maior adsorção dos cátions metálicos pelos minerais do solo.

Pelo exposto, as recomendações de calagem para o SPD são comedidas pela cautela ante a questão da disponibilidade de micronutrientes, tanto que publicações de referência propunham subdoses de calcário para se evitar uma excessiva alcalinização da superfície

(SALTON et al., 1998; SBCS/CQFS, 2004; EMBRAPA, 2013), já que sob SPD o calcário só pode ser aplicado superficialmente.

Por isso, a constante observância de resultados que contrariam essa relação, justamente em solos sob SPD, levanta a hipótese de que a influência do pH na disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni é distinta para solos que apresentam variações nos seus atributos químicos e mineralógicos.

Castro et al. (1992) observaram o aumento da disponibilidade de Cu, Zn e Mn com a adoção do sistema de plantio direto em uma área sem calagem superficial, o que foi atribuído à matéria orgânica do solo. Teixeira et al. (2003) observaram que a adoção do sistema de plantio direto aumentou o pH e também os teores de Cu, Zn e Mn em um Argissolo Vermelho-Amarelo, quando comparado com o sistema de plantio convencional.

Em um Latossolo Vermelho argiloso com aplicação de 1/3, 2/3 e 100% da dose de calcário recomendada para elevar a saturação por bases a 70%, Moreira et al. (2017) não encontraram diferenças nos teores de Cu, Fe, Mn e Zn em função da calagem superficial em solos sob SPD ao longo de 9 anos de cultivo, seja no solo ou nas plantas de soja. Fageria e Stone (2004) não observaram interação significativa entre doses de Zn e calagem, mesmo com uma dose de 24 t ha⁻¹ (seis vezes a dose necessária para elevar a saturação por bases a 70%), relatando ainda que o pH_{H2O} atingiu 7,3 e 6,9 em 0-10 e 10-20 cm de profundidade, respectivamente.

Portanto, a relação do pH com a disponibilidade de micronutrientes deve ser estudada em solos com diferentes atributos químicos e mineralógicos de modo a verificar como é esta relação. Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi verificar a relação do pH e C_{org} com a disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni em solos de topossequências de basalto e arenito na região de Maringá-PR.

2.2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1. Obtenção e caracterização das amostras

Foram coletadas amostras dos primeiros 20 cm dos horizontes A de perfis de solo de duas topossequências no município de Maringá-PR. A primeira é derivada do Arenito da Formação Caiuá, Grupo Bauru, localizada na Fazenda Experimental de Iguatemi (23° 27' S 51° 56' W) pertencente à Universidade Estadual de Maringá (FEI-UEM), Tabela 1. A segunda é derivada do Basalto da Formação Serra Geral, Grupo São Bento, coletada na região sul do perímetro urbano de Maringá-PR (23° 25' S 51° 57' W). Em nenhum dos perfis de solo houve ação antrópica.

Tabela 1. Solos, acrônimos, material de origem e posição no relevo dos solos utilizados

Solo	Acrônimo	Material de origem	Posição
Latossolo Vermelho distrófico	LVd	Arenito	Topo
Argissolo Vermelho distrófico	PVd		Costa
Neossolo Regolítico	Rd		Sopé
Latossolo Vermelho distroférrico	LVdf	Basalto	Topo
Nitossolo Vermelho eutroférrico	NVef		Ombro
Chernossolo Háplico férrico	MXf		Costa
Neossolo Litólico eutrófico	RLe		Sopé

2.2.2. Atributos químicos dos solos

A terra fina seca ao ar (TFSA) foi obtida após secagem e tamisamento em peneira ABNT nº10, com abertura de malha 2 mm. Na TFSA foram feitas determinações de pH em água, CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e KCl 1 mol L⁻¹. Foram determinados os teores trocáveis de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} extraídos por KCl 1 mol L⁻¹; o teor de C_{org} foi quantificado por oxidação via $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ seguida por titulometria com Fe_2SO_4 ; a acidez potencial (H+Al) foi extraída por solução de $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 0,5 mol L⁻¹ e titulada por NaOH 0,025 mol L⁻¹; P e K^+ extraídos por solução Mehlich-1 e determinados por colorimetria e fotometria de chama, respectivamente, todas conforme Embrapa (2011), porém com a etapa de agitação a 160 rotações por minuto (rpm). Todas as cachimbadas de amostras de solo tiveram sua massa aferida para maior precisão das determinações, exceto para pH, além disso todas as análises foram feitas em duplicata.

2.2.3. Análise granulométrica

A distribuição das percentagens de areia, silte e argila foi determinada pelo método densimétrico, com dispersão das amostras por agitação em solução contendo 4 g L⁻¹ de NaOH e 6 g L⁻¹ hexametáfosfato de sódio (Na(PO₃)₆), conforme Embrapa (2011), mas com modificações na composição da solução dispersora.

2.2.4. Teores de Fe e Al livre (Fe_d e Al_d) e Fe e Al associados a óxidos e hidróxidos pobremente cristalinos (Fe_o e Al_o)

Os teores de Fe_d e Al_d foram determinados a partir da dissolução seletiva dos óxidos de ferro livres (hematita, goethita, maghemita, ferrihidrita, etc.) da TFSA em ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (MEHRA; JACSON, 1960). Foram colocados 500mg de TFSA em tubos de vidro com 40 ml de solução contendo citrato-bicarbonato de sódio (Na₃C₆H₅O 0,3 mol L⁻¹ + NaHCO₃ 1 mol L⁻¹ a pH 7,3) e aproximadamente 500 mg de ditionito de sódio (N₂S₂O₄). Os tubos foram brevemente agitados com auxílio de agitador de tubos (Vortex[®]) e colocados em aquecedor do tipo banho-maria a 75 °C com agitações ocasionais até a amostra ficar com coloração acinzentada. Por fim, o sobrenadante foi armazenado em frascos plásticos para as posteriores determinações dos teores de Fe e Al.

Os teores de Fe_o e Al_o foram extraídos pelo reagente TAMM a pH 3,0 (ácido oxálico ((COOH)₂.2H₂O) e oxalato de amônio ((NH₄)₂C₂O₄) (CAMARGO et al., 2009).

Foram colocadas 400 mg de TFSA com 40 ml de reagente TAMM em tubos de plástico tipo Falcon envoltos em papel alumínio para não expor o conteúdo à luz. Posteriormente, foram agitados em mesa agitadora horizontal (Tecnal[®] TE-1401) a 160 rpm durante 4 horas, em seguida foram centrifugados a 1800 rpm durante 10 minutos e o sobrenadante dos tubos foi armazenado em frascos plásticos para as posteriores determinações de Fe_o e Al_o.

2.2.5. Alteração do pH

Foi realizado um pré-teste para se identificar que quantidades de ácido e base seriam necessárias para elevar o pH das amostras para obter uma faixa desde 3,5 até 8,5 de pH em água deionizada (pH_{H2O}). Assim, foram utilizados HCl e NaOH, ambos 0,1 mol L⁻¹. Foram colocados 10 g de cada amostra de solo em copos plásticos, sempre em duplicata, juntamente com 25 ml de água deionizada mais o ácido/base (o teste se iniciou pelas amostras acidificadas). Posteriormente, as amostras foram agitadas em mesa agitadora horizontal (Tecnal[®] TE-1401) por 10 minutos e mantidas em repouso por 30 minutos para prosseguir a

determinação do pH em potenciômetro (HANNA® HI 2221) equipado com eletrodo HANNA® HI 1131, então repetia-se o processo de agitação, repouso e determinação do pH até que a leitura de pH tivesse variação máxima de 0,15 unidade de pH, o que foi considerado como condição de equilíbrio.

Devido à dificuldade de se obter leituras estáveis nas amostras acidificadas, o procedimento foi todo refeito, sendo as amostras mantidas sob agitação ininterrupta por 12 horas a 160 rpm, de forma que todas as leituras se mostrassem constantes. Em seguida, foi feito o pré-teste das amostras alcalinizadas já com 12 horas de agitação ininterrupta e, assim, também obtiveram-se leituras estáveis.

Diante da experiência do pré-teste, as doses de ácido e base foram determinadas, as quais estão apresentadas na Tabela 2. Nesta etapa, foram utilizados HCl 0,1 mol L⁻¹ e Ca(OH)₂ 0,01 mol L⁻¹, este último escolhido pelo fato do Ca ser o cátion dominante no complexo de troca e na solução do solo. Para tal, foram colocados 50 g de amostra em copos plásticos de 300 ml e adicionadas suas respectivas alíquotas de ácido ou base e, então, foi adicionada água deionizada de modo que o montante ácido/base mais água totalizasse 125 ml, que é a mesma proporção entre solo e solução utilizada no pré-teste.

Tabela 2. Quantidade de ácido e base aplicada às amostras de sete solos para alterar seus níveis de pH

pH calculado	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻
	mmol kg ⁻¹													
	LVd	PVd	Rd	LVdf	NVef	MXf	RLe							
3,5	47		41		44		151		238		421		376	
4,5	24		17		13		19		146		248		168	
5,0		42	5		8		16		105		172		121	
5,5		90		33	4			42	76		117		83	
6,0		140		67		25		129	48		61		45	
6,5		222		133		67		268		200		61		149
7,5		682		200		133		458		500		154		427
8,5		1002		553		533		833		667		1000		699
pH inicial	4,2		5,5		5,9		5,4		6,5		6,0		6,6	
CTC ¹	6,42		2,11		1,59		6,55		11,43		17,90		15,11	
C ²	20,2		7,7		4,1		21,6		23,8		26,9		17,1	

¹cmol_c kg⁻¹; ²g dm⁻³

As amostras foram agitadas ininterruptamente por 12 horas a 160 rpm e, logo em seguida, foram colocadas em estufa de circulação forçada de ar (Tecnal® TE-394/2) a 55 °C até que estivessem secas, o que variou de amostra para amostra, contudo todas secaram entre

48 e 72 h. Em seguida, foram destorroadas delicadamente em almofariz de porcelana e tamisadas em peneira ABNT nº10, de abertura de malha de 2 mm, e acondicionadas em sacos plásticos para posteriores análises.

2.2.6. Análises mineralógicas de difratometria de raios-X (DRX) da TFSA

Primeiramente, as amostras foram fracionadas em areia, silte e argila. Para tal, foram dispersos 50 g de TFSA de cada solo com 20 ml de NaOH 0,1 mol L⁻¹ mediante agitação por 8 horas em mesa agitadora horizontal Tecnal[®] modelo TE-1401. Logo após, o material foi tamisado em peneira de abertura de malha de 0,053 mm para a separação da areia. A suspensão de silte e argila foi colocada em frascos plásticos de 2 L e mantida em repouso. A cada 8 horas, foi feito o sifonamento da porção superior da suspensão (10cm) contendo a argila suspensa, conforme a Lei de Stokes, que foi imediatamente vertida para outro frasco plástico. O frasco com a suspensão de silte+argila era completado com água toda vez que a porção superior era removida e o frasco onde era vertida a suspensão de argila tinha sua água descartada por sifonamento tão logo a argila floculasse – com auxílio de MgCl₂.7H₂O 1 mol L⁻¹, sendo o procedimento repetido na íntegra por 42 dias.

A suspensão final de silte foi seca em estufa de circulação forçada de ar Tecnal[®] modelo TE-394/2, a 65 °C, por 48 horas e depois destorroada delicadamente em almofariz de porcelana. A suspensão final de argila foi, após remoção do excesso de MgCl₂.7H₂O 1 mol L⁻¹ com água deionizada, congelada com N₂ líquido e liofilizada em um equipamento Christ[®] modelo Alpha 1-2 LD Plus.

As difratometrias de raios-X foram obtidos pelo método do pó em um equipamento Shimadzu XRD D6000 instalado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá, utilizando de radiação de CoK α e equipado com monocromador de carbono, operando a 30mA e 40kV com velocidade de varredura de 0,02.2°/0,6 segundos com amplitude de 5 a 45° 2 θ . A identificação dos minerais foi feita no software X'pert High Score Plus[®] versão 2.0a, utilizando o banco de dados contido no pacote PDF2RegWiz.

2.2.7. Determinação de pH após tratamento ácido/base e pH_{PCZ}

As determinações de pH foram feitas por potenciometria, com potenciômetro HANNA[®] HI 2221 e eletrodo HANNA[®] HI 1131, em soluções de H₂O e KCl 1 mol L⁻¹ (pH_{KCl}) na relação 1:2,5. Foram colocados 5 cm³ de TFSA em copos plásticos de 50 ml e

adicionados 12,5 ml das respectivas soluções, posteriormente foram agitadas por 10 minutos em mesa agitadora horizontal (Tecnal[®] TE-1401) a 160 rpm e mantidas em repouso por 30 minutos. Após o período de repouso, foram feitas as leituras no sobrenadante.

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi estimado pelo modelo de Keng e Uehara (1974) a partir das leituras anteriores, onde $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 2 \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$.

2.2.8. Extração e determinação dos teores disponíveis de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni

Foi utilizada a solução Mehlich-1 (pH \approx 1,2), em função do intuito ser avaliar o efeito da alteração do pH tanto na fração dos elementos mais prontamente disponíveis quanto na fração dos elementos adsorvidos mais fortemente.

Para tal, foram colocados em copos plásticos aproximadamente 5 g de solo juntamente com 50 ml da solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), agitados em mesa agitadora horizontal (Tecnal[®] TE-1401) durante 10 minutos a 160 rpm. As amostras foram mantidas em repouso até que houvesse decantação da argila para, então, o sobrenadante ser filtrado em papel quantitativo de modo a se obter uma solução límpida e, por fim, as soluções foram armazenadas em frascos de vidro para análises posteriores.

A determinação dos elementos foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer[®] modelo PinAAcle 900F, utilizando chama de ar-acetileno.

2.2.9. Análises estatísticas

Os dados foram avaliados por meio de correlações entre pH e os teores de metais por meio do procedimento Proc Corr do software SAS (2004), sendo consideradas significativas as correlações com p-valor<0,05.

2.3. RESULTADOS

2.3.1. Atributos químicos dos solos

Os sete solos apresentaram grande amplitude de características químicas, Tabela 3. Os teores de C_{org} variaram de 4,1 (Rd) a 26,9 $g\ dm^{-3}$ (MXf); a CTC de 1,59 (PVd) a 17,90 $cmol_c\ dm^{-3}$ (MXf) e o teor de argila de 4 (PVd) a 59% (NVef). Quanto às variáveis eletroquímicas, o ΔpH de todos os solos mostraram a predominância de cargas negativas.

O pH_{PCZ} dos solos tiveram amplitude de 3,0 a 4,0; mesmo pra os solos PVd e Rd que apresentaram os menores teores de C_{org} , 7,7 e 4,1 $g\ dm^{-3}$, respectivamente. Esses dois solos apresentaram também os menores teores de óxidos de Fe, tanto na forma de Fe_d quanto na Fe_o , Tabela 4. Estas formas de óxidos de ferro possuem predominância de cargas positivas na faixa de pH dessas amostras (FINK et al., 2016) logo, o baixo teor destes minerais é que pode ter compensado os baixos teores de C_{org} dessas amostras para fazer com que o pH_{PCZ} fosse semelhante aos demais solos ricos em C_{org} . Os valores de pH_{PCZ} foram baixos mesmo para os solos de arenito, fato que seria explicável pela presença de minerais de argila 2:1 já que o LVd e o PVd possuem baixo teor de C_{org} , contudo não se espera que um LVd, em virtude de seu alto grau de intemperismo, o possua em quantidade relevante. De qualquer maneira, as variáveis eletroquímicas das amostras de solo estudadas merecem uma investigação químico-mineralógica à parte.

Tabela 3. Atributos químicos e análise granulométrica dos solos

	pH			P mg dm ⁻³	C _{org} g dm ⁻³	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SB ¹	CTC ²
	H ₂ O	CaCl ₂	KCl									
LVd	4,2	3,5	3,6	3,9	20,2	6,9	6,0	0,15	0,16	0,07	0,38	6,42
PVd	5,5	4,4	4,3	2,0	7,7	1,3	1,4	0,33	0,26	0,07	0,66	2,11
Rd	5,9	4,6	4,6	1,0	4,1	0,1	0,8	0,53	0,22	0,07	0,82	1,59
LVdf	5,4	4,5	4,3	5,3	21,6	0,25	3,7	1,78	0,85	0,18	2,81	6,55
NVef	6,5	5,4	5,0	23,8	23,4	0	2,9	6,36	1,60	0,58	8,53	11,43
MXf	6,0	5,4	5,0	6,6	26,8	0	3,4	10,33	3,50	0,67	10,33	17,90
RLe	6,6	5,7	5,2	4,9	17,1	0,3	2,0	8,07	4,33	0,75	13,15	15,11
	m ³	V ⁴		Δ pH ⁵	pH _{PCZ} ⁶			Areia	A.F. ⁷	A.G. ⁸	Silte	Argila
	%									%		
LVd	78	6		-0,6	3,0			75	43	32	2	23
PVd	91	31		-1,2	3,1			96	31	65	0	4
Rd	11	52		-1,3	3,3			93	61	32	1	6
LVdf	8	43		-1,0	3,3			47	21	27	8	45
NVef	0	75		-1,5	3,6			25	15	10	16	59
MXf	0	81		-1,0	4,0			36	20	16	19	45
RLe	2	87		-1,4	3,9			42	24	18	23	35

¹soma de bases; ²capacidade de troca catiônica; ³saturação por Al; ⁴saturação por bases; ⁵pH_{KCl}- pH_{H₂O}; ⁶ponto de carga zero; ⁷areia fina; ⁸areia grossa

Os solos derivados de basalto apresentaram maiores teores de óxidos de Fe e Al que os derivados de arenito, Tabela 4, visto que o arenito é uma rocha sedimentar rica em sílica e pobre em Fe, portanto são solos ricos em quartzo herdado do material de origem.

A relação Al_o/Al_d observada foi alta, especialmente para os solos LVdf e RLe, que é maior que 1, o que indicaria que o teor de oxi-hidróxidos de alumínio pobremente cristalinos nos solos é maior do que as formas livres. Porém, espera-se que a extração por solução DCB dissolva tanto os menos quanto os mais cristalinos, o que, em teoria, torna impossível que o Al_o seja maior que o Al_d. De fato, resultados como o do presente trabalho já foram observados por Pedrotti et al. (2003) e Oliveira et al. (2010). Dessa maneira, é bem provável que o reagente TAMM consiga extrair outras formas de Al, como associado ao C ou a outros minerais, como evidenciado por Cunha et al. (2015).

Tabela 4. Teores de ferro e alumínio associados às formas pobremente cristalinas (Fe_o e Al_o) e de Fe e Al livres (Fe_d e Al_d) da TFSA dos solos

	Fe_o	Al_o	Fe_d	Al_d	Fe_o/Fe_d	Al_o/Al_d
	————— % —————					
Solos derivados do arenito						
LVd	0,22	0,21	3,20	0,19	0,07	1,11
PVd	0,05	0,05	0,35	0,06	0,15	0,76
Rd	0,09	0,04	1,02	0,09	0,09	0,50
Solos derivados do basalto						
LVdf	0,56	0,44	11,09	0,57	0,05	0,77
NVef	1,90	0,50	19,69	0,60	0,10	0,84
MXf	1,28	0,54	15,08	0,64	0,08	0,83
RLe	0,73	0,60	9,95	0,42	0,07	1,42

2.3.2. Mineralogia das frações dos solos

A Figura 1 apresenta os DRX das frações areia, silte e argila dos solos utilizados. A fração areia dos solos derivados do arenito (a) apresentou reflexos apenas de quartzo, já os solos derivados de basalto (b) apresentaram, além do quartzo, também hematita, magnetita e também rutilo apenas para o NVef. O reflexo da magnetita d_{311} foi menos intenso quanto mais intemperizado o solo, ou seja, na sequência RLe > MXf > NVef > LVdf, no caso dos solos derivados de basalto. Para o quartzo, em geral, os reflexos foram mais intensos quanto menos intemperizado o solo na topossequência de arenito, já na topossequência de basalto os reflexos do quartzo foram mais intensos quanto mais intemperizado o solo, as exceções foram os reflexos d_{011} e d_{100} do NVef e LVd.

Além dos minerais identificados anteriormente na fração areia, a fração silte apresentou caulinita, gibbsita, e esmectita/vermiculita. Os reflexos da caulinita da fração silte dos solos derivados de arenito (c) são mais intensos quanto mais intemperizados os solos para os planos d_{001} e d_{020} . Já o reflexo do plano d_{131} é mais intenso, contudo é provável que a presença de caulinita seja pela agregação das partículas e a dificuldade de separá-las quimicamente. Nos solos derivados de basalto (d) os reflexos dos óxidos de ferro hematita e magnetita são menos intensos para o RLe, contudo não houve a sequência de intensidade em relação ao grau de intemperismo como nos casos anteriores. O reflexo da gibbsita d_{002} destes solos derivados de basalto foi mais intenso quanto mais avançado o intemperismo (MXf < NVef < LVdf), tanto que não esteve presente no RLe.

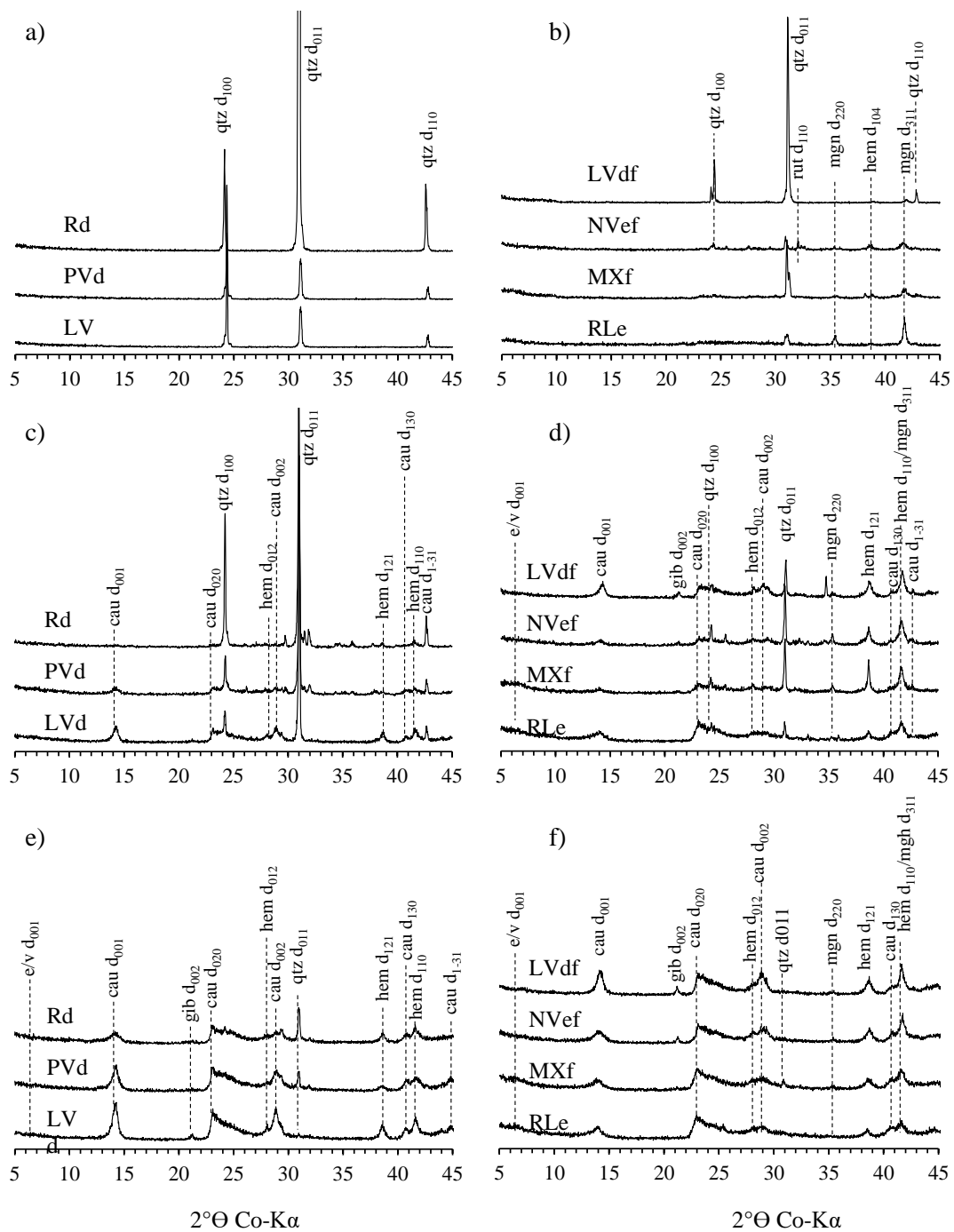


Figura 1. Difratomogramas de raios-X das frações areia (a;b), silte (c;d) e argila (e;f) dos solos utilizados. Qtz: quartzo, rut: rutilo, mgn: magnetita, hem: hematita, cau: caulinita, e/v: esmectita/vermiculita, gib: gibbsita.

As frações silte e argila de todos os solos derivados de arenito e basalto apresentaram reflexos de hematita. No caso dos solos derivados de arenito, o único reflexo da magnetita foi do plano d_{311} a $41,7^\circ$ que é o mesmo do plano d_{110} da hematita. Os solos derivados de basalto também apresentaram o reflexo do plano d_{220} , o que mostra que os solos derivados de arenito não possuem este mineral na fração silte.

Os DRX da fração argila dos solos utilizados apresentaram reflexos, além dos já identificados anteriormente, de esmectita/vermiculita. O plano d_{001} dos minerais 2:1 tiveram reflexos maiores nos solos RLe e MXf. O plano d_{002} gibbsita apresenta reflexos mais intensos nos solos com maior grau de intemperismo (LVd, LVdf e NVef).

2.3.3. Acidez dos solos e disponibilidade de micronutrientes

De modo geral, os solos não atingiram os níveis de pH pretendidos (Tabela 2), tanto na faixa ácida (pH 3,5) quanto na faixa alcalina (pH 8,5). Os solos LVd e Rd tiveram como limite ácido de pH 3,1 e 3,4, respectivamente. Os solos LVdf, RL e PVd, Tabela 5, atingiram valores de pH mais próximos aos almejados, que foram 3,6, 3,8 e 3,9, respectivamente. Quanto à adição de base, os solos ficaram aquém do pH máximo almejado de 8,5. Apenas o solo RI teve pH acima da neutralidade, que foi de 7,3. O solo com menor amplitude de acidez foi o LVd, com variação de pH de 3,1 a 4,6. A dificuldade de elevação de pH pode ter ocorrido em função da utilização de Ca(OH)_2 em vez de NaOH como no pré-teste, pois sua solubilidade é menor, além do NaOH ter efeito dispersante, o que aumenta o contato entre a fase sólida e líquida. O Ca(OH)_2 foi usado pelo fato do Ca ser o íon dominante no complexo de troca e na solução dos solos.

As amplitudes de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ observados, Tabelas 5 e 6, foram de 3,1 a 4,6 para LVd; 3,9 a 6,9 para PVd; 3,4 a 6,9 para Rd; 3,6 a 5,9 para LVdf; 4,2 a 6,5 para NVef; 4,1 a 6,6 para MXf; e 3,8 a 7,3 para RLe. Apesar de não serem as amplitudes planejadas inicialmente, esses níveis de acidez foram suficientes para o presente trabalho, pois contemplam, em geral, as faixas de pH representativas de solos cultivados, como bem mostra a Tabela 1 do Capítulo 1.

Tabela 5. Teores de metais extraídos pelo extrator Mehlich-1 em amostras de solos derivados de arenito após alteração do pH

pH		Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
H ₂ O	KCl					
LVd						
3,1	3,2	1,44	0,98	160,76	14,18	0,63
3,5	3,1	1,48	0,87	163,67	9,34	0,63
4,3	3,3	1,41	1,21	156,21	13,49	0,66
4,3	3,4	1,28	1,25	118,85	11,59	0,60
4,4	3,4	1,34	1,11	135,69	12,24	0,63
4,5	3,5	1,53	1,01	154,72	12,24	0,64
4,5	3,7	1,17	0,99	123,71	11,08	0,64
4,6	3,9	1,27	0,88	134,93	11,24	0,62
Média LVd		1,36	1,04	143,57	11,92	0,63
PVd						
3,9	3,5	1,21	2,10	84,62	136,43	0,47
5,0	4,3	1,19	1,43	64,05	124,67	0,43
5,9	5,1	1,03	1,32	69,86	121,81	0,47
6,3	5,1	0,97	1,42	81,83	147,37	0,49
6,3	5,4	0,96	1,63	69,05	140,39	0,44
6,3	5,6	0,97	1,36	71,82	153,17	0,46
6,4	5,8	0,98	1,50	66,65	143,30	0,46
6,9	6,6	1,05	1,37	68,17	132,27	0,49
Média PVd		1,04	1,52	72,01	137,43	0,46
Rd						
3,4	3,4	1,99	1,74	67,6	71,5	0,62
4,8	4,1	2,14	1,73	64,0	64,1	0,57
5,3	4,3	2,02	1,59	61,5	65,7	0,61
5,7	4,6	2,03	1,56	62,3	63,8	0,56
5,9	4,8	2,00	2,19	67,4	56,8	0,59
6,0	4,9	2,05	1,72	67,9	56,7	0,59
6,2	5,3	2,07	1,57	76,2	57,0	0,59
6,9	6,5	2,22	1,78	74,2	57,6	0,61
Média Rd		2,07	1,73	67,64	61,79	0,59
Média geral		1,49	1,43	94,41	70,38	0,56

A amplitude dos teores dos micronutrientes foi maior para os solos derivados de basalto, Tabela 6, exceto os teores de Fe que foram de 94,41 para o arenito e 61,81 mg kg⁻¹ para o basalto, destacando-se o LVd que apresentou os teores mais elevados dentre todos os solos com média de 143,57 mg kg⁻¹. A princípio parece inverossímil que os solos derivados de arenito tenham mais Fe que os de basalto, pois, de fato, os solos derivados de basalto possuem maiores teores de Fe_d e Fe_o. Porém, os altos teores de Fe determinados com o extrator Mehlich-1 nos solos derivados de arenito, Tabela 5, são compatíveis com a dissolução seletiva. Por exemplo, o PVd apresentou 0,05 % de Fe_o que é equivalente a 500 mg kg⁻¹, e 72,01 mg kg⁻¹ de Fe por Mehlich-1, logo são totalmente possíveis os altos teores de Fe por Mehlich-1 observados. Portanto, é provável que os solos derivados do arenito tivessem menor estabilidade dos minerais ricos em Fe frente ao ataque ácido feito pela solução Mehlich-1, que pôde propiciar maior liberação de Fe. Silva et al. (2009) também encontraram teores de Fe maiores para dois Argissolos Vermelhos distróficos arenosos (oriundos também do Arenito Caiuá) em comparação a Latossolos e Nitossolos distroféricos de textura argilosa, com aproximadamente 150mg dm⁻³ de Fe extraído pela solução Mehlich-1 contra aproximadamente 50 mg dm⁻³ nos Latossolos e Nitossolos distroféricos.

Tabela 6. Teores de metais extraídos pelo extrator Mehlich-1 em amostras de solos derivados de basalto após alteração do pH

pH H ₂ O	pH KCl	Cu	Zn	mg kg ⁻¹		
				Fe	Mn	Ni
LVdf						
3,6	3,6	10,03	7,14	61,97	297,49	0,85
4,8	4,2	8,35	6,20	56,54	225,58	0,87
5,1	4,3	9,37	6,11	61,02	264,77	0,84
5,7	4,5	10,46	6,51	68,75	307,44	0,91
5,8	4,5	10,77	7,83	68,14	312,22	0,91
5,9	4,7	10,30	6,66	65,80	315,67	0,92
5,9	4,8	10,21	6,50	69,97	314,56	0,94
5,9	5,0	11,11	7,21	78,10	325,73	0,97
Média LVdf		10,08	6,77	66,29	295,43	0,90
NVef						
4,2	3,9	21,03	12,16	54,89	344,30	1,98
4,7	4,3	20,31	11,29	53,93	296,29	1,93
5,1	4,5	16,84	9,91	47,73	257,31	1,72
5,1	4,6	19,43	10,63	53,50	249,91	1,93
6,3	5,0	20,13	10,56	56,92	190,48	1,91
6,4	5,2	17,71	10,01	51,97	216,21	1,76
6,4	5,4	18,06	10,24	56,39	197,01	1,82
6,5	5,5	21,21	10,98	68,71	209,89	2,05
Média NVef		19,34	10,72	55,50	245,17	1,89
MXf						
4,1	4,0	13,05	18,12	54,48	676,07	3,62
4,8	4,5	14,56	19,90	60,76	620,13	3,80
5,2	4,8	12,43	17,58	52,54	416,14	3,43
5,6	5,0	11,18	14,11	48,74	277,29	3,03
5,5	5,0	12,33	14,67	54,04	322,54	3,44
6,3	5,1	10,47	13,43	52,71	304,77	2,96
6,4	5,3	10,89	14,06	51,57	233,45	2,98
6,6	5,6	14,24	17,61	60,76	322,18	3,71
Média MXf		12,39	16,18	54,45	396,57	3,37
Rle						
3,8	3,6	19,52	10,30	74,35	228,85	1,87
4,7	4,5	17,69	9,19	66,63	170,72	1,58
5,2	4,7	15,00	8,02	60,26	151,81	1,46
5,3	4,9	15,88	8,18	63,40	148,15	1,51
5,7	5,2	19,28	8,78	71,18	163,22	1,63
6,8	5,5	14,57	7,36	66,07	152,36	1,39
7,2	5,8	14,96	9,29	101,79	225,39	1,91
7,3	5,9	14,57	6,95	64,20	152,15	1,40
Média Rle		16,43	8,51	20,98	174,08	1,59
Média Geral		14,56	10,55	61,81	277,81	1,94

Os teores de Mn foram elevados tanto nas amostras dos solos derivados de basalto quanto nas dos solos derivados de arenito, com média geral de 277,81 e 70,38 mg kg⁻¹, respectivamente. Destacaram-se os teores de Mn elevados mesmo nos PVd e Rd do arenito, Tabela 5, com médias de 137,43 para o primeiro e 61,79 mg kg⁻¹ para o segundo.

2.3.4. Correlações entre micronutrientes e pH do solo

Os teores de Cu nos solos derivados de arenito se correlacionaram negativamente com o pH no LVd e PVd, com valores de coeficiente de correlação “r” de -0,52 e -0,80 para pH_{H2O} e -0,70 e -0,68 para pH_{KCl}, respectivamente, Tabela 7. Já no caso dos solos derivados de basalto apenas no LVdf houve correlação significativa entre o teor de Cu e o pH com valores de coeficiente de correlação “r” de 0,54 e 0,52 para pH_{H2O} e pH_{KCl}.

Nascimento, Fontes e Melicio (2003) trabalharam com amostras de diversos Latossolos Vermelhos de Minas Gerais incubadas com mistura de CaCO₃ e MgCO₃ para atingir pH_{H2O} entre 6,5 e 7,0 e observaram correlação significativa positiva entre Cu e pH para as amostras que receberam corretivo, sendo que as que não receberam corretivo não apresentaram correlação com pH. Essas amostras apresentaram correlação negativa com o C_{org}, seja para as amostras tratadas ou não tratadas com CaCO₃+MgCO₃.

Os teores de Zn não apresentaram correlações significativas com o pH em nenhum dos solos derivados de arenito. Brennan, Bolland e Bell (2005) não observaram influência do pH na diminuição da disponibilidade de Zn em solos incubados com CaCO₃ e, assim como os solos derivados de arenito do presente trabalho, o solo estudado por esses autores possuía baixo teor de óxidos de Fe, 0,54 %, além de baixo teor de C_{org}, 0,8 g dm⁻³. Já no caso dos solos derivados de basalto, apenas o LVdf não mostrou correlação significativa, mas mesmo assim com p-valor próximo ao nível de significância adotado, que foram de 0,0579 e 0,0521, para o pH_{H2O} e o pH_{KCl}, respectivamente. Os solos NVec e o RLe apresentaram correlações significativas entre Zn e pH com coeficiente de correlação “r” de -0,68 e -0,59, respectivamente; para o pH_{H2O}, e -0,59 e -0,62, respectivamente, para o pH_{KCl}.

Houve correlações significativas entre o teor de Fe e os valores de pH em todos os solos derivados de arenito, com coeficiente de correlação “r” de -0,63, -0,64 e 0,40^{ns} para o LVd, PVd e Rd, respectivamente. Nos solos derivados de basalto só houve correlação significativa no LVdf com coeficiente de correlação “r” de 0,73.

Dentre os solos derivados de arenito, os teores de Mn apresentaram correlação significativa somente para o Rd com coeficiente de correlação “r” de -0,82. Dentre os solos

derivados de basalto, houve correlações significativas para o LVdf, NVef e MXf com valores de coeficiente de correlação “r” de 0,60, -0,94 e -0,80, respectivamente.

Os teores de Ni apresentaram correlação significativa com o pH apenas para o solo LVdf derivado de basalto ($r=0,84$). Apesar do intuito não ser avaliar a disponibilidade frente ao pH, Martins, Bataglia e Camargo (2003) não observaram alteração nos teores de Ni em função de calagem em solo que recebeu lodo de esgoto. Macedo (2016), também não observou diminuição dos teores de Ni em um Nitossolo argiloso distrófico quando recebeu doses de Ni de 0, 0,1, 0,5 e 1,0 mg dm⁻³ sob dois níveis de calagem e cultivado com soja e girassol em casa de vegetação.

Como visto, as correlações não foram todas negativas, o Rd apresentou correlação positiva entre o teor de Fe e pH_{KCl}. O solo LVdf apresentou correlações positivas entre os teores de Cu, Fe, Mn e Ni e os valores de pH. Essas correlações positivas são de difícil explicação, especialmente pelo fato de o solo LVdf ser o único a apresentar este comportamento.

Tabela 7. Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais nos diferentes solos em função do pH

Ph	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
LVd					
H ₂ O	-0,52	0,31	-0,63	-0,11	-0,04
p-valor	0,04	0,24 ^{ns}	0,01	0,68 ^{ns}	0,89 ^{ns}
KCl 1M	-0,70	-0,10	-0,62	-0,06	-0,10
p-valor	<0,01	0,71 ^{ns}	0,01	0,82 ^{ns}	0,71 ^{ns}
PVd					
H ₂ O	-0,80	-0,45	-0,64	0,30	0,30
p-valor	<0,01	0,08 ^{ns}	0,01	0,26 ^{ns}	0,26 ^{ns}
KCl 1M	-0,68	-0,41	-0,72	0,23	0,33
p-valor	<0,01	0,12 ^{ns}	0,002	0,39 ^{ns}	0,21 ^{ns}
Rd					
H ₂ O	0,29	0,08	0,40	-0,82	-0,23
p-valor	0,28 ^{ns}	0,77 ^{ns}	0,12 ^{ns}	<0,01	0,39 ^{ns}
KCl 1M	0,41	0,06	0,56	-0,70	-0,07
p-valor	0,11 ^{ns}	0,81 ^{ns}	0,02	<0,01	0,81 ^{ns}
LVdf					
H ₂ O	0,54	0,07	0,73	0,60	0,84
p-valor	0,03	0,78 ^{ns}	<0,01	0,01	<0,01
KCl 1M	0,52	0,07	0,73	0,52	0,81
p-valor	0,04	0,81 ^{ns}	<0,01	0,04	<0,01
NVef					
H ₂ O	-0,21	-0,68	0,26	-0,94	-0,19
p-valor	0,43 ^{ns}	<0,01	0,33 ^{ns}	<0,01	0,41 ^{ns}
KCl 1M	-0,12	-0,59	0,43	-0,91	-0,10
p-valor	0,65 ^{ns}	0,02	0,09 ^{ns}	<0,01	0,72 ^{ns}
MXf					
H ₂ O	-0,26	-0,48	0,03	-0,80	-0,35
p-valor	0,32 ^{ns}	0,06 ^{ns}	0,92 ^{ns}	<0,01	0,19 ^{ns}
KCl 1M	-0,25	-0,49	0,01	-0,85	-0,34
p-valor	0,35 ^{ns}	0,05 ^{ns}	0,97 ^{ns}	<0,01	0,19 ^{ns}
RLe					
H ₂ O	-0,05	-0,59	0,27	-0,24	-0,24 ^{ns}
p-valor	0,85 ^{ns}	0,02	0,30 ^{ns}	0,38 ^{ns}	0,37
KCl 1M	-0,06	-0,62	0,29	-0,23	-0,24 ^{ns}
p-valor	0,81 ^{ns}	0,01	0,27 ^{ns}	0,39 ^{ns}	0,36

n=16. ^{ns}não significativo a p<0,05

Houve correlação significativa para apenas dois metais para os solos LVd, PVd, Rd, NVef e MXf. O RLe apresentou somente uma correlação significativa, enquanto o solo LVdf apresentou ajustes significativos para quatro micronutrientes. A falta de ajuste indica que, dentro da faixa de pH atingida, não há tendência de correlação entre a disponibilidade dos metais, Tabela 8.

À exceção do LVd, as faixas de pH atingidas e estudadas no presente trabalho compreendem solos cultivados, tanto que autores como Teixeira et al. (2003), Fageria e Stone (2004) e Moreira et al. (2017) obtiveram resultados em solos sob SPD que também não estão de acordo com a relação antagônica entre pH e micronutrientes, o que corrobora a hipótese do trabalho.

Tabela 8. Faixas de pH em que não houve correlação entre pH e teor de metais a $p < 0,05$

Solos	Limites de pH		Tamanho do Intervalo	Sem ajuste ¹
	mínimo	máximo		
Solos derivados do arenito				
LVd	3,1	4,6	1,5	Zn, Mn e Ni
PVd	3,9	6,9	3	Zn, Mn e Ni
Rd	3,4	6,9	3,5	Cu, Zn e Ni
Solos derivados do basalto				
LVdf	3,6	5,9	2,3	Zn
NVef	4,2	6,5	2,3	Cu, Fe e Ni
MXf	4,1	6,6	2,5	Cu, Fe e Ni
RLe	3,8	7,3	3,5	Cu, Fe, Mn e Ni

Os solos foram agrupados de acordo com seu material de origem (arenito ou basalto) e também foi feito um grupo com todos os solos para serem feitas correlações de Pearson, Tabela 9. Para o conjunto total de solos houve correlação significativa apenas para o teor de Fe e os valores de pH. Contudo, o agrupamento por material de origem, arenito ou basalto, pôde ajustar maior número de correlações.

Tabela 9. Coeficientes de correlação de Pearson entre os teores de metais em função do pH considerando o conjunto total dos dados

pH	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
Conjunto total solos (n=112)					
H ₂ O	0,15	0,12	-0,43	0,07	0,11
p-valor	0,25 ^{ns}	0,38 ^{ns}	<0,01	0,63 ^{ns}	0,43 ^{ns}
KCl 1M	0,20	0,20	-0,53	0,15	0,19
p-valor	0,14 ^{ns}	0,14 ^{ns}	<0,01	0,27 ^{ns}	0,16 ^{ns}
Solos derivados de arenito (n=48)					
H ₂ O	-0,05	0,38	-0,66	0,59	-0,51
p-valor	0,74 ^{ns}	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
KCl 1M	-0,06	0,38	-0,67	0,65	-0,55
p-valor	0,67 ^{ns}	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Solos derivados de basalto (n=64)					
H ₂ O	-0,13	-0,08	0,21	-0,33	0,03
p-valor	0,30 ^{ns}	0,51 ^{ns}	0,09 ^{ns}	<0,01	0,79 ^{ns}
KCl 1M	-0,31	-0,08	0,27	-0,25	0,04
p-valor	0,01	0,55 ^{ns}	0,03	0,04	0,74 ^{ns}

^{ns}não significativo a p<0,05

Os dois grupos apresentaram comportamentos distintos entre si. O grupo de solos derivados de arenito não apresentou correlação significativa apenas com o metal Cu. O metal Ni não havia apresentado correlação com qualquer solo derivado de arenito (Tabela 7), mas após o agrupamento (Tabela 9) o Ni passou a apresentar correlação significativa negativa com o pH do solo. Os teores de Mn e Zn tiveram correlação positiva com o pH no grupo de solos derivados de arenito. O grupo de solos derivados de basalto apresentou correlação significativa entre pH e os teores de Mn, Cu e Fe, sendo que nos dois últimos o ajuste foi só para o pH_{KCl}. De qualquer forma, os coeficientes de correlação de Pearson tiveram valores baixos. A correlação do Fe foi positiva e as do Cu e Mn foram negativas com os valores de pH. Desta maneira, apenas os teores de Cu tiveram comportamento semelhante entre os dois grupos de solo com correlações negativas fracas e não significativas.

Apesar de na Tabela 7 haver mais correlações significativas nos solos derivados de basalto, (55% dos casos contra 40 nos solos derivados de arenito), após o agrupamento (Tabela 9) foi o grupo de solos derivados de arenito o mais sensível às alterações do pH, o qual apresentou correlação para 4 micronutrientes contra 1 dos solos derivados de basalto quando em função do pH_{H2O} e 4 contra 3 quando em função do pH_{KCl}.

O LVdf foi o solo que apresentou os resultados mais destoantes dentre os solos avaliados, mas mesmo ao se fazer as correlações no grupo de solos derivados de basalto sem considerar o LVdf, excluindo-o como um *outlier*, as correlações significativas são as mesmas para esse grupo (dados não apresentados).

A relação antagônica entre o teor de micronutrientes e os valores de pH amplamente relatada na literatura, não foi unânime no presente trabalho. As correlações positivas observadas no LVdf reforçam ainda mais a não-universalidade da relação antagônica entre pH e micronutrientes.

2.4. DISCUSSÃO

O LVdf apresentou comportamento distinto dos demais solos, o qual pôde ser explicado pela Figura 1 do Capítulo 1 ou pela complexação via matéria orgânica, Figura 2 do Capítulo 1. Portanto, o LVdf foi desconsiderado para que fosse possível a interpretação do comportamento dos demais solos.

O Cu, segundo Stevenson (1994) e observado por Impellitteri et al. (2002) e Yin et al. (2002), é o metal que possui maior afinidade por complexos orgânicos, o que explica a falta de relação antagônica com o pH nos solos de basalto (Tabela 7), uma vez que apresentaram maiores teores de C_{org} comparados aos solos derivados de arenito, pois podem impedir a liberação do elemento em pH mais ácido e também impedir sua precipitação em pH mais próximo da neutralidade. Embora o LVd de arenito tenha alto teor de C_{org} sua relação foi antagônica com o pH em relação ao Cu, dessa maneira o C_{org} não poderia explicar a falta de correlação nos solos derivados de basalto, porém o LVd apresentou teor Al_o maior que Al_d indicando que parte deste Al extraído pela solução oxalato ácido de amônio está na verdade associado à matéria orgânica do solo, ou seja, pelo solo tratar-se de um sistema competitivo, o Al pode estar ocupando grande parte dos sítios de carga dos grupos funcionais da matéria orgânica e impedindo que esta complexa o Cu a ponto de evitar sua liberação em pH mais ácido, como proposto para os solos derivados de basalto.

Quanto ao Zn, os solos derivados de basalto apresentaram correlação negativa com o pH, já os derivados de arenito não apresentara correlação alguma, Tabela 7. Esse comportamento foi exatamente oposto ao do Cu descrito anteriormente. Assim, presume-se que os maiores teores de C_{org} dos solos derivados de basalto não impediram a liberação de Zn em pH mais ácido e tampouco impediram a precipitação deste Zn em pH mais próximo à neutralidade. Quanto aos solos derivados de arenito, tampouco o equilíbrio com a fase orgânica quanto à complexação pela matéria orgânica do solo podem explicar o comportamento do Zn. Além do mais, o agrupamento dos solos de arenito, Tabela 9, mostraram correlação positiva entre o pH e disponibilidade de Zn. Brennan, Bolland e Bell (2005) não observaram influência do pH na diminuição da disponibilidade de Zn em solos incubados com $CaCO_3$, assim como os solos derivados de arenito do presente trabalho. As amostras de solo utilizadas por esses autores possuíam baixo teor de óxidos de Fe, 0,54 %, além de baixo teor de C_{org} , $0,8 \text{ g dm}^{-3}$.

A falta de correlação entre Fe e pH nos solos derivados de basalto e as correlações negativas apresentadas pelos solos de arenito sugerem, a exemplo do Cu, que a matéria orgânica do solo protegeu o Fe da influência do pH, mas as correlações negativas observadas quando do agrupamento dos solos dificultam o apontamento de um mecanismo que controle a disponibilidade deste elemento. Portanto, o comportamento semelhante quanto ao Fe de grupos de solos tão distintos nos teores de C_{org} e em mineralogia necessita maiores investigações.

Os solos derivados de basalto apresentaram correlações negativas entre pH e disponibilidade de Mn, já os solos derivados de arenito tiveram cada qual um comportamento diferente. No caso dos solos de basalto, afirma-se que a complexação, tal qual o Cu, não ocorreu. Dentre os solos derivados de arenito, PVd e Rd apresentaram teores de C_{org} semelhantes, mas comportamentos distintos. Apenas o Rd apresentou coeficiente “r” de -0,82 e o PVd 0,30^{ns} (ambos em pH_{H_2O}), portanto a evidência é que a mineralogia teve influência na disponibilidade do Mn nestes solos.

O Ni foi o micronutriente que menos apresentou correlações significativas com o pH dos solos e no caso do LVdf a correlação foi positiva. Em experimento de adsorção, Mellis et al. (2004), demonstraram que a elevação do pH eleva a adsorção de Ni, mas que o C_{org} promove a diminuição da adsorção deste elemento. Portanto, o C_{org} do solo deve ter interferido no processo de adsorção do Ni ao se elevar o pH, mesmo para os solos com os menores teores de C_{org} , como o PVd e Rd, uma vez que o Ni apresentou os teores mais baixos dentre os micronutrientes avaliados, ou seja, mesmo a menor densidade de cargas nestes solos foi capaz de complexar os pequenos teores de Ni, menos que 1 mg kg^{-1} no caso dos solos derivados de arenito.

Portanto, ao se analisar os elementos um a um, afirma-se que o C_{org} influenciou a relação entre pH e disponibilidade para os micronutrientes Cu, Fe e Ni, o que não pode ser afirmado para o Zn e Mn. De fato, as várias séries de estabilidade mostram a maior afinidade de Cu, Ni e Fe em relação ao Zn e Mn, endossando a explicação proposta por Schnitzer e Hansen (1970) e Stevenson (1972).

Desta maneira, o esquema exposto pela Figura 1 do Capítulo 1, baseada no equilíbrio das espécies em solução com a fase inorgânica, foi mais aplicável para o comportamento de Zn e Mn.

2.5. CONCLUSÕES

Os solos derivados de arenito apresentaram maior influência do pH na disponibilidade de micronutrientes que os solos derivados de basalto.

A disponibilidade de metais foi mais sensível à alteração de pH nos solos derivados de arenito do que nos solos derivados de basalto.

Apenas os teores de Fe apresentaram correlação significativa com o pH quando avaliado o conjunto total de solos.

Os mecanismos envolvidos na disponibilidade de Cu, Fe e Ni para solos derivados de basalto são de natureza orgânica.

Por fim, a relação do pH com a disponibilidade de nutrientes não é universal em solos, sendo diferente de acordo com seus atributos.

2.6. REFERÊNCIAS

- AQCUA, N. H. D.; SILVA, G. P.; BENITES, V. M.; ASSIS, R. L.; SIMON, G. A. Métodos de amostragem de solos em áreas sob plantio direto no Sudoeste Goiano. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, Campina Grande, v. 17, p.117-122, 2013
- ARNON, D. I.; JOHNSON, C. M. Influence of hydrogen ion concentration on the growth of higher plants under controlled conditions. **Plant Physiology**, Rockville, v. 17, n. 4, p. 525-39, 1942.
- ATLAND, E. J.; BUAMSCHA, M. G.; HORNECK, D. A. Substrate pH affects nutrient availability in fertilized Douglas fir bark substrates. **HortScience**, Alexandria, v. 43, n. 7, p. 2171-2178, 2008.
- BRENNAN, R. F.; BOLLAND, M. D. A.; BELL, R. W. Increased risk deficiency in wheat on soils limed to correct soil acidity. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 43, n. 5, p. 647-657, 2005.
- BRITTO, D. P. P. S.; CASTRO, A. F.; MENDES, W.; JACCOUD, A.; RAMOS, D. P.; COSTA, F. A. Estudo das reações a micronutrientes em Latossolo Vermelho-Escuro sob vegetação de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 6, p. 17-22, 1971b.
- BRITTO, D. P. P. S.; CASTRO, A. F.; NERY, C.; COSTA, F. A. Ensaio de adubação de milho em Latossolo Vermelho-Amarelo sob vegetação de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 6, p. 203-207, 1971a.
- CAMARGO, A. O.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos**. Boletim Técnico 106. Campinas: Instituto Agrônomo, 2009. 77 p.
- CASTRO, O. M.; CAMARGO, O. A.; CANTARELLA, H.; VIEIRA, S. R.; DECHEN, S. C. F. Teores de zinco, cobre, manganês e ferro em dois Latossolos sob plantios direto e convencional. **Bragantia**, Campinas, v. 51, n. 1, p. 77-84, 1992.
- COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo**: Parte 1 - Conceitos básicos. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 505-572.
- CUNHA, G. O. M.; ALMEIDA, J. A.; TESTONI, S. A.; BARBOZA, B. B.. Formas de Alumínio em solos ácidos brasileiros com teores excepcionalmente altos de Al³⁺ extraível com KCl. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, n. 5, p. 1362-1377, 2015.
- CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Effects of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, n. 1, p. 153-158, 1987.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Relatório técnico anual do Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados, 1978 – 1979**. Planaltina: EMBRAPA – CPAC, 1980. 172 p.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise do solo**. 3. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2011. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA SOJA. **Tecnologias de produção de soja – Região Central do Brasil 2014**. Sistemas de Produção 16. Londrina: Embrapa Soja, 2013. 265 p.

FAGERIA, N. K.; STONE, L. F. Produtividade de feijão no sistema plantio direto com aplicação de calcário e zinco. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 1, p. 73-78, 2004.

FAQUIN, V.; ANDRADE, C. A. B.; FURTINI-NETO, A. E.; ANDRADE, A.T.; CURI, N. Resposta do feijoeiro à aplicação de calcário em solos de várzea do sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 4, p. 651-660, 1998.

FERREIRA, S. A. D.; SANTANA, D. P.; FABRIS, J. D.; CURI, N.; NUNES FILHO, E.; COEY, J.M.D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas sequências de solos do Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 167-174, 1994.

FIN, K. J. E.; INDA, A.V.; TIECHER, T.; BARRON, M. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 40, n. 4, p. 369-379, 2016.

IMPELLITTERI, C. A.; LU, Y.; SAXE, K. J.; ALLEN, H. E.; PEIJNENBURG, W. J. G. M. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils. **Environment International**, Amsterdam, v. 28, n. 5, p. 401-410, 2002.

KENG, J. C. W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of oxisols and ultisols. **Proceedings Soil and Crop Science Society of Florida**, Miami, v. 33, p. 119-126, 1974. http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/pnaac360.pdf

LINDSAY, W. L. Inorganic phase equilibria in soils. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. **Micronutrients in Agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p. 41-57.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. A career perspective on soil management in the Cerrado Region of Brazil. **Advances in Agronomy**, Amsterdam, v.137, p.1-72. 2016.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. eds. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 1-64.

MACEDO, F. G. **Disponibilidade de níquel no sistema solo-planta: efeito de doses e saturações por bases**. 2016. 119 f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2016.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976. 528 p.

MARTINS, A. L. C.; BATAGLIA, O. C.; CAMARGO, O. A. Fitodisponibilidade de cobre, níquel e zinco em um latossolo vermelho tratado com lodo de esgoto e calagem. **Scientia Agricola**, v. 60, n. 4, p. 747-754, 2003.

MELLIS, E. V.; CRUZ, M. C. P.; CASAGRANDE, J. C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. *Scientia Agricola*, Piracicaba, 2004 v. 61, n. 3, p. 190-195.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON

CLAYS AND CLAYS MINERALS, 7., 1960, Washington. **Proceedings...** New York: Pergamon Press, 1960. p. 3 17-327.

MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; VOLNEI, P.; SILVA, B. M.; KIEHL, J. C.; SILVA, C. G. M. Effect of liming on micronutrient availability to soybean grown in soil under different lengths of time under no tillage. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 39, n. 1, p. 89-97, 2017.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. MELÍCIO, A. C. F. D. Copper availability as related to soil copper fractions in oxisol under liming. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 1, p. 167-173, 2003.

NORVEL, W. D.; LINDSAY, W. L. Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, Mn and Cu with soils. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v. 33, p. 86-91, 1969.

OLIVEIRA, A. P.; KER, J. C.; SILVA, I. R.; FONTES, M. P. F.; OLIVEIRA, A. P.; NEVES, A. T. G. Spodosols pedogenesis under Barreiras formation and sandbank environments in the south of Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 3, p. 847-860, 2010.

PEDROTTI, A.; FERREIRA, M. M.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; CARVALHO, R. Relationship between physical attributes, clay fraction mineralogy and aluminum forms in soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 1-9, 2003.

RHEINHEIMER, D. S.; KAMINSKI, J.; LUPATINI, G. C.; SANTOS, E. J. S. Modificações em atributos químicos de solo arenoso sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 22, p. 713-721, 1998.

RHEINHEIMER, D. S.; SANTOS, E. J. S.; KAMINSKI, J.; XAVIER, F. M. Aplicação superficial de calcário no sistema plantio direto consolidado em solo arenoso. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, n. 2, p. 263-268, 2000.

RITCHEY, K. D.; COX, F. R.; GALRÃO, E. Z.; YOST, R. S. Disponibilidade de zinco para as culturas do milho, sorgo e soja em Latossolo Vermelho-escuro argiloso. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 21, n. 3, 215-225, 1986.

ROBIE, R. A.; WALDBAUM, D. R. **Thermodynamic properties of minerals and related substances of 298,15 °K (25 °C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures**. Washington: US Geological Survey, 1968. 456 p.

SALTON, J. C.; HERNANI, L. C.; FONTES, C. Z. **Sistema plantio direto: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília: Embrapa-SPI/Embrapa-CPAO, 1998. 248 p.

STATISTICAL ANALYSES SYSTEM - SAS Institute Inc., SAS 9.1.3. **Help and Documentation**. Cary, NC: SAS Institute Inc., 2002-2004.

SILVA, M. A. G.; MUNIZ, A. S.; NODA, A. Y.; MARCHETTI, M. E.; MATA, J. D. V.; LOURENTE, E. R. P. Metodologias e eficiência de extratores para zinco, cobre, ferro e manganês. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 31, n. 3, p. 537-545, 2009.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO - SBCS/COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - CQFS. **Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Comissão de Química e Fertilidade do Solo, 2004. 400 p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.

TAN, K. H. **Principles of Soil Chemistry**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011, 362 p.

TEIXEIRA, I. R.; SOUZA, C. M.; BOREM, A.; SILVA, G. F. Variação dos valores de pH e dos teores de carbono orgânico, cobre, manganês, zinco e ferro em profundidade em Argissolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes sistemas de preparo de solo. **Bragantia**, Campinas, v. 62, n. 1, p. 119-126, 2003.

YIN, Y.; IMPELLITTERI, C. A.; YOU, S. J.; ALLEN, H. E. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 287, n. 1-2, p. 107-119, 2002.

CAPÍTULO 3

DISPONIBILIDADE DE Cu, Zn, Fe, Mn E Ni EM UM LATOSSOLO VERMELHO
DISTROFÉRICO SOB SISTEMA DE PLANTIO DIRETO SOB CULTIVO DE MILHO
(*Zea mays* L.)

RESUMO

O pH afeta a disponibilidade de metais micronutrientes, mas esta disponibilidade nem sempre apresenta uma interação clara após calagem em sistema de plantio direto (SPD). Portanto, objetivou-se avaliar a disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni em Latossolo Vermelho distroférico - LVdf em SPD que recebeu calcário e gesso. O experimento foi realizado em um LVdf muito argiloso sob SPD desde 2008, sob delineamentos em blocos ao acaso com 4 repetições. Os tratamentos foram calagem nas doses de 0, 1,5, 2,8 e 5,5 t ha⁻¹ correspondentes à saturação por bases de 60, 70 e 90 % e gessagem nas doses de 0, 3,71 e 7,42 t ha⁻¹ correspondentes a 50 e 100 vezes o teor de argila do solo. Ambos os insumos foram aplicados em 2013, sendo que a calagem foi reaplicada em 2016, sempre em superfície. Amostras de solo foram feitas nas profundidades de 0-5, 5-10 e 20 cm antes da semeadura de milho verão. Na fase R1 foram coletadas amostras de folhas para análise nutricional e em março de 2017 foi realizada a colheita. Nas amostras de solo foram determinados os valores de pH, quantificado C orgânico (C_{org}) por colorimetria e o teor de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni por espectrometria de absorção atômica a partir dos extratores HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3. A calagem não teve efeito na produtividade do milho, já a gessagem teve efeito linear positivo. A aplicação de gesso afetou, principalmente, os teores de Cu extraídos por Mehlich-1 e Ni extraído por Mehlich-3. A calagem afetou principalmente os teores de Cu e Zn como um todo e quando Fe e Mn apresentaram ajuste seus coeficientes angulares foram positivos. Apesar dessas constatações, os teores de metais micronutrientes na folha do milho não foram afetados nem pela calagem nem pela gessagem. Os teores de metais mostraram correlações com o teor de C_{org} e com o pH na maioria dos casos e, em geral, quando houve correlação com um atributo houve também com o outro. Os tratamentos que receberam gesso apresentaram coeficientes de correlação de Pearson “r” maiores que nos tratamentos com calagem. Os coeficientes de correlação entre os valores de pH_{KCl} e os teores de metais foram maiores que as correlações envolvendo as outras soluções de determinação de pH. As regressões múltiplas puderam identificar que o pH foi mais determinante para os teores de Cu e Ni e o C_{org} mais determinante com os teores de Zn e Mn, para os teores de Fe foi ora um ora outro atributo dependendo da solução extratora. Contudo, quando houve aplicação de gesso, o pH_{KCl} passou a ser mais determinante que o C_{org}, em geral. A aplicação de gesso ao solo afetou a extração de Cu e Zn pelo extrator ácido Mehlich-1 e afetou a relação do pH_{KCl} com os metais no solo. Os teores de metais na folha do milho e no solo apresentaram correlação entre si apenas para Fe e para Ni extraído por HCl 0,1 mol L⁻¹ na camada de 0-5 cm e para Mn extraído por Mehlich-3 na camada de 0-5 cm. As regressões múltiplas utilizando os teores de metais nas diferentes profundidades em função dos teores de micronutrientes na folha do milho apresentaram equações significativas também em poucos casos. Estes resultados mostram que não apenas o extrator, mas também a amostragem para diagnóstico do estado nutricional afetam as correlações. A dose de calcário de 5,5 t ha⁻¹, superior ao critério de calagem usual, não afetou a absorção de metais pelo milho mesmo em pH 7. A gessagem afetou a extração de Cu e Zn pela solução Mehlich-1.

Palavras-chave: Elementos-traço. Calagem superficial. Gessagem. Mehlich-3.

ABSTRACT

The micronutrient metals availability is related to pH, but this interaction does not is always evident for soils in no-tillage system. Therefore, the objective of this work was to investigate a LVdf in no-tillage system that received high amounts of limestone and gypsum and its interaction with Cu, Zn, Fe, Mn and Ni availability. The experiment was carried out in a clayey LVdf (Brazilian System of Soil Classification), in no-tillage system since 2008, in randomized block designs with 4 replicates, treatments were liming at rates 0, 1,5, 2,8 and 5,5 t ha⁻¹ and three gypsum rates, 0, 3,71 and 7,42 t ha⁻¹ applied in 2013, liming was reapplied in 2016, always on surface soil. The soil samples were taken in 0-5, 5-10 and 10-20 cm layers before corn seeding, leaf samples was taken on R1 physiological stage (flowering), on march, 2017 the plants were harvest. It was determined soil pH, organic carbon (C_{org}) by colorimetry an Cu, Zn Fe, Mn and Ni contents by atomic absorption spectroscopy using HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e Mehlich-3 extractors. The liming had no effect on corn yield. Gypsum had a positive linear effect on corn yield. Gypsum mainly affected the Cu content extracted by Mehlich-1 and Ni extracted by Mehlich-3. Liming mainly affected Cu and Zn content as a whole, Fe and Mn presented significance correlation and their angular coefficients were positives. However, the micronutrient metal contents in corn plants were not affected by liming or gypsum. There were significance correlations between metal contents and C_{org}, and also with pH in most cases and, in general, when there was correlation with one attribute there was also to the other. The gypsum experiment had Pearson's correlation coefficients "r" greater than those of the liming experiment. The Pearson's correlation coefficients between pH_{KCl} and metals were higher than the correlations involving the other pH determination solution. In general, multiple regressions equations indicated that pH was more determinant for Cu and Ni contents and C_{org} was more determinant for Zn and Mn. However, when gypsum was applied pH_{KCl} was more determinant than C_{org}, in general. The gypsum affected the Cu and Zn extraction by Mehlich-1 and affects the relationship between the pH_{KCl} the metal contents in the soil. The metal contents in the plant and soil showed a correlation with each other in only a few cases, only for Fe and Ni extracted by HCl 0.1 mol L⁻¹ in the 0-5 cm layer and for Mn extracted by Mehlich-3 in the 0-5 cm layer. The multiple regressions equations using the metal contents at different depths as parameters in relation to metal contents in the plant obtained significant equations also in few cases, besides the extractor, the sampling must be more studied for nutritional diagnosis. The 5.5 t ha⁻¹ dose of limestone is higher than usual and did not affect the micronutrients uptake by corn even at neutral pH. The gypsum application affected the Cu and Zn extraction by Mehlich-1 solution.

Keywords: Trace elements. Surface liming. Gypsum. Mehlich-3

3.1. INTRODUÇÃO

Os solos tropicais e subtropicais do Brasil possuem, em geral, limitações químicas, como o baixo pH, alta fixação de fósforo e baixos teores de metais micronutrientes, em especial Cu, Zn e, em menor grau, Mn (LOPES; GUILHERME, 2016). Assim, a correção desses fatores limitantes propiciou a expansão agrícola na segunda metade do século XX no Brasil (LOPES; GUILHERME, 2007).

Contudo, a quebra do paradigma do manejo do solo desde o advento do SPD, com a adoção de calagens superficiais e a consequente concentração do corretivo em superfície, levou a recomendações técnicas cautelosas quando às dosagens em função da possibilidade de diminuição da disponibilidade de metais micronutrientes (SALTON et al., 1998; SBCS/CQFS, 2004; EMBRAPA, 2013).

De fato, há elevação do pH na superfície do solo em sistema de plantio direto quando comparado ao SPC (RHEINHEIMER et al., 2000; AQCUA et al., 2013), contudo dificilmente o pH chega à neutralidade. No sistema de plantio direto ainda há a possibilidade de elevação do teor de C_{org} , (CAIRES et al., 2003; RHEINHEIMER et al., 2000; BRIEDIS et al., 2012; AQCUA et al., 2013), o qual também afeta a disponibilidade de metais micronutrientes (BAYER et al., 2002; TEIXEIRA et al., 2003; SANTIAGO; QUINTERO; DELGADO, 2008; VUKASINOVIC et al., 2015).

O C_{org} possui grupos funcionais superficiais que têm afinidade por metais micronutrientes, tais como os grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos, carbonilas, etc. (STEVENSON, 1994), os quais são carregados eletricamente e interagem com os metais por ligações eletrostáticas, coordenação de compostos e quelação (TAN, 2011). A própria complexação é afetada pelo pH do solo, tanto pela própria alteração das espécies em atividades na solução do solo como também pelo fato do pH controlar a ionização de seus grupos funcionais (STEVENSON, 1994; IMPELLITTERI et al., 2002). Por isso mesmo é que a dinâmica dos micronutrientes é afetada, uma vez que a adoção do SPD pode incrementar o teor de ácidos fúlvicos, especialmente quando há rotação de culturas (RHEINHEIMER et al., 1998; ROSA et al., 2017).

Além disso, solos ricos em óxidos de ferro magnéticos (magnetita e maghemita) possuem maiores teores de elementos-traço, dos quais muitos são micronutrientes (CURI; FRANZMEIER, 1987; FERREIRA et al., 1994), como é o caso dos Latossolos do Estado do Paraná (SOUZA JUNIOR, 2009).

Desta maneira, nem sempre há interação entre calagem e disponibilidade de micronutrientes. Moreira et al. (2017), relataram que a calagem superficial não causou deficiência de micronutrientes para a soja ao longo de nove anos de cultivo, mesmo com a diminuição dos teores em algumas camadas do solo. Avaliando o feijoeiro em um Latossolo Vermelho distrófico típico, Fageria e Stone (2004) não observaram correlação significativa entre o teor de Zn do solo e a calagem, mesmo quando a dose de calcário foi de 24 t ha⁻¹, sendo que a recomendação seria de apenas 3,13 t ha⁻¹ para elevar a saturação por bases a 70%, tendo o pH_{H2O} do solo atingido nesse estudo 7,3 na camada de 0-10 cm e 6,9 na de 0-20 cm. Além do mais, nem sempre há correlação entre os teores dos metais no solo e os teores contidos nas plantas (MOREIRA et al., 2006; FONSECA; CAIRES; BARTH, 2010; MOREIRA et al., 2017). Por isso, é possível que a interação entre os valores de pH, os teores de C_{org} e o metais micronutrientes possa explicar melhor os resultados de análise de solo para fins de fertilidade.

Algumas experiências em SPD apontam que o uso de doses superiores às usuais trazem efeitos benéficos ao solo e à produção das culturas, o que aponta que em SPD as doses podem ser bem mais elevadas que as outrora utilizadas em SPC (CAIRES et al. 1999; CAIRES; BANZATTO; FONSECA, 2000; BARBIERI; MARTINEZ, 2015; CAMEIS FILHO, CRUSCIOL; CASTILHOS, 2017). Por exemplo, Caires, Banzatto e Fonseca (2000) recomendam a aplicação de calcário quando a camada de 0-5 cm atingir 65 % de saturação por bases, que já é um patamar que costuma ser o almejado de acordo com as recomendações (GALRÃO, 2004, EMBRAPA, 2013). Nolla e Anghinoni (2006), apontam que o uso de critérios do SPC para o SPD é inadequado devido à diferente dinâmica dos atributos acidez, C_{org} e Al³⁺ trocável, como mostram Pavinato et al. (2009).

A gessagem também faz parte do conjunto de técnicas comumente adotadas em áreas de SPD, a qual é utilizada para reduzir a atividade do Al³⁺ na solução do solo para além da camada de ação do calcário, uma vez que o corretivo possui limitada percolação no perfil do solo, e também pela comum insuficiência de S no solo (SOUSA; LOBATO; REIN, 2005). Raij (2011) aponta que as doses propostas por recomendações são hesitantes e poderiam ser maiores do que as recomendadas, o que se deve ao fato da possibilidade de lixiviação de bases, que foi observada em colunas (MARIA et al., 1993). No SPD pouco se relata de lixiviação de K⁺, já o movimento de Mg é reportado com mais frequência, mas que pode ter esse efeito atenuado quando associado à calagem (CAIRES et al., 1998; CAIRES; BANZATTO; FONSECA, 2000).

O parâmetro mais comum utilizado para dosar a quantidade de gesso aplicado ao solo é o teor de argila, em %, multiplicado pelo fator 50 (SOUSA; LOBATO; REIN, 2005). Contudo, diversas experiências obtiveram respostas positivas quanto à produtividade utilizando-se doses de gesso superiores a este critério. Zandoná et al. (2015) e Minato et al. (2017), observaram maiores produtividades com doses 58 e 90 % maiores que a dose usual, que correspondiam a doses equivalentes ao teor de argila multiplicado por 79 e 90, respectivamente. Já outros encontraram respostas positivas, na produtividade, à aplicação de gesso mesmo em dose muita acima das recomendações usuais: Caires et al. (2004), Caires et al. (2011) e Paulleti et al. (2014) obtiveram resultados semelhantes, porém com doses muito acima das usualmente recomendadas, assim, os melhores rendimentos foram com doses 210, 160 e 1196% maiores que a usual e que correspondiam a doses equivalentes a 155, 130 e 648 vezes o teor de argila. O que mostra que os critérios podem ser alterados para que se utilizem doses mais altas que as usuais, como mostra Raij (2011), sendo importante o estudo dos efeitos das aplicações de gesso nos atributos químicos do solo.

Portanto, experimentos com doses de calcário e gesso superiores às recomendações devem ser estudados para o aprimoramento da utilização destes materiais. O objetivo deste trabalho foi verificar o efeito de doses de calcário e gesso na produtividade e na disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni em um Latossolo Vermelho distroférico sob sistema de plantio direto e suas interações com o pH e o teor de C_{org} .

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Área experimental, tratamentos e obtenção das amostras

A área do experimento está localizada no município de Campo Mourão – PR na Fazenda Experimental da Cooperativa Agroindustrial de Campo Mourão – COAMO – em um Latossolo Vermelho distroférico com 49% de saturação por bases, 10,4 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ de capacidade de troca catiônica, 74% de argila. Na fração TFSA do horizonte Bw desta área, Costa (1996) quantificou 17% de óxidos de ferro por dissolução seletiva com ditionito-citrato-bicarbonato de Na, destes sendo 40% maghemita, 6% goethita e 54% hematita.

A área passou a ser cultivada desde o ano de 2008, no sistema de plantio direto, com as seguintes culturas: safra 2008 – aveia; 2008/2009 – milho; 2009 – aveia; 2009/2010 – soja; 2010 – trigo; 2010/2011 – soja; 2011 – milho silagem; 2012 – trigo; 2012/2013 – soja; 2013 – trigo; 2013/2014 – soja; 2014 – trigo; 2014/2015 – soja; 2015 – trigo; 2015/2016 – soja; 2016 – trigo; 2016-2017 – milho.

O experimento foi montado sob delineamento experimental em blocos ao acaso com quatro repetições e onze tratamentos com diferentes doses e métodos de aplicação de calcário e doses de gesso agrícola em parcelas de 7 x 12 m. Porém, para o presente estudo, foram utilizados seis tratamentos de um total de onze, Tabela 1, isso porque coletou-se dados e amostras apenas das parcelas que estavam sob SPD. O calcário e gesso foram aplicados a lanço em 2012 e reaplicados em 2016, antes da semeadura do milho.

O híbrido 30F53VYHR foi semeado dia 24/10/2016 e colhido dia 20/03/2017, a adubação de base foi feita com 300 kg ha^{-1} de uma fórmula 12-18-12 e a de cobertura com 80 kg ha^{-1} na forma de ureia revestida com inibidor de urease. As parcelas em que não foi aplicado gesso receberam S para equilibrar a oferta do mesmo. As amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0 a 5 cm, 5 a 10 cm e 10 a 20 cm antes da semeadura do milho, então a TFSA foi obtida mediante tamisamento das amostras em peneira ABNT n°10, seguida de secagem ao ar.

Tabela 1. Descrição dos tratamentos testados no experimento de calagem e gessagem em SPD em Campo Mourão-PR

Experimentos	Calcário ¹ (t ha ⁻¹)		Critério de cálculo da dose	Gesso (t ha ⁻¹)		Critério de cálculo da dose
	2012 ¹	2016 ²		2012	2016	
de calagem	0	0	-	-	-	-
	1,5	1,4	V%=60	-	-	-
	2,9 ³	2,1	V%=70	-	-	-
	5,5	4,1	V%=90	-	-	-
de gessagem	2,9 ³	2,1	V%=70	0	0	-
	2,9	2,5	V%=70	3,71	3,71	%argila x 50
	2,9	2,8	V%=70	7,42	7,42	%argila x 100

¹PRNT 75%; ²PRNT 80%; ³a terceira dose de calcário e primeira dose de gesso correspondem à mesma parcela da área experimental

A Figura 1 apresenta os DRX dos insumos utilizados, feitos pelo método do pó em um equipamento Shimadzu XRD D6000 instalado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá, utilizando de radiação de CoK α e equipado com monocromador de carbono, operando a 30mA e 40kV com velocidade de varredura de 0,02.2°/0,6 segundos com amplitude de 5 a 45° 2 θ .

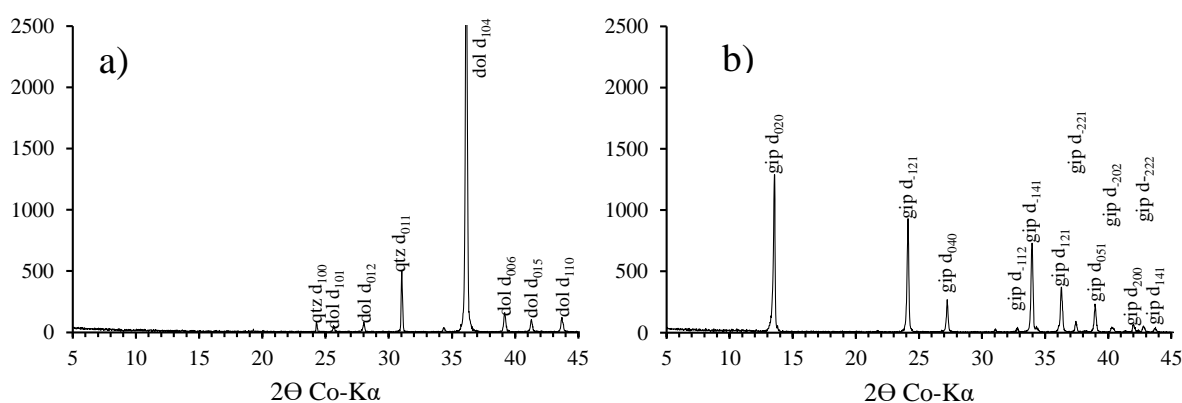


Figura 1. Difratoformas de raios-X do calcário (a) e gesso (b) utilizados. Dol: dolomita; gip: gipsita; qtz: quartzo

A identificação dos minerais foi feita no software X'pert High Score Plus[®] versão 2.0a, utilizando o banco de dados contido no pacote PDF2RegWiz.

O calcário apresentou reflexos para dolomita e quartzo. O gesso apresentou diversos reflexos de gipsita. Cada um deles apresentou um reflexo não identificado.

3.2.2. Determinação do pH e do teor de C_{org}

As determinações de pH foram feitas por potenciometria, com potenciômetro HANNA[®] modelo HI 2221 e eletrodo HANNA[®] modelo HI 1131, em soluções de H_2O (pH_{H_2O}), KCl 1 mol L^{-1} (pH_{KCl}) e $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH_{CaCl_2}) na relação 1:2,5. Foram colocados $2,5 \text{ cm}^3$ de TFSA em copos plásticos e adicionados 6,25 ml das respectivas soluções, posteriormente foram agitadas por 10 minutos em mesa agitadora horizontal Tecnal[®] TE-1401 a 160 rpm e mantidas em repouso por 30 minutos. Após o período de repouso, foram feitas as determinações diretamente na solução sobrenadante. Foram utilizados apenas $2,5 \text{ cm}^3$ de TFSA em 6,25 ml de solução devido ao pouco material para as determinações, contudo a proporção solo:solução foi de 1:2,5. Em teste prévio foi verificado que não há diferença na determinação de pH com massas diferentes de solo desde que respeitada a mesma relação solo/solução.

O teor de C_{org} do solo foi quantificado pelo método colorimétrico conforme Silva et al. (2009). O C_{org} é oxidado com dicromato de sódio + ácido sulfúrico ($Na_2Cr_2O_7$ $0,667 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 5 mol L^{-1}) e a leitura feita em um colorímetro Micronal[®] modelo B542 com filtro de transmissão a 650 nm para a leitura colorimétrica do verde do Cr^{+3} .

3.2.3. Disponibilidade de metais utilizando extratores Mehlich-1, HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Mehlich-3

Para as extrações foram utilizados aproximadamente 2 g de solo e 20 ml das soluções extratoras, colocados em copos plásticos e agitados a 160 rpm em mesa agitadora horizontal (Tecnal[®] TE-1401). As amostras foram mantidas em repouso até a decantação da argila, passaram por filtragem média para a retenção de pequenas partículas de material orgânico e, por fim, foram armazenadas em frascos de vidro escurecido tipo âmbar.

As soluções extratoras utilizadas foram HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (TEDESCO et al., 1995); Mehlich-1 composta de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,015 \text{ mol L}^{-1}$; Mehlich-3 (MEHLICH, 1984) composta de CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$, $C_{10}H_{16}N_2O_8$ (EDTA) $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$.

A determinação desses elementos foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer[®] modelo PinAAcle 900F, utilizando chama de ar-acetileno.

3.2.4. Análises estatísticas

Apesar de haver dois tipos de tratamentos, calagem e gessagem, a combinação dos dois tipos de tratamentos não permitiu uma análise fatorial. Portanto, as análises foram feitas em separado, ou seja, como dois experimentos isolados. Assim sendo, uma das parcelas foi utilizada para as análises de ambos os experimentos, pois a parcela que recebeu $2,9 \text{ t ha}^{-1}$ de calcário sem aplicação de gesso é tanto a parcela do terceiro nível de calagem quanto a do primeiro nível de gessagem.

Os dados foram avaliados por meio de análises de variância, teste de média Tukey, correlações de Pearson, regressões lineares simples, lineares múltiplas e regressões quadráticas feitas com os pacotes Proc Corr, Proc Reg, StepWise e Proc GLM, sempre com 5% de probabilidade com o software estatístico SAS (2004).

3.3. RESULTADOS

3.3.1. Produtividade de grãos de milho em função de calagem e gessagem

As médias de produtividade de quaisquer doses de calcário ou gesso, Tabela 2, foram acima da média nacional do milho de primeira safra no ano agrícola 2016/2017, que foi 5556 kg ha⁻¹ e também da média paranaense, 9243 kg ha⁻¹, sendo esta última a maior produtividade média registrada na série histórica pela Companhia Nacional de Abastecimento para o estado do Paraná (CONAB, 2017). Os coeficientes de variação para a produtividade do milho foram baixos e muito baixos de acordo com as classificações de Pimentel-Gomes (1990) e Ferreira (1991), respectivamente, o que indica ótima precisão dos experimentos, especialmente por serem experimentos instalados em campo.

A aplicação do calcário não causou efeito na produtividade do milho, mesmo com o pH_{H2O} neutro (Tabela 4). Já a gessagem apresentou resposta positiva de acordo com teste de Tukey e a produtividade do tratamento com dose de 7,42 t ha⁻¹ foi maior que o testemunha.

Tabela 2. Produtividade de grãos de milho de acordo com os tratamentos

Calcário t ha ⁻¹	Produção kg ha ⁻¹	Gesso t ha ⁻¹	Produção kg ha ⁻¹
0	10161	0	9969 b
1,5	10337	3,71	10807 ab
2,9	9969	7,42	11066 a
5,5	10583		
Média	10074	Média	10614
C.V. (%)	3,82	C.V. (%)	4,15

As regressões linear e quadrática também não mostraram efeito da calagem na produtividade, Tabela 3. Leal et al. (2013) e Rheinheimer et al. (2000) também não obtiveram resposta do milho à calagem, porém, ao contrário do presente trabalho, esses autores trabalharam com doses usuais de calcário, o primeiro em SPD consolidado e o segundo em SPD recém-implantado. Já Caires et al. (1999) e Caires, Banzatto e Fonseca (2000), tal qual o presente trabalho, em SPD e com doses maiores que as recomendações oficiais, também não obtiveram resposta do milho em função da calagem.

Tabela 3. Regressões lineares simples e quadráticas e análise de variância da produtividade do milho em função de doses de gesso e calcário

	Intercepto	Coef. Angular	R ²	p-valor	QM-res	s	C.V. %	
Calagem	Ns	ns	ns	0,3767	222512	471,71	5	
Gessagem	10065	147,84	0,45	0,0161	288459	537,08	5	
	intercepto	βx	βx^2	R ²	p-valor	QM-res	s	C.V. %
Calagem	ns	ns	ns	ns	0,2060	3,9591	1,990	80
Gessagem	ns	ns	ns	ns	0,0499	6,2844	2,5069	68

Quanto à gessagem, a regressão linear apresentou ajuste significativo a p-valor < 0,05, confirmando a influência positiva da gessagem na produtividade do milho. Já a regressão quadrática, não apresentou ajuste, o que mostra que as doses teriam que ser ainda maiores para se descobrir a dose de gesso de máxima resposta nas presentes condições.

Tal efeito também foi observado por Caires et al. (2004), Caires et al. (2011) e Pulleti et al. (2014), onde as doses de gesso que garantiram as maiores produtividades foram 9,5, 9 e 9,34 t ha⁻¹, respectivamente, sendo todas muito superiores ao critério de recomendação de Sousa, Lobato e Rein (2005). Outros autores observaram a máxima resposta em doses mais próximas das recomendações oficiais como Michalovicz et al. (2014), Zandoná et al. (2015), Minato et al. (2017), com doses de 3,8; 5,2 e 6,22 t ha⁻¹.

Essas respostas mostram que os critérios de recomendação de gesso para sistema de plantio direto, quanto à estimativa da dose necessária, podem ser revistos, como propõe Guimarães et al. (2015) e que doses maiores que as recomendações devem ser consideradas, uma vez que reaplicação do gesso já era programada desde a instalação do experimento mesmo sem que houvesse necessidade de aplicá-lo, considerando os critérios de Sousa, Lobato, Rein (2005).

3.3.2. Valores de pH, C_{org} e teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni no solo

Os teores de metais micronutrientes observados, tanto nas parcelas de gessagem quanto nas de calagem (Tabelas 4 e 5) são altos de acordo com Alvarez et al. (1999), Galvão (2004), Coelho et al. (2007) e Embrapa (2013), os quais utilizam Mehlich-1, e também de acordo com SBCS/CQFS (2004), que utiliza HCl 0,1 mol L⁻¹. O teor de Ni não possui valores de referência, mas Torres et al. (2016) encontraram resposta negativa a aplicações de Ni em um Latossolo Amarelo com 2,8 mg kg⁻¹ de Ni, o que evidencia que os níveis observados no presente trabalho não são tóxicos.

Tabela 4. Valores médios de pH, teor de C_{org} e de micronutrientes de acordo com a profundidade, após aplicação de gesso

Dose t ha ⁻¹	Prof cm	pH			C_{org} g dm ⁻³	Mehlich-1					HCl 0,1 mol L ⁻¹					Mehlich-3				
		CaCl ₂	KCl	H ₂ O		Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
	0-5	6,1	5,9	6,7	31,5	6,9	5,7	444,9	103,1	2,5	6,3	4,9	63,4	88,0	1,5	6,2	3,4	99,8	52,1	0,8
0	5-10	5,3	4,5	5,9	20,1	10,3	3,5	649,4	55,1	2,6	8,1	2,8	72,8	48,6	1,0	6,8	2,1	99,1	26,8	0,7
	10-20	4,9	4,3	5,4	19,8	11,0	2,7	775,4	44,3	3,0	8,3	1,9	68,2	31,7	0,9	6,7	1,3	95,1	18,2	0,6
	0-5	6,1	5,8	6,4	31,3	7,3	5,3	458,3	106,8	2,7	6,1	5,2	58,0	90,4	1,6	6,3	3,3	104,1	52,6	0,8
3,71	5-10	5,2	4,5	5,8	21,2	9,7	4,0	678,5	59,6	2,1	8,5	3,1	79,4	50,4	1,0	7,3	2,5	112,1	26,9	0,7
	10-20	4,8	4,1	5,0	18,4	9,1	2,5	689,0	47,0	1,9	8,4	2,3	79,9	37,9	0,9	6,5	1,6	89,9	16,7	0,6
	0-5	6,2	6,0	6,5	35,2	5,4	4,4	426,9	101,6	2,2	5,8	4,5	71,4	96,4	1,6	6,2	3,2	95,9	50,8	0,7
7,42	5-10	5,4	4,7	5,8	21,8	7,7	3,1	574,2	58,1	1,9	8,4	2,9	89,0	52,4	1,0	7,1	2,0	94,5	23,4	0,6
	10-20	5,0	4,4	5,3	18,4	7,4	2,1	693,4	48,3	2,0	8,5	2,2	101,7	45,4	0,9	6,5	1,5	97,5	18,7	0,6
	Média					8,3	3,7	598,9	69,3	2,3	7,6	3,3	76,0	60,1	1,2	6,6	2,3	98,7	31,8	0,7

De maneira geral, o extrator Mehlich-1 extraiu quantidades maiores para todos os metais micronutrientes. Para o micronutriente Fe, houve nitidamente a maior discrepância, a média do teor desse elemento extraído pelo Mehlich-1 foi de 598,9 mg kg⁻¹ contra 76,0 e 98,7 mg kg⁻¹ para HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3, respectivamente, no experimento de gessagem, Tabela 3. No experimento de calagem, Tabela 5, ocorreu o mesmo, a solução Mehlich-1 extraiu teores médios de Fe de 565,7 mg kg⁻¹ contra 75,1 e 98,1 mg kg⁻¹ para HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3, respectivamente.

Por ter um agente complexante, além de ser ácido, espera-se que o Mehlich-3 extraia quantidades superiores aos demais extratores ácidos (ABREU et al., 1996; FONSECA; CAIRES; BARTH, 2010), o Mehlich-1 e HCl 0,1 mol L⁻¹ são mais ácidos que o Mehlich-3; com pH 1,2, 1,0 contra 2,5 respectivamente. No entanto, não só a presença de EDTA diferencia o Mehlich-3, como também a presença de sais que, além de aumentarem a força iônica da solução, fornecem íons que forcem o deslocamento dos elementos do complexo de troca. Portanto, é mais provável que a extração superior do Mehlich-1 e HCl 0,1 mol L⁻¹ deva estar ligada à dissolução de fases minerais sólidas por ataque ácido (ABREU et al., 2007)

Tabela 5. Valores médios de pH, teor de C_{org} e de metais micronutrientes de acordo com a profundidade, após aplicação de calcário

Dose t ha ⁻¹	Prof cm	pH			C _{org} g dm ⁻³	Mehlich-1					HCl 0,1 mol L ⁻¹					Menlich-3				
		CaCl ₂	KCl	H ₂ O		Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
	0-5	5,40	5,08	6,14	32,80	7,2	5,4	470,1	95,1	2,9	6,8	5,0	57,3	93,8	1,3	5,6	3,1	105,7	50,4	0,7
0	5-10	5,00	4,46	5,76	20,50	9,7	2,9	492,9	60,5	1,8	9,1	2,7	71,1	38,3	1,1	7,0	1,8	105,1	28,2	0,7
	10-20	4,77	4,32	5,50	18,34	10,2	2,5	668,4	47,1	2,3	9,0	2,3	76,6	52,7	0,9	6,7	1,7	94,7	18,0	0,7
	0-5	5,93	5,64	6,55	33,43	5,3	4,2	549,4	89,9	2,1	6,2	4,3	78,1	93,4	1,3	5,8	2,8	102,0	51,1	0,7
1,5	5-10	5,31	4,75	5,90	21,06	6,4	2,8	512,1	60,1	2,0	7,8	1,0	85,6	39,1	0,9	6,6	2,0	99,6	25,2	0,6
	10-20	4,88	4,30	5,57	18,71	6,2	0,9	596,3	48,4	1,7	7,4	0,9	78,8	36,6	0,8	6,1	0,7	88,1	17,4	0,5
	0-5	6,10	5,89	6,72	31,45	6,9	5,7	444,9	103,1	2,5	6,3	4,9	63,4	88,0	1,5	6,2	3,4	99,8	52,1	0,8
2,9	5-10	5,26	4,68	5,89	20,09	10,3	3,5	649,4	55,1	2,6	8,1	2,8	72,8	48,6	1,0	6,8	2,1	99,1	26,8	0,7
	10-20	4,87	4,23	5,42	19,79	11,0	2,7	775,4	44,3	3,0	8,3	1,9	68,2	31,7	0,9	6,7	1,3	95,1	18,2	0,6
	0-5	6,43	6,33	7,18	33,24	4,1	3,5	425,4	98,1	1,9	5,2	3,7	66,6	84,4	1,5	5,9	2,6	97,6	48,5	0,7
5,5	5-10	5,46	4,86	6,06	21,80	5,9	1,3	534,0	56,0	1,8	7,8	1,6	87,1	51,1	0,9	6,5	1,1	99,1	36,5	0,6
	10-20	4,84	4,30	5,35	19,38	6,9	1,1	669,6	45,2	1,8	8,1	1,2	95,0	41,7	0,8	6,2	0,9	90,9	17,0	0,6
	Média					7,5	3,0	565,7	66,9	2,2	7,5	2,7	75,1	58,3	1,1	6,4	2,0	98,1	32,4	0,7

O Mehlich-3 extraiu, em geral, quantidades menores que os demais extratores. As discrepâncias mais pronunciadas, além da do Fe citada anteriormente, foram para os teores médios de Mn e Ni, Tabelas 4 e 5. Os teores médios de Mn extraídos por Mehlich-3 foram em média 54,3 e 47,2 % dos teores médios extraídos por HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1, respectivamente. Já os teores de Ni por Mehlich-3 foram em média 61,7 e 30,1 % dos teores médios de Ni por HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1, respectivamente. Em relação ao Mn, esses resultados discordam dos de Silva et al. (2009) que, avaliando solos do estado do Paraná, relataram que a solução Mehlich-3 extraiu mais Mn que as soluções HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1. Schoninger, Gatiboni e Linhares (2012) obtiveram teores médios maiores de Cu extraídos por Mehlich-3 que por HCl 0,1 mol L⁻¹, sendo contrário para o Zn em que o Mehlich-3 extraiu maiores teores deste elemento em um estudo de 286 amostras de solos do sul do Brasil.

3.3.3. Efeito da gessagem e calagem nos teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni no solo

A aplicação de gesso pouco afetou os teores de micronutrientes extraídos pela solução HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3 (Tabela 6, completa como Apêndice 1). Os teores de Fe aumentaram na camada de 5-10 cm, respectivamente, em função da aplicação de gesso, para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹. Já para o extrator Mehlich-3, a aplicação de gesso afetou negativamente o teor de Ni na profundidade de 5-10 cm.

Para o extrator Mehlich-1 é que houve mais influência da gessagem. Pelo menos dois elementos sofreram algum efeito da gessagem em cada profundidade. Na profundidade de 0-5 cm influenciou negativamente os teores de Cu e Zn; na profundidade de 5-10 cm a gessagem influenciou negativamente os teores de Cu e Ni e positivamente o teor de Fe e, por fim, na profundidade de 10-20 cm os teores de Cu e Ni foram afetados negativamente pela gessagem. Não há na literatura estudos sobre o efeito do gesso nos micronutrientes, contudo é particularmente importante a constatação dos efeitos da gessagem na extração por Mehlich-1, pois parte da dificuldade na seleção de extratores para micronutrientes pode residir nessa interação.

Tabela 6. Regressão e análise de variância dos efeitos da aplicação do gesso, em diferentes profundidades, nos teores de metais no solo

		Intercepto	Coef. angular	R ²	p-valor	QM-res	s	C.V. %
Mehlich-1								
0-5 cm	Cu	7,3271	-0,2126	0,50	0,0100	0,4950	0,7035	11
	Zn	5,7575	-0,1705	0,84	<0,0001	0,0633	0,2515	5
5-10 cm	Cu	10,5088	-0,344	0,84	<0,0001	0,2511	0,5010	5
	Fe	671,5912	10,1304	0,35	0,0414	2064,0333	45,4316	7
	Ni	2,5271	-0,0866	0,70	0,0007	0,0355	0,1885	9
10-20 cm	Cu	10,9296	-0,4788	0,91	<0,0001	0,2405	0,4904	5
	Ni	2,8358	-0,1449	0,67	0,0011	0,1120	0,3346	15
HCl 0,1 mol L ⁻¹								
5-10 cm	Fe	72,2942	2,1853	0,46	0,0148	60,8130	7,7983	10
Mehlich-3								
5-10 cm	Ni	0,7071	-0,0138	0,47	0,0144	0,0024	0,0491	7

n=12; foram suprimidas linhas de regressões com p-valor>0,05

A Tabela 7 (completa como Apêndice2) mostra o efeito da calagem nos micronutrientes. Quando utilizada a solução Mehlich-1, os teores de Cu e Zn apresentaram ajuste para as camadas de 0-5 e 5-10 cm, ou seja, houve efeito da calagem nos teores desses nutrientes. Já para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹, houve ajuste para os teores de Cu, Zn e Ni na camada de 0-5 cm, para os teores de Cu e Mn na camada de 5-10 cm e para o teor de Fe na camada de 10-20cm, as regressões dos teores de Fe, Mn e Ni tiveram coeficientes angulares positivos para este extrator. Para o extrator Mehlich-3, houve ajuste somente na camada de 5-10 cm para os teores de Cu, Zn e Mn, este último com coeficiente angular positivo. Desta maneira e de um modo geral, o Cu e o Zn foram os mais afetados pela calagem quando avaliados por qualquer um dos três extratores. Fonseca, Caires e Barth (2010) não encontraram qualquer efeito da calagem nos teores de Zn no solo. Menezes et al. (2010) observaram que os teores de Zn no solo, com aplicação de doses crescentes do elemento,

foram reduzidos pela aplicação de calcário quando utilizado Mehlich-1, ao contrário do Mehlich-3, em uma coleção de 7 solos, dos quais 5 Latossolos distróficos, um Argissolo distrófico e um Organossolo méxico.

Tabela 7. Regressão e análise de variância dos efeitos da aplicação do calcário, em diferentes profundidades, nos teores de metais no solo

		Intercepto	Coef. angular	R ²	p-valor	QM-res	s	C.V. %
Mehlich-1								
0-5 cm	Cu	7,0135	-0,4676	0,52	0,0017	0,9579	0,9787	17
	Zn	93,8878	10,5774	0,36	0,0140	0,6301	0,7938	17
	Ni	2,7137	-0,1444	0,515	0,0018	0,0922	0,3036	13
5-10 cm	Cu	9,3057	-0,4915	0,25	0,0490	3,4105	1,8467	23
	Zn	3,2928	-0,2691	0,44	0,0049	0,4261	0,6528	25
HCl 0,1 mol L ⁻¹								
0-5 cm	Cu	6,8269	-0,27	0,70	<0,0001	0,1528	0,3908	6
	Zn	4,984	-0,2024	0,46	0,0038	0,2237	0,4730	11
	Ni	1,2574	0,0465	0,35	0,0151	0,0185	0,1361	10
5-10 cm	Cu	8,6722	-0,1951	0,405	0,0080	0,2620	0,5118	6
	Mn	37,9062	2,575	0,61	0,0004	20,0683	4,4798	10
	Fe	72,1117	3,0445	0,34	0,0181	84,9736	9,2181	12
Mehlich-3								
5-10 cm	Cu	6,9685	-0,0906	0,38	0,0104	0,0616	0,2483	4
	Zn	2,0278	-0,1201	0,37	0,0130	0,1169	0,3418	20

n=16; foram suprimidas linhas de regressões com p-valor>0,05

Fe, Mn e Ni apresentaram poucos efeitos em função da calagem, no caso do Fe apenas em 10-20 cm para HCl 0,1 mol L⁻¹, para o Mn foi observado efeito apenas em 5-10 cm para o HCl 0,1 mol L⁻¹, já para o Ni houve ajuste somente em 0-5 cm para HCl 0,1 mol L⁻¹. Fonseca, Caires e Barth (2010) observaram impacto negativo nos teores de Fe em todas as profundidades e para todos os extratores. No caso do Mn, os mesmos autores observaram em 0-5 cm efeito quadrático e em 10-20 cm efeitos lineares.

3.3.4. Correlações entre os atributos químicos do solo e os teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni no solo

Nas parcelas do experimento de gessagem houve correlações significativas entre os micronutrientes e os atributos do solo (Tabela 8). Como exceção, só não houve correlações significativas entre o teor de Ni e C_{org} e entre o teor de Ni e pH quando o extrator foi Mehlich-1; também não houve correlação significativa entre o teor de Fe e o pH e entre o teor de Fe e o teor de C_{org} quando o extrator foi Mehlich-3. Ainda para o extrator Mehlich-3, as correlações entre o teor de Cu e os valores de pH só foram significativas para o pH_{KCl}

Tabela 8. Correlações de Pearson entre os teores de C_{org}, valores de pH e teores de micronutrientes, após aplicação de gesso

Atributos	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
	mg kg ⁻¹				
Mehlich-1					
pH _{CaCl2}	-0,69	0,83	-0,87	0,89	0,14
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,42 ^{ns}
pH _{H2O}	-0,50	0,80	-0,73	0,78	0,21
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,22 ^{ns}
pH _{KCl}	-0,74	0,84	-0,92	0,93	0,18
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,29 ^{ns}
C _{org}	-0,72	0,78	-0,85	0,87	0,14
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,41 ^{ns}
HCl 0,1 mol L ⁻¹					
pH _{CaCl2}	-0,85	0,89	-0,47	0,91	0,88
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH _{H2O}	-0,75	0,81	-0,48	0,81	0,76
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH _{KCl}	-0,91	0,91	-0,52	0,94	0,94
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C _{org}	-0,89	0,83	-0,52	0,86	0,89
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mehlich-3					
pH _{CaCl2}	-0,22	0,88	0,20	0,87	0,72
	0,20 ^{ns}	<0,01	0,24 ^{ns}	<0,01	<0,01
pH _{H2O}	-0,14	0,81	0,27	0,79	0,71
	0,40 ^{ns}	<0,01	0,12 ^{ns}	<0,01	<0,01
pH _{KCl}	-0,35	0,88	0,14	0,92	0,70
	0,04	<0,01	0,40 ^{ns}	<0,01	<0,01
C _{org}	-0,38	0,83	0,08	0,90	0,65
	0,02	<0,01	0,63 ^{ns}	<0,01	<0,01

n=27; foram utilizados os dados de todas as profundidades (0-5, 5-10 e 10-20 cm). ^{ns} não significativo a p<0,05

De maneira geral, as correlações entre pH_{KCl} e os metais micronutrientes apresentaram coeficientes de correlação de Pearson “r” maiores quando comparados às outras determinações de pH, especialmente ao $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$. O teor de Cu extraído pelo extrator Mehlich-3 apresentou correlação significativa apenas para os valores de pH_{KCl} com p-valor de 0,0364 contra 0,1991 e 0,4001 para $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ e $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, respectivamente. Quanto às tendências das correlações, foram negativas para os teores de Cu e Fe e positivas para os teores de Zn. Para os teores de Mn e Ni foram positivas, seja com os valores de pH ou com os teores de C_{org} .

As correlações entre os metais micronutrientes e os atributos nas parcelas do experimento de calagem, Tabela 9, foram semelhantes às encontradas para o tratamento com gessagem, Tabela 8. Também não houve correlação entre o teor de Ni extraído pelo extrator Mehlich-1 e o pH e teor de C_{org} do solo e tampouco entre o teor de Fe pelo extrator Mehlich-3 e os valores de pH. Contudo, houve correlação entre o teor de Cu extraído pelo extrator Mehlich-3 e os valores de pH, diferentemente das parcelas de gessagem. Ainda, não houve discrepância dos coeficientes de correlação de Pearson “r” entre os valores de pH_{KCl} e metais micronutrientes em relação às outras determinações de pH de forma tão evidente como foi observado nos tratamentos com gessagem.

Tabela 9. Correlações de Pearson entre os teores de C_{org}, valores de pH e teores de micronutrientes, após aplicação de calcário

Atributos	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
	mg kg ⁻¹				
Mehlich-1					
pH _{CaCl2}	-0,61	0,55	-0,65	0,79	-0,03
	<,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,85 ^{ns}
pH _{H2O}	-0,60	0,57	-0,69	0,81	-0,04
	<,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,80 ^{ns}
pH _{KCl}	-0,64	0,62	-0,69	0,87	-0,01
	<,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,95 ^{ns}
C _{org}	-0,55	0,71	-0,62	0,88	0,16
	<,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,28 ^{ns}
HCl 0,1 mol L ⁻¹					
pH _{CaCl2}	-0,81	0,60	-0,29	0,71	0,72
	<0,01	<0,01	0,05	<0,01	<0,01
pH _{H2O}	-0,80	0,64	-0,34	0,73	0,75
	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
pH _{KCl}	-0,86	0,69	-0,36	0,81	0,82
	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
C _{org}	-0,82	0,82	-0,47	0,87	0,81
	<0,011	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
Mehlich-3					
pH _{CaCl2}	-0,37	0,67	0,25	0,77	0,45
	<0,01	<0,01	0,09 ^{ns}	<0,01	<0,01
pH _{H2O}	-0,37	0,70	0,26	0,78	0,45
	<0,01	<0,01	0,08 ^{ns}	<0,01	<0,01
pH _{KCl}	-0,46	0,75	0,24	0,83	0,48
	<0,01	<0,01	0,10 ^{ns}	<0,01	<0,01
C _{org}	-0,59	0,80	0,32	0,85	0,47
	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01

n=48; foram utilizados os dados de todas as profundidades (0-5, 5-10 e 10-20 cm). ^{ns} não significativo a p<0,05

A Tabela 10 apresenta as correlações feitas a partir do conjunto total de dados dos experimentos de calagem e gessagem. Foram observados resultados semelhantes aos das Tabelas 8 e 9. Os coeficientes de correlação de Pearson “r” do pH_{KCl} foram maiores comparados às outras determinações de pH, como também ocorreu nas parcelas de gessagem, mas a diferença entre as determinações de pH foi menos acentuada, ou seja, as Tabelas 8, 9 e 10 mostram que foi o pH_{KCl} o mais adequado para se utilizar como um indicador da disponibilidade de micronutrientes.

O aumento da força iônica diminui as atividades das espécies, por isso mesmo é que as determinações de pH em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e em KCl 1 mol L^{-1} possuem índices menores que pH em água. Além disso, essas determinações em soluções salinas possuem maior acurácia nas leituras, sendo esse o provável motivo de seus coeficientes “r” serem maiores comparados à determinação de pH em H_2O . Contudo, o pH_{KCl} apresentou, em geral, coeficientes “r” maiores que $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$. A possível explicação é que haja alguma interação com o Al^{3+} uma vez que o pH_{KCl} possui a capacidade de deslocá-lo para a solução. O fato de os coeficientes “r” do pH_{KCl} serem maiores que os das demais determinações especialmente no experimento de gesso reforça o argumento, pois o gesso possui notada interação com o Al^{3+} (ZAMBROSI; ALLEONI; CAIRES; 2007). De qualquer forma, o pH_{KCl} não é utilizado para fins de diagnóstico de fertilidade como as outras determinações e sim para fins de caracterização e classificação de solos, portanto há de se estudar a possibilidade do uso do pH_{KCl} em análises de rotina.

Tabela 10. Coeficientes de correlação de Pearson “r” entre o teor de C_{org}, valores de pH e teores de metais micronutrientes no solo em todas as profundidades, após aplicação de calcário e gesso

	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
	mg kg ⁻¹				
	Mehlich-1				
pH _{CaCl2}	-0,61	0,62	-0,72	0,82	0,12
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,30 ^{ns}
pH _{H2O}	-0,56	0,57	-0,71	0,77	0,11
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,36 ^{ns}
pH _{KCl}	-0,65	0,66	-0,77	0,90	0,15
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,21 ^{ns}
C _{org}	-0,58	0,71	-0,72	0,88	0,25
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03 ^{ns}
	HCl 0,1 mol L ⁻¹				
pH _{CaCl2}	-0,81	0,67	-0,39	0,78	0,78
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH _{H2O}	-0,76	0,61	-0,43	0,74	0,71
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pH _{KCl}	-0,88	0,74	-0,46	0,86	0,87
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C _{org}	-0,85	0,80	-0,53	0,87	0,84
	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mehlich-3				
pH _{CaCl2}	-0,25	0,72	0,23	0,79	0,55
	0,04	<0,01	0,05 ^{ns}	<0,01	<0,01
pH _{H2O}	-0,26	0,66	0,26	0,76	0,54
	0,03	<0,01	0,03	<0,01	<0,01
pH _{KCl}	-0,36	0,77	0,20	0,86	0,58
	<0,01	<0,01	0,10 ^{ns}	<0,01	<0,01
C _{org}	-0,45	0,80	0,21	0,88	0,55
	<0,01	<0,01	0,08 ^{ns}	<0,01	<0,01

n=72; foram utilizados os dados de todas as profundidades (0-5, 5-10 e 10-20 cm). ^{ns} não significativo a p<0,05

O teor de C_{org} também apresentou coeficientes de correlação “r” significativos na maioria dos casos. Para o extrator Mehlich-1, os coeficientes de correlação “r” foram menores nas parcelas com calagem do que no tratamento com gesso para os teores de Cu e Fe. Com o extrator Mehlich-3, o coeficiente de correlação “r” foi menor para os teores de Ni e maior para os teores de Cu e Fe nas parcelas dos tratamentos de gessagem. Já para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ os coeficientes de correlação de Pearson foram semelhantes.

O extrator Mehlich-1 não apresentou significância entre os teores de Ni e os atributos avaliados. O extrator Mehlich-3 não apresentou para os teores de Fe, já o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ apresentou valores de coeficiente de correlação “r” significativos entre todos os metais e os atributos analisados.

Teixeira et al. (2003), em um Argissolo Vermelho-Amarelo, observaram correlação positiva entre C_{org} e Zn e entre C_{org} e Mn, além de correlação negativa do C_{org} com o Fe, tal como o presente trabalho, mas no caso do Cu a correlação foi positiva, diferentemente do presente trabalho. No caso do Fe, os autores creditaram seu comportamento a uma possível complexação pelo C_{org} , mas sem maiores explicações. Esses autores não correlacionaram os teores dos micronutrientes com o pH, que foi altíssima com o C_{org} . Já Fonseca, Caires e Barth (2010) calcularam as correlações dos micronutrientes com o pH do solo, de maneira geral, Cu e Fe extraído por Mehlich-1, HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3 obtiveram correlação negativa com o pH, sendo o Fe em todas as profundidades avaliadas e o Cu para os três extratores apenas em 0-5 cm. Já Mn e Zn não apresentaram correlação significativa com o pH para quaisquer extratores e profundidades.

Santiago, Quintero e Delgado (2008), em solo calcário de pH 8,2 em que os teores de CaCO₃ tamponam o pH do solo neste nível e por isso mesmo não dispunham da possibilidade de se avaliar o efeito do pH, relataram que o SPD incrementou os teores de C_{org} e atividade microbiana concomitante ao aumento dos teores de Cu, Zn e Mn no solo, sendo que os teores de Fe permaneceram sempre constantes. Vukasinovic et al. (2015) encontraram correlações positivas entre os teores de Cu e C_{org} e entre Zn e C_{org} e nenhuma correlação positiva para Fe e Mn, ao avaliar quatro perfis até 80 cm de profundidade com pH_{H2O}, conforme Vukasinovic et al. (2009), variando de 6,85 a 8,32 também com presença de carbonatos. Cabe ressaltar que nesses dois trabalhos citados, a extração dos micronutrientes foi realizada com DTPA, mas de qualquer forma, essas duas experiências coincidem com o presente trabalho em relação ao comportamento do Zn frente ao C_{org} e a segunda quanto ao comportamento do Mn. Moreira et al. (2016), em um Latossolo Vermelho distrófico sob SPD

há 26 anos, encontraram correlação positiva do C_{org} em 0-5 cm com o Mn para os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e HCl mol L⁻¹ e também em 0-20 cm para Mehlich-1 e Mehlich-3, mas não para Zn.

Fora da faixa tropical a acidez do solo não costuma ser um problema, às vezes sendo necessário até acidificar um pouco o solo (TISDALE; NELSON; BEATON,1985). Por isso mesmo, trabalhos sobre micronutrientes em solos de regiões de clima temperado não enfocam o pH do solo, portanto nos patamares de pH próximo à neutralidade, que é para onde o manejo do solo em SPD está sendo conduzido. No presente trabalho, a questão da disponibilidade parece depender mais do C_{org} , porém as correlações observadas entre os nutrientes e o pH (Tabelas 8, 9 e 10) não permitem que se seja conclusivo, tanto que pôde-se constatar que em nenhum caso algum nutriente teve as tendências de suas correlações opostas entre pH e C_{org} , ou seja, quando a correlação foi positiva para um foi também para o outro, e vice-versa.

Quando significativas a p -valor $<0,05$, a tendência das correlações foi negativa para Cu e Fe e positiva para Zn, Mn e Ni. Não houve nenhum caso em que a correlação de um metal ocorresse de maneira significativa só para pH (em pelo menos uma das determinações) ou só para o C_{org} . Além do mais, na literatura consultada, não há tentativa de classificar o atributo que mais influencia na disponibilidade dos micronutrientes.

Portanto, no intuito de se separar estatisticamente os efeitos do pH dos efeitos do C_{org} , para se vencer as limitações da análise de correlação foram feitas regressões múltiplas, as quais puderam indicar quais parâmetros foram os mais influentes na extração de metais.

Em virtude do volume de informações geradas pela regressão múltipla dentre equações e coeficientes de determinação para cada nutriente, cada extrator e cada experimento, a tabela que contém todas essas informações encontra-se na secção Apêndices, Apêndice 3. Assim, a Tabela 11 foi confeccionada para sintetizar a informação mais relevante, no que se refere a qual parâmetro foi o mais determinante na variação dos teores de micronutriente.

As regressões múltiplas, em geral, apresentaram número variável de parâmetros em sua equação, sendo que os coeficientes de determinação parciais “ R^2 ” dos parâmetros foram muito discrepantes entre si, ficando nítido qual parâmetro teve mais importância no modelo.

Nenhuma das regressões múltiplas apresentou valores de coeficiente de determinação “ R^2 ” parciais equivalentes entre os parâmetros que compuseram sua equação, quando não,

apresentaram apenas um parâmetro da equação. Portanto, ficou nítido, em geral, o parâmetro mais influente na disponibilidade do microelemento em questão.

Tabela 11. Definição do parâmetro escolhido, pH ou C_{org} , como causa da variação do teor de micronutriente no solo mediante regressão múltipla StepWise

Mehlich-1						HCl 0,1 mol L ⁻¹						Mehlich-3					
pH			C_{org}			pH			C_{org}			pH			C_{org}		
T	C	G	T	C	G	T	C	G	T	C	G	T	C	G	T	C	G
✓	✓	✓				✓	✓	✓									

G= parcelas do experimento de gessagem; C= parcela do experimento de calagem; T= totalidade das parcelas; parâmetro significativo que entrou na equação da regressão múltipla

As Tabelas 8, 9 e 10 mostraram que as correlações entre os teores de Cu e C_{org} e entre os teores de Cu e os valores de pH apresentaram grau semelhante. De outra forma, na regressão múltipla foram os valores de pH_{KCl} os que mais determinaram o teor de Cu no solo quando os extratores foram Mehlich-1 e HCl 0,1 mol L⁻¹, já para o Cu extraído por Mehlich-3 foi o teor de C_{org} o parâmetro mais determinante, Tabela 11.

Para os teores de Zn a regressão múltipla resultou em equações ora só com o teor de C_{org} como variável independente, ora somente com os valores de pH. As regressões múltiplas feitas a partir do conjunto total de dados tiveram como parâmetro determinante o C_{org} para qualquer um dos extratores. Nas parcelas de calagem o parâmetro mais determinante também foi o C_{org} para todos os extratores, mas nas parcelas de gessagem foi o pH_{KCl} quando o extrator foi Mehlich-1 e Mehlich-3 e continuou sendo C_{org} quando o extrator foi o HCl 0,1 mol L⁻¹.

De alguma maneira, a presença do gesso no solo interfere no Zn associado ao C_{org} de maneira que o pH passe a ser o atributo mais determinante de sua variação, ao menos quando avaliada por Mehlich-1 e Mehlich-3.

Os teores de Fe também apresentaram valores de coeficiente de correlação “r” semelhantes aos teores de C_{org} e aos valores de pH (Tabelas 8, 9 e 10). As equações obtidas pela regressão múltipla, Anexo 3, não foram tão conclusivas como para os teores de Zn, pois para o extrator Mehlich-1 a variável dependente que entrou no modelo foi o pH, para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ foi o teor de C_{org} e para o extrator Mehlich-3 foi o pH ou o teor de C_{org} , mas ambos com valores de coeficiente de determinação “R²” muito baixos. Entretanto, a

solução extratora Mehlich-1 apresentou equações com valores do coeficiente de determinação “R²” de médio a alto (0,6, 0,48 e 0,85) e HCl 0,1 mol L⁻¹ baixos (0,25, 0,20 e 0,27). Também observou-se que para o extrator Mehlich-1 a equação de maior valor do coeficiente de determinação “R²” foi a com as parcelas de gessagem (R²=0,85).

Quando a regressão foi composta por todas as parcelas, o teor de C_{org} foi o mais determinante para o Mn por Mehlich-3 e os valores de pH foram mais determinantes para o Mn por Mehlich-1, Tabela 11. Quanto aos experimentos de calagem e gessagem, o comportamento do Mn foi distinto. No experimento de calagem foi o teor de C_{org} o parâmetro que apresentou maior significância. As regressões do experimento de gessagem tiveram o pH como parâmetro mais significativo para qualquer um dos extratores, só que para o Mehlich-3, a determinação de pH mais determinante foi o pH_{CaCl2} e para os demais extratores foi o pH_{KCl}.

Os teores de Ni não apresentaram correlações significativas com o extrator Mehlich-1. Com os extratores HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-3 houve comportamento semelhante ao do Mn, ou seja, no experimento de gessagem o parâmetro mais significativo foi o pH_{KCl} e nas de calagem o mais significativo foi o teor de C_{org}, Tabela 11. Contudo, ao se analisar todas as parcelas em conjunto, o mais significativo foi o atributo pH_{KCl}, como também ocorreu na correlação simples e discorrido no item 3.3.4.

Como visto, a regressão múltipla foi eficiente em separar os efeitos dos atributos pH e C_{org}. Em suma, os atributos mais determinantes para os teores de micronutriente foram o pH para Cu e Ni, e C_{org} para Zn e Mn e semelhantes para o Fe.

3.3.5. Teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni na folha do milho

Os teores de micronutrientes apresentados na Tabela 12 foram adequados para Cu e Fe e abaixo da faixa ótima para os nutrientes Zn e Mn de acordo com a proposta de Malavolta et al. (1997). De acordo com as faixas de suficiência propostas por Gott et al. (2014), os teores do Fe, Mn e Cu foram adequados; este último com algumas parcelas pouco abaixo dessa faixa, e Zn abaixo da faixa ótima. Contudo, o fato da produtividade das parcelas dos experimentos serem altas, Tabela 1, mostra que essas faixas ótimas de teores de nutrientes para o milho não se adequam às condições do presente trabalho.

Tabela 12. Teores de metais micronutrientes nas folhas do milho em função das doses de calcário e gesso

Calcário t ha ⁻¹	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
	mg kg ⁻¹				
0	8,5a	11,5a	120,5a	29,9a	6,7a
1,5	8,1a	11,3a	108,1a	24,5a	6,0a
2,9	8,5a	12,1a	122,7a	31,8a	6,2a
5,5	8,4a	11,7a	117,6a	30,6a	6,3 ^a
Média	8,4	11,7	117,2	29,2	6,3
C.V. (%)	5,01	9,55	10,98	17,10	8,28
Gesso t ha ⁻¹	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
	mg kg ⁻¹				
0	9,3a	11,7a	117,6a	30,6a	6,3a
3,71	9,1a	12,6a	135,2a	27,8a	6,1a
7,42	9,2a	11,9a	122,3a	35,8a	6,2a
Média	9,1	12,1	125,1	31,4	6,2
C.V. (%)	8,21	8,53	7,14	20,71	6,55

3.3.6. Efeitos da gessagem e calagem nos teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni na folha do milho

Apesar da calagem e gessagem terem causado alguns efeitos nos teores de micronutrientes do solo e, ainda, a gessagem ter aumentado a produtividade, os teores na folha do milho não apresentaram ajuste linear ou quadrático em função das doses de calcário e gesso, Tabela 13.

Em condições de SPD, mas avaliando outras culturas, Caires, Garbuio e Barth (2008) observaram diminuição nos teores de Zn e Mn em função da calagem em soja, mas concordando com o presente trabalho não obtiveram efeitos da calagem sobre os teores foliares de Cu; e Fonseca, Caires e Barth (2010) não observaram efeito da calagem nos teores de Cu, Zn e Fe em plantas de trigo, mas sim com diminuição nos teores foliares de Mn.

Tabela 13. Regressões linear e quadrática e análise de variância dos efeitos da aplicação de calcário e gesso no teor de micronutrientes na folha do milho

	Intercepto	Coef. angular	R ²	p-valor	QM-res	s	C.V. %	
Parcelas com calagem								
Cu	ns	ns	ns	0,1026	0,8280	0,90	10,6	
Zn	ns	ns	ns	0,5938	1,5117	1,22	10,5	
Fe	ns	ns	ns	0,1326	160,7607	12,67	10,8	
Mn	ns	ns	ns	0,1297	30,6529	5,53	19,0	
Ni	ns	ns	ns	0,1621	0,3683	0,60	9,6	
Parcelas com gessagem								
Cu	ns	ns	ns	0,1369	0,3462	0,58	6,6	
Zn	ns	ns	ns	0,8757	1,1645	1,07	8,9	
Fe	ns	ns	ns	0,6613	220,8874	14,86	11,9	
Mn	ns	ns	ns	0,2685	37,4168	6,11	19,5	
Ni	ns	ns	ns	0,7606	0,3185	0,56	9,1	
	intercepto	βx	βx^2	R ²	p-valor	QM-res	s	C.V. %
Parcelas com calagem								
Cu	ns	ns	ns	ns	0,3671	4,1671	2,04	77,3
Zn	ns	ns	ns	ns	0,2122	3,8033	1,95	73,9
Fe	ns	ns	ns	ns	0,3286	4,2541	2,06	83,3
Mn	ns	ns	ns	ns	0,0838	3,4477	1,86	75,0
Ni	ns	ns	ns	ns	0,3907	4,3688	2,09	84,5
Parcelas com gessagem								
Cu	ns	ns	ns	ns	0,3671	4,1671	2,04	77,3
Zn	ns	ns	ns	ns	0,2122	3,8033	1,95	73,9
Fe	ns	ns	ns	ns	0,3286	4,2541	2,06	83,3
Mn	ns	ns	ns	ns	0,0838	3,4477	1,86	75,0
Ni	ns	ns	ns	ns	0,3907	4,3688	2,09	84,5

Mais interessante é o caso do Zn, elemento pelo qual o milho é exigente, não apresentou qualquer efeito negativo pela calagem. Caires et al. (2009) observaram diminuição nos teores foliares de Zn em SPD em um Latossolo Vermelho distrófico, porém Menezes et al. (2010) observaram a diminuição na absorção de Zn na presença de calagem em uma coleção de sete solos, mas sem diminuição drástica da biomassa de plantas de milho.

3.3.7. Correlações entre os teores Cu, Zn, Fe, Mn e Ni no solo e na folha do milho

Houve poucas correlações significativas, a 5% de probabilidade, entre os teores do micronutriente no solo e na folha do milho, Tabela 14. Para a solução extratora Mehlich-1 não houve correlação significativa com nenhum dos metais micronutrientes. Para o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹ foram observadas correlações entre os teores de Fe e Ni no solo na camada de 0-5

cm e Fe e Ni na folha do milho. Com a solução Mehlich-3, houve correlação apenas para o Mn na camada de 0-5 cm.

Tabela 14. Correlações de Pearson entre os teores de metais na folha do milho e no solo para cada uma das profundidades, sob aplicação de calcário e gesso

Profundidade	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
Mehlich-1					
0-5 cm	0,31	-0,09	0,31	-0,15	0,32
p-valor	0,27 ^{ns}	0,75 ^{ns}	0,24 ^{ns}	0,58 ^{ns}	0,22 ^{ns}
5-10cm	0,20	0,06	-0,07	0,14	0,04
p-valor	0,47 ^{ns}	0,84 ^{ns}	0,80 ^{ns}	0,61 ^{ns}	0,89 ^{ns}
10-20cm	0,04	-0,11	0,18	0,15	0,07
p-valor	0,88 ^{ns}	0,70 ^{ns}	0,51 ^{ns}	0,58 ^{ns}	0,79 ^{ns}
HCl 0,1 mol L ⁻¹					
0-5 cm	0,33	0,10	0,54	0,48	-0,57
p-valor	0,23 ^{ns}	0,72 ^{ns}	0,03	0,06 ^{ns}	0,02
5-10cm	-0,03	-0,05	-0,12	-0,29	0,05
p-valor	0,93 ^{ns}	0,86 ^{ns}	0,67 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,87 ^{ns}
10-20cm	-0,26	0,11	-0,41	-0,18	0,05
p-valor	0,35 ^{ns}	0,70 ^{ns}	0,18 ^{ns}	0,49 ^{ns}	0,86 ^{ns}
Mehlich-3					
0-5 cm	-0,04	0,05	0,29	0,56	-0,35
p-valor	0,89 ^{ns}	0,86 ^{ns}	0,27 ^{ns}	0,02	0,18 ^{ns}
5-10cm	0,47	0,20	-0,21	-0,37	-0,26
p-valor	0,07 ^{ns}	0,48 ^{ns}	0,43 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,33 ^{ns}
10-20cm	-0,18	-0,13	0,22	0,22	-0,36
p-valor	0,52 ^{ns}	0,65 ^{ns}	0,42 ^{ns}	0,41 ^{ns}	0,18 ^{ns}

Fonseca, Caires e Barth (2010) apontam a dificuldade de se encontrar extratores adequados em SPD, uma vez que os extratores não detectaram os efeitos da calagem como as plantas de trigo apesar de não terem feito análises de correlação. Ainda sobre outras culturas que não o milho, mas em SPD, Moreira et al (2006) observaram que apenas o HCl 0,1 mol L⁻¹ apresentou coeficiente de Pearson razoável entre o Mn no solo e na parte aérea da soja, que foi de 0,53 contra 0,25 para o Mn por Mehlich-1 e ausência de correlação para o Mn por Mehlich-3 a 5% de probabilidade. Moreira et al (2016) não encontraram qualquer correlação entre o Zn no solo por qualquer extrator e na folha do milho, também em soja, já para o Mn houve o correlação entre o Mn por HCl 0,1 mol L⁻¹ e o conteúdo de Mn na parte área das plantas, portanto nenhum dos extratores, Mehlich-1, Mehlich-3, DTPA e o próprio HCl 0,1 mol L⁻¹ se mostraram adequados. Caires et al. (2009) relataram diminuição nos teores de Zn em grãos de soja e trigo mas não em milho, que não foram detectadas por Mehlich-1,

Mehlich-3, HCl 0,1 mol L⁻¹ ou DTPA, nem as folhas das culturas representaram o comportamento dos grãos.

Tal qual para os teores de micronutrientes no solo, as regressões múltiplas apresentadas na Tabela 15 foram uma tentativa de se integrar as observações das diferentes profundidades de modo a representar o teor de micronutrientes na folha do milho.

Tabela 15. Regressões múltiplas entre o teor de metais nas folhas de milho e os teores de metais no solo

VP ¹	Equação	R ² modelo	R ² parcial			p-valor		
			Parâmetros			Parâmetros		
camada (cm)								
0-5 5-10 10-20 0-5 5-10 10-20								
Mehlich-1								
Zn	9,64049 + 0,78913Zn10cm			0,37				0,0484
HCl 0,1 mol L ⁻¹								
Cu	-8,47224 + 2,06259Cu10cm	0,50		0,50				0,0097
Fe	227,85737 -1,25103Fe10cm	0,35		0,35		0,0756		0,0435

¹Variável dependente

Contudo, houve ajuste das regressões para apenas três casos, Zn extraído por Mehlich-1 e para Cu e Zn extraídos por HCl 0,1 mol L⁻¹, em todos os três o único parâmetro aceito foi o teor de respectivo micronutriente na camada de 5-10 cm.

3.4. DISCUSSÃO

Nos presentes experimentos, a reaplicação dos tratamentos de calagem e gessagem já estava previamente programada, ou seja, sem que fosse necessário cumprir algum critério de recomendação para dar início à nova aplicação. Isso quer dizer que além da dose de $5,5 \text{ t ha}^{-1}$ não ter efeito negativo, sua reaplicação também não o teve. Barbieri e Martínez (2015) também não obtiveram efeito na produtividade de trigo, mas com efeitos positivos na produtividade de soja em um Chernossolo de pH 5,8. Carmeis Filho, Crusciol e Castilhos (2017) obtiveram incrementos na produtividade de trigo e feijão com aplicações de calcário em doses superiores ao critério de elevação da saturação por bases a 70%. No caso da gessagem, não só a reaplicação de gesso não trouxe efeitos deletérios como houve impacto positivo na produtividade, reforçando a necessidade de se elaborar novos critérios de recomendação, uma vez que o acumulado de gesso aplicado chegou a $14,84 \text{ t ha}^{-1}$ em apenas 4 anos.

O fato de a gessagem diminuir os teores de alguns micronutrientes extraídos pela solução Mehlich-1 (Tabela 6), apesar do incremento de produtividade (Tabelas 2 e 3) e apesar da ausência de efeito da gessagem nos teores Cu e Zn nas folhas do milho (Tabela 1), somada ainda à evidência de que o gesso altera os parâmetros mais relevantes da regressão múltipla para esses elementos no solo (Tabela 11 e Anexo 3) e não na planta (Tabela 15); mostra que a aplicação de gesso interfere na extração de Cu e Zn de modo a impedir um diagnóstico apropriado do estado da fertilidade do solo. A diferença entre as soluções Mehlich-1e HCl 0,1 mol L⁻¹ é a presença de H₂SO₄ na composição do primeiro, portanto a hipótese para explicar esse fenômeno é que o íon sulfato deve precipitar parte do Cu²⁺ e Zn²⁺ no momento da extração juntamente com sulfato advindo do próprio gesso, pois parte do Cu²⁺ poderia precipitar no meio ácido criado no momento da extração. Dessa maneira, a difusão da gessagem pode ter criado dificuldades no diagnóstico destes micronutrientes, uma vez que o extrator Mehlich-1 é o mais difundido no país.

Quanto à relação entre pH ou C_{org} e os micronutrientes, no caso dos teores de Mn, Zn e Ni, que possuíam correlação positiva com pH_{KCl}, além do teor de C_{org} (Tabelas 8, 9 e 10), as regressões múltiplas mostraram que, em geral, a relação determinante é a com o teor de C; apesar de que a aplicação de gesso acaba por tornar o pH_{KCl}, em geral, mais determinante que o próprio C_{org}.

O C_{org} foi o atributo mais determinante justamente para os micronutrientes que haviam apresentado correlações positivas com pH nas correlações lineares (Tabelas 8, 9 e 10), o que explica, estatisticamente, a ausência da relação antagonica entre pH e micronutriente para Zn e Mn na área do presente estudo. Assim, os mecanismos que controlam a disponibilidade de Zn e Mn acabam por contrariar os pressupostos da Figura 1 do Capítulo 1 e as Equações 2 e 7. Os teores de Ni também não se comportaram de maneira antagonica ao pH do solo. Tal informação é importante porque mostra que em SPD o solo pode ser manejado em níveis de pH mais próximo à neutralidade, possibilitando um alargamento dos critérios de calagem para o emprego de doses mais altas que as utilizadas atualmente. Os dados mostram ainda que o avanço no manejo de micronutrientes deve passar pelo maior entendimento de sua interação com o solo.

Vale ressaltar que a determinação de pH_{KCl} foi mais determinante que as determinações em $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e em H_2O . Porém, das três determinações, o pH_{KCl} é utilizado para fins de caracterização química e mineralógica e não faz parte de análises de rotina para fins de fertilidade, o que dificultaria a interpretação da disponibilidade dos micronutrientes por parte da assistência técnica.

A dificuldade de se ter uma solução extratora que se correlacione significativamente com os teores de micronutrientes na folha do milho (Tabela 14) e os poucos casos de ajuste das regressões múltiplas (Tabela 15) indicam que as plantas tenham adquirido quantidades substanciais de micronutrientes além da camada de 0-20 cm, sugerindo que o local de amostragem também deva ser investigado para maior eficiência no diagnóstico da fertilidade do solo.

3.5. CONCLUSÕES

O gesso afetou a extração de Cu e Zn pelo extrator Mehlich-1e interferiu na relação do pH_{KCl} com os metais no solo.

A aplicação de calcário com dose acima da recomendação usual não causou efeito algum na absorção de metais micronutrientes pelo milho no Latossolo Vermelho distroférico derivado de basalto, mesmo com pH neutro em superfície.

Os atributos mais determinantes para a disponibilidade foram o pH para Cu e Ni, o C_{org} para Zn e Mn e ambos de forma semelhante para o Fe.

3.6. REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; RAIJ, B. V.; GABE, U. ABREU, M. F.; GONZÁLEZ, A. P. Efficiency of multinutrient extractants for the determination of available copper in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, London, v. 27, n.15-18, p. 763-771, 1996.
- ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; SANTOS, G. C. G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. eds. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 645-736.
- ALVAREZ, V. V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. 5. ed. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. V. H. **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do estado de Minas Gerais, 1999. p. 25-32.
- AQCUA, N. H. D.; SILVA, G. P.; BENITES, V. M.; ASSIS, R. L.; SIMON, G. A. Métodos de amostragem de solos em áreas sob plantio direto no Sudoeste Goiano. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, Campina Grande, v. 17, p.117-122, 2013.
- BARBIERI, P. A. MARTÍNEZ, J. P. Soybean and wheat response to lime in no-till Argentinean mollisols. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 152, p. 29-38, 2015.
- BAYER, C. DICK, D. P.; RIBEIRO, G. M.; SCHEUERMANN, K. K. Carbon stocks in organic matter fractions as affected by land use and soil management, with emphasis on no-tillage effect. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 32, p. 401-406, 2002.
- BRIEDIS, C.; SÁ, J. C. M.; CAIRES, E. F.; NAVARRO, J. F.; INAGAKI, T. M.; FERREIRA, A. O. Carbono do solo e atributos de fertilidade em resposta à calagem superficial em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 7, p.:1007-1014, 2012.
- CAIRES, E. F.; ALLEONI, L. R. F.; FONSECA, A. F.; CHURKA, S. Surface liming and zinc availability in a long-term experiment under no-till system. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. London. v. 40, p. 2898-2911, 2009.
- CAIRES, E. F.; BANZATTO, D. A. FONSECA, A. F. Calagem na superfície em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 1, p. 161-169, 2000.
- CAIRES, E. F.; BLUM, J.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; KUSMAN, M. T. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 275-286, 2003.
- CAIRES, E. F.; GARBUIO, F. J.; BARTH, G. Surface application of lime and cover black oat and corn residues for no-till soybean production. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, London, v. 39, p. 2012-2018, 2008.
- CAIRES, E. F.; CHUEIRI, W. A.; MADRUGA, E. F.; FIGUEIREDO, A. Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 1, p. 27-34, 1998.
- CAIRES, E. F.; FONSECA, A. F.; MENDES, J.; CHUEIRI, W. A.; MADRUGA, E. F. Produção de milho, trigo e soja em função das alterações das características químicas do solo

pela aplicação de calcário e gesso na superfície, em sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 315-327, 1999.

CAIRES, E. F.; KUSMAN, M. T.; BARTH, G.; GARBUIO, F. J.; PADILHA, J. M. Alterações químicas do solo e resposta do milho à calagem e aplicação de gesso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 1, p. 125-136, 2004.

CAIRES, E. F.; MASCHIETTO, E. H. G.; GARBUIO, F. J., CHURKA, S.; JORIS, H. A. W. Surface application of gypsum in low acidic Oxisol under no-till cropping system. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 68, n. 2, p. 209-216, 2011.

CARMEIS FILHO, A. C. A.; CRUSCIOL, C. A. C.; CASTILHOS, A. M. Liming demand and plant growth improvements for an Oxisol under long-term no-till cropping. **The Journal of Agricultural Science**, CIDADE, v. 155, n. 7, p. 1093-1112, 2017.

COELHO, A. M.; FRANÇA, G. E.; PITTA, G. V. E.; ALVES, V. M. C.; HERNANI, L. C. **Cultivo do milho**. 3. ed. Sistemas de Produção 2. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2007. 12 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Séries Históricas de área plantada, produtividade e produção, relativas às safras 1976/77 a 2015/16 de grãos, 2001 a 2016 de café, 2005/06 a 2016/17 de cana-de-açúcar**. Milho 1ª safra. 2017. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&Paginaobjcmsconteudos=3#A_objcmsconteudos&Pagina_objcmsconteudos=3#A_objcmsconteudos>. Acesso em: 10 nov. 2017.

COSTA, A. C. S. **Iron oxide mineralogy of soils derived from volcanic rocks in Paraná River Basin, Brazil**. 1996. 243 f. Tese (Doutorado em Agronomia). Ohio State University, Columbus, Ohio, 1996.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Effects of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, n. 1, p.153-158, 1987.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA SOJA. **Tecnologias de produção de soja – Região Central do Brasil 2014**. Sistemas de Produção 16. Londrina: Embrapa Soja, 2013. 265 p.

FAGERIA, N. K.; STONE, L. F. Produtividade de feijão no sistema plantio direto com aplicação de calcário e zinco. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 1, p. 73-78, 2004.

FERREIRA, P. V. **Estatística experimental aplicada à agronomia**. Maceió: Edufal, 1991. 437 p.

FERREIRA, S. A. D.; SANTANA, D. P.; FABRIS, J. D.; CURI, N.; NUNES FILHO, E.; COEY, J. M. D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas sequências de solos do Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 167-174, 1994.

FONSECA, A. F.; CAIRES, E. F.; BARTH, G. Extraction methods and availability of micronutrients for wheat under a no-till system with a surface application of lime. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, n. 1, p. 60-70, 2010.

GALRÃO, E. Z. Micronutrientes. In: SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. (Ed.). **Cerrado: correção do solo e adubação**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica/Planaltina: Embrapa Cerrados, 2004. p.185-226.

- GOTT, R. M.; AQUINO, L. A.; CARVALHO, A. M. X.; SANTOS, L. P. D.; NUNES, P. H. M.; COELHO, B. S. Índices diagnósticos para interpretação de análise foliar do milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 18, n. 11, p. 1110–1115, 2014.
- GUIMARÃES, A. M.; CAIRES, E. F.; SILVA, K. S.; ROCHA, J. C. F. Estimating gypsum requirement under no-till based on machine learning technique. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 46, n. 2, p. 250-257, 2015.
- IMPELLITTERI, C. A.; LU, Y.; SAXE, K. J.; ALLEN, H. E.; PEIJNENBURG, W. J. G. M. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils. **Environment International**, Amsterdam, v. 28, n. 5, p. 401-410, 2002.
- LEAL, A. J. F.; LAZARINI, E.; RODRIGUES, L. R.; MARCANDALLI, L. H. Adubação nitrogenada para milho com o uso de plantas de cobertura e modos de aplicação de calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 2, p. 491-501, 2013.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. A career perspective on soil management in the Cerrado Region of Brazil. **Advances in Agronomy**, Amsterdam, v.137, p.1-72. 2016.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. eds. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 1-64.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: Potafos, 1997. 319 p.
- MARIA I. C.; ROSSETO, R.; AMBROSANO E. J.; CASTRO O M. Efeito da adição de diferentes fontes de cálcio no movimento de cátions em colunas de solo. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 50, n. 1, p. 87-98, 1993.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 15, n. 12, p. 1409-1416, 1984.
- MENEZES, A. A.; DIAS, L. E.; NEVES, J. C. L.; SILVA, J. V. O. Disponibilidade de zinco para milho pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em solos de Minas Gerais, na presença e ausência de calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 417-424, 2010.
- MICHALOVICZ, L.; MÜLLER, M. M. L.; FOLONI, J. S. S.; KAWAKAMI, J.; NASCIMENTO, R.; KRAMER, L. F. M. Soil fertility, nutrition and yield of maize and barley with gypsum application on soil surface in no-till **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 5, p. 1496-1505, 2014.
- MINATO, E. A.; ESPER NETO, M.; LIMA, R. S.; INOUE, T. T.; BATISTA, M. A. Teores foliares de macronutrientes e produção de milho (*Zea mays* L.) após gessagem em um Latossolo vermelho distrófico típico. **Scientia Agraria Paranaensis**, Marechal Cândido Rondon, v. 16, n. 2, p. 219-224, 2017.
- MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; KIEHL, J. C.; MARTIN-NETO, L.; PAULETTI, V. Formas químicas, disponibilidade de manganês e produtividade de soja em solos sob semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 1, p. 121-136, 2006.

- MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; KIEHL, J. C.; PAULETTI, V.; MARTIN-NETO L. M. Chemical forms in soil and availability of manganese and zinc to soybean in soil under different tillage systems. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.163, p. 41-53, 2016.
- MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; VOLNEI, P.; SILVA, B. M.; KIEHL, J. C.; SILVA, C. G. M. Effect of liming on micronutrient availability to soybean grown in soil under different lengths of time under no tillage. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 39, n. 1, p. 89-97, 2017.
- NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Critérios de calagem para a soja no sistema plantio direto consolidado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 3, p. 475-483, 2006.
- PAULETTI, V.; PIERRI, L.; RANZAN, T.; BARTH, G.; MOTTA, A. C. V. Efeitos em longo prazo da aplicação de gesso e calcário no sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 2, p. 495-505, 2014.
- PAVINATO, P. S.; MERLIN, A.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de cátions no solo alterada pelo sistema de manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 4, p. 1031-1040, 2009.
- PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 13. ed. Piracicaba: Nobel, 1990. 468 p.
- RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute; 2011. 420 p.
- RHEINHEIMER, D. S.; KAMINSKI, J.; LUPATINI, G. C.; SANTOS, E. J. S. Modificações em atributos químicos de solo arenoso sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 22, p. 713-721, 1998.
- RHEINHEIMER, D. S.; SANTOS, E. J. S.; KAMINSKI, J.; XAVIER, F. M. Aplicação superficial de calcário no sistema plantio direto consolidado em solo arenoso. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 30, n. 2, p. 263-268, 2000.
- ROSA, D. M.; NÓBREGA, L. H. P.; MAULI, M. M.; LIMA, G. P.; PACHECO, F. P. Substâncias húmicas do solo cultivado com plantas de cobertura em rotação com milho e soja. **Ciência Agrônômica**. Fortaleza, v. 48, p. 221-230, 2017.
- SALTON, J. C.; HERNANI, L. C.; FONTES, C. Z. **Sistema plantio direto: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília: Embrapa-SPI/Embrapa-CPAO, 1998. 248 p.
- SANTIAGO A, QUINTERO JM, DELGADO. Longterm effects of tillage on the availability of iron, copper, manganese, and zinc in Spanish Vertisol. **Soil and Till Research**, Amsterdam, v. 98, n. 2, p. 100-107, 2008.
- SCHONINGER, E. L.; GATIBONI, L. C.; LINHARES, D. Método Mehlich 3 como substituinte ao HCL para extração de Cobre e Zinco com alto teor de matéria orgânica do sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 7, p. 1200-1203, 2012.
- SILVA F. C.; ABREU, M. F.; PÉREZ, D. V.; EIRA, P. A.; RAIJ, B.; GIANELLO, C.; COELHO, A. M.; QUAGGIO, J. A.; TEDESCO, M. J.; SILVA, C. A.; BARRETO, W. O. Métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo. In: SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2 ed. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2009. p. 107-190.
- SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO - SBCS/COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - CQFS. **Manual de adubação e de calagem para os estados**

do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. SBCS/CQFS, 2004 de Química e Fertilidade do Solo, 2004. 400 p.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E.; REIN, T. A. **Uso de gesso agrícola nos solos do Cerrado.** Circular Técnica 32. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2005. 19 p.

SOUZA JUNIOR, I. G. **Mineralogia da fração argila e a distribuição de elementos-traço associados aos óxidos de ferro do horizonte B de solos do estado do Paraná.** 2009. 168 f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2009.

STATISTICAL ANALYSES SYSTEM - SAS Institute Inc., SAS 9.1.3. **Help and Documentation.** Cary, NC: SAS Institute Inc., 2004.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions.** 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1994. 512p.

TAN, K. H. **Principles of Soil Chemistry.** 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011, 362 p.

TEDESCO, M. L.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais.** 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995. 147 p.

TEIXEIRA, I. R.; SOUZA, C. M.; BOREM, A.; SILVA, G. F. Variação dos valores de pH e dos teores de carbono orgânico, cobre, manganês, zinco e ferro em profundidade em Argissolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes sistemas de preparo de solo. **Bragantia**, Campinas, v. 62, n. 1, p. 119-126, 2003

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

TORRES, G. N.; CAMARGOS, S. L.; WEBER, O. L. S.; MAAS, K. D. B.; SCARAMUZZA, W. L. M. P. Growth and micronutrient concentration in maize plants under nickel and lime applications. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2016.

VUKASINOVIC, I. Z.; TODOROVIC, D. J.; DORDEVIC, A. R.; RAJKOVIC, M. B. Depth distribution of available micronutrients in cultivated soil. **Journal of Agricultural Sciences**, Belgrade, v. 60, n. 2, p. 177-187, 2015.

VUKASINOVIC, I. Z.; TODOROVIC, D. J.; DORDEVIC, A. R.; RAJKOVIC, M. B.; STOJANOVIC, M. D.; PAVLOVIC, V. B. Natural isotopes ^{238}U I ^{40}K content in Rigosol from the area of school estate good "Radmilovac" of Faculty of Agriculture, Zemun. **Journal of Agricultural Sciences**, Belgrade, v. 54, n. 2, p. 143-151, 2009.

ZAMBROSI, F. C. B.; ALLEONI, L. R. F.; CAIRES, E. F. Aplicação de gesso agrícola e especiação iônica da solução de um Latossolo sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 1, p. 110-117, 2007.

ZANDONÁ, R. R.; BEUTLER, A. N.; BURG, G. M.; BARRETO, C. F.; SCHMIDT, M. R. Gesso e calcário aumentam a produtividade e amenizam o efeito do déficit hídrico em milho e soja. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 45, n. 2, p. 128-137, 2015.

CAPÍTULO 4
CONSIDERAÇÕES FINAIS

A hipótese geral do trabalho “os patamares de pH em torno da neutralidade não diminuem necessariamente a disponibilidade de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni, portanto a relação entre pH e a disponibilidade destes micronutrientes depende de outros atributos” foi confirmada parcialmente.

No Capítulo 2, a hipótese geral não foi totalmente confirmada pelo fato de algumas amostras não atingirem os níveis de pH almejados no que diz respeito a valores neutros e mesmo levemente alcalinos. O LVd e LVdf apresentaram amplitude de pH de 3,1 a 4,6 e 3,6 a 5,9, respectivamente.

Para que o objetivo seja corretamente alcançado, sugere-se o uso de solução de NaOH em vez de Ca(OH)_2 para alcalinização dos solos, como foi para o pré-teste (Tabela 2, Capítulo 2), uma vez que com esta solução as amostras atingiram o pH de 8,5.

Para o Capítulo 3, a hipótese geral foi confirmada, pois as amostras tiveram amplitude de pH até levemente alcalino (7,18) sem que afetasse a absorção dos micronutrientes avaliados e a produção de grãos de milho, além de ser identificada a maior influência do C_{org} em relação ao pH para Cu e Zn.

Quanto à evidência de que a aplicação de gesso interferiu na extração de Cu e Zn pela solução extratora Mehlich-1, um estudo para confirmar essa hipótese deve ser realizado, seja a partir da incubação de solos com gesso agrícola e posterior determinação desses micronutrientes, ou ainda a comparação entre os teores de Cu e Zn no solo, extraídos por Mehlich-1, e os teores na folha, ou planta, em experimentos em campo. Um estudo nesses moldes seria importante, pois esse fenômeno poderia, juntamente com outros, estar atrapalhando a interpretação dos níveis de Cu e Zn no solo em áreas que receberam aplicações de gesso.

As conclusões gerais do trabalho foram:

O clássico gráfico de relação entre pH do solo e disponibilidade de micronutrientes não representou, em geral, o que ocorreu no presente trabalho, uma vez que o C_{org} e a mineralogia do solo afetaram a relação dos micronutrientes com o pH do solo de modo que não seja antagônica.

Aplicação de calcário, bem como patamares de pH próximo à neutralidade, não diminuiram os teores de Cu, Zn, Fe, Mn e Ni na folha do milho sob SPD.

A aplicação de gesso interferiu na extração de micronutrientes pela solução Mehlich-1.

CAPÍTULO 5
APÊNDICES

Apêndice 1. Regressão e análise de variância dos efeitos da aplicação do gesso, em diferentes profundidades, nos teores de metais no solo.

		Intercepto	Coef.	R ²	p-valor	QM-res	s	C.V. %
Mehlich-1								
0-5 cm	Cu	7,3271	-0,2126	0,50	0,0100	0,4950	0,7035	11
	Zn	5,7575	-0,1705	0,84	<0,0001	0,0633	0,2515	5
	Fe	ns ¹	ns	ns	0,4322	972,1938	31,1800	7
	Mn	Ns	ns	ns	0,8317	101,2889	10,0642	10
	Ni	Ns	ns	ns	0,0667	0,0665	0,2578	11
5-10 cm	Cu	10,5088	-0,344	0,839	<0,0001	0,2511	0,5010	5
	Zn	Ns	ns	ns	0,2817	0,2260	0,4753	14
	Fe	671,5912	10,1304	0,354	0,0414	2064,0333	45,4316	7
	Mn	Ns	ns	ns	0,3936	23,4872	4,8464	8
	Ni	2,5271	-0,0866	0,70	0,0007	0,0355	0,1885	9
10-20 cm	Cu	10,9296	-0,4788	0,91	<0,0001	0,2405	0,4904	5
	Zn	Ns	ns	ns	0,3890	0,1329	0,3646	15
	Fe	Ns	ns	ns	0,0664	3169,7951	56,3009	8
	Mn	Ns	ns	ns	0,2426	19,8741	4,4580	10
	Ni	2,8358	-0,1449	0,67	0,0011	0,1120	0,3346	15
HCl 0,1 M								
0-5 cm	Cu	Ns	ns	ns	0,0709	0,1237	0,3518	6
	Zn	Ns	ns	ns	0,3162	0,2910	0,5395	11
	Fe	Ns	ns	ns	0,1845	62,3469	7,8960	12
	Mn	Ns	ns	ns	0,1741	66,8845	8,1783	9
	Ni	Ns	ns	ns	0,1307	0,0093	0,0966	6
5-10 cm	Cu	Ns	ns	ns	0,3199	0,1812	0,4256	5
	Zn	ns	ns	ns	0,5074	0,0952	0,3086	10
	Fe	72,2942	2,1853	0,46	0,0148	60,8130	7,7983	10
	Mn	ns	ns	ns	0,3816	34,3919	5,8645	12
	Ni	ns	ns	ns	0,5768	0,0046	0,0675	7
10-20 cm	Cu	ns	ns	ns	0,8511	0,1071	0,3273	15
	Zn	ns	ns	ns	0,6746	314,6651	17,7388	21
	Fe	ns	ns	ns	0,3734	29,6337	5,4437	15
	Mn	ns	ns	ns	0,288	0,0071	0,0842	9
	Ni	ns	ns	ns	0,7555	0,0264	0,1624	3
Mehlich-3								
0-5 cm	Cu	ns	ns	ns	0,8943	0,0970	0,3114	5
	Zn	ns	ns	ns	0,1119	0,0563	0,2373	7
	Fe	ns	ns	ns	0,5096	63,1484	7,9466	8
	Mn	ns	ns	ns	0,7542	34,9209	5,9094	11
	Ni	ns	ns	ns	0,3285	0,0043	0,0654	9
5-10 cm	Cu	ns	ns	ns	0,4600	0,2898	0,5383	8
	Zn	ns	ns	ns	0,7316	0,0966	0,3107	14
	Fe	ns	ns	ns	0,6354	178,1714	13,3481	13
	Mn	ns	ns	ns	0,2083	13,1552	3,6270	14
	Ni	0,7071	-0,0138	0,47	0,0144	0,0024	0,0491	7
10-20 cm	Cu	ns	ns	ns	0,6159	0,3530	0,5942	9
	Zn	ns	ns	ns	0,4010	0,0406	0,2015	14
	Fe	ns	ns	ns	0,6131	42,0184	6,4822	7
	Mn	ns	ns	ns	0,8444	11,4712	3,3869	19
	Ni	ns	ns	ns	0,0792	0,0013	0,0362	6

n=12; ¹não significativo a 5% de probabilidade

Apêndice 2. Regressão e análise de variância dos efeitos da aplicação do calcário, em diferentes profundidades, nos teores de metais no solo

		Intercepto	Coef.angular	r ²	p-valor	QM-res	s	C.V. %
Mehlich-1								
0-5 cm	Cu	7,0135	-0,4676	0,52	0,0017	0,9579	0,9787	17
	Zn	93,8878	10,5774	0,36	0,0140	0,6301	0,7938	17
	Fe	ns ¹	ns	Ns	0,0592	2882,4039	53,6880	11
	Mn	ns	ns	Ns	0,4089	104,2803	10,2118	11
	Ni	2,7137	-0,1444	0,515	0,0018	0,0922	0,3036	13
5-10 cm	Cu	9,3057	-0,4915	0,25	0,0490	3,4105	1,8467	23
	Zn	3,2928	-0,2691	0,44	0,0049	0,4261	0,6528	25
	Fe	ns	ns	ns	0,2396	4785,8872	69,1801	13
	Mn	ns	ns	ns	0,2564	42,0213	6,4824	11
	Ni	ns	ns	ns	0,9285	0,1348	0,3671	18
10-20 cm	Cu	ns	ns	ns	0,1998	4,5982	2,1444	25
	Zn	ns	ns	ns	0,1691	0,7654	0,8749	49
	Fe	ns	ns	ns	0,4603	6040,2507	77,7191	12
	Mn	ns	ns	ns	0,5089	34,8741	5,9054	13
	Ni	ns	ns	ns	0,6610	0,3133	0,5597	25
HCl 0,1 mol L ⁻¹								
0-5 cm	Cu	6,8269	-0,27	0,70	<0,0001	0,1528	0,3908	6
	Zn	4,984	-0,2024	0,46	0,0038	0,2237	0,4730	11
	Fe	ns	ns	ns	0,6361	111,3983	10,5545	16
	Mn	ns	ns	ns	0,0516	49,2678	7,0191	8
	Ni	1,2574	0,0465	0,35	0,0151	0,0185	0,1361	10
5-10 cm	Cu	8,6722	-0,1951	0,405	0,0080	0,2620	0,5118	6
	Zn	ns	ns	ns	0,0698	0,6777	0,8232	41
	Fe	ns	ns	ns	0,1079	100,8731	10,0436	13
	Mn	37,9062	2,575	0,61	0,0004	20,0683	4,4798	10
	Ni	ns	ns	ns	0,2744	0,0180	0,1340	14
10-20 cm	Cu	ns	ns	ns	0,2612	0,4235	0,6507	8
	Zn	ns	ns	ns	0,0759	0,2980	0,5459	34
	Fe	72,1117	3,0445	0,34	0,0181	84,9736	9,2181	12
	Mn	ns	ns	ns	0,1500	73,5614	8,5768	21
	Ni	ns	ns	ns	0,1881	0,0102	0,1011	12
Mehlich-3								
0-5 cm	Cu	ns	ns	ns	0,0898	0,0856	0,2926	5
	Zn	ns	ns	ns	0,1651	0,1620	0,4025	13
	Fe	ns	ns	ns	0,2215	82,6828	9,0930	9
	Mn	ns	ns	ns	0,6546	40,1422	6,3358	13
	Ni	ns	ns	ns	0,9596	0,0044	0,0664	9
5-10 cm	Cu	6,9685	-0,0906	0,38	0,0104	0,0616	0,2483	4
	Zn	2,0278	-0,1201	0,37	0,0130	0,1169	0,3418	20
	Fe	ns	ns	ns	0,3803	70,8100	8,4149	8
	Mn	ns	ns	ns	0,0622	22,9101	4,7864	45
	Ni	ns	ns	ns	0,5417	0,0044	0,0661	10
10-20 cm	Cu	ns	ns	ns	0,2492	0,1806	0,4250	7
	Zn	ns	ns	ns	0,0526	0,1362	0,3690	32
	Fe	ns	ns	ns	0,7477	57,4532	7,5798	8
	Mn	ns	ns	ns	0,5448	3,0915	1,7583	10
	Ni	ns	ns	ns	0,8423	0,0080	0,0896	14

n=16; ¹não significativo a 5% de probabilidade

Apêndice 3. Regressões múltiplas entre o teor de metais micronutrientes no solo e os atributos pH_{H2O}, pH_{CaCl2}, pH_{KCl} e o teor de C_{org} como parâmetros

Equação	R ² parcial					p-valor			
	R ² modelo	pH CaCl ₂	pH KCl	pH H ₂ O	C _{org}	pH CaCl ₂	pH KCl	pH H ₂ O	C _{org}
Mehlich-1									
Todas as parcelas n=72									
Cu	16,53352 - 1,82084pH _{KCl}		0,42				<,0001		
Zn	-0,542 + 0,15472C _{org}		0,51			0,51			<,0001
Fe	1176,52126 - 122,94096 pH _{KCl}		0,60				0,1232	<,0001	
Mn	-67,88094 + 15,54835pH + 2,15374 C _{org}	0,01	0,85	0,80			0,0376	<,0001	0,0001
Ni	1,78162 + 0,01602C _{org}		0,06			0,06			0,0329
Parcelas com calagem n=48									
Cu	17,49566 - 2,03860pH _{KCl}		0,40	0,40				<,0001	
Zn	-1,03424 + 0,16791 C _{org}		0,51			0,51			<,0001
Fe	1101,85066 - 109,38895pH _{KCl}		0,48	0,48				<,0001	
Mn	-48,78976 + 14,72929pH _{KCl} + 1,79677 C _{org}		0,83	0,05		0,77		0,0005	<,0001
Ni							>0,15		>0,15
Parcelas com gessagem n=36									
Cu	16,98843 - 1,76540 pH _{KCl}		0,55	0,55				<,0001	0,0886
Zn	-3,06688 + 1,37652pH _{KCl}		0,71	0,71				<,0001	0,0523
Fe	1374,61629 - 157,76779pH _{KCl}		0,85	0,85				<,0001	
Mn	-91,27407 + 32,66006pH _{KCl}		0,87	0,87				<,0001	
Ni									
HCl 0.1 mol L⁻¹									
Todas as parcelas n=72									
Cu	13,91221 - 1,00577pH _{KCl} - 0,05884C _{org}			0,77		0,02		<,0001	0,0072
Zn	-1,21461 + 0,17030C _{org}		0,63			0,63			<,0001
Fe	102,70250 - 1,07254C _{org}		0,28			0,28			<,0001
Mn	-28,14232 - 18,88832pH _{CaCl2} + 30,77476pH KCl + 1,57201C _{org}	0,01	0,80	0,03		0,76	0,0499	0,0014	<,0001
Ni	0,01545 - 0,39875pH _{CaCl2} + 0,65679pH _{KCl}	0,04	0,79	0,75			0,0003	<,0001	
Parcelas com calagem n=48									
Cu	13,90268 - 1,03377pH _{KCl} - 0,05456C _{org}			0,75		0,03		<,0001	0,0312
Zn	-1,76706 + 0,18436C _{org}		0,67			0,67			<,0001
Fe	96,65483 - 0,89213C _{org}		0,22			0,22			0,0007
Mn	-20,05989 + 3,23516C _{org}		0,76					0,0761	<,0001
Ni	-0,59399 + 0,22042pH + 0,02283C _{org}	0,09	0,76			0,68	0,0002		<,0001

Anexo 3, Cont.

Equação	R ² parcial					p-valor			
	R ² modelo	pH CaCl ₂	pH KCl	pH H ₂ O	C	pH CaCl ₂	pH KCl	pH H ₂ O	C _{org}
Parcelas com gessagem n=36									
Cu	14,63297 - 1,43256pH _{KCl}	0,83	0,83						0,0516
Zn	-1,76706 + 0,18436C _{org}	0,83	0,83			0,0636	<,0001		
Fe	102,47560 - 1,09542C _{org}	0,27			0,27				0,0013
Mn	-90,02344 + 30,53547pH _{KCl}	0,87	0,87			0,0647	<,0001		
Ni	-0,69316 + 0,37559pH _{KCl}	0,89	0,89				<,0001		
Mehlich-3									
Todas as parcelas n=72									
Cu	7,40793 - 0,03929C _{org}	0,20			0,20	0,0396			<,0001
Zn	-0,43973 + 0,10441C _{org}	0,64			0,64		0,0555		<,0001
Fe	73,86875 + 4,13576pH _{H₂O}	0,07		0,07				0,0261	
Mn	-36,93153 + 7,77629pH _{KCl} + 1,27219C _{org}	0,80	0,03		0,77		0,0022		<,0001
Ni	0,32369 + 0,07076pH _{KCl}	0,34	0,34				<,0001		
Parcelas com calagem n=48									
Cu	7,45858 - 0,04547C _{org}	0,35			0,35				<,0001
Zn	-0,70996 + 0,11044C _{org}	0,65			0,65				<,0001
Fe	86,89954 + 0,46100C _{org}	0,10	0,10						0,0254
Mn	-41,25878 + 7,06657pH _{KCl} + 1,48183C _{org}	0,76	0,04		0,73		0,0097		<,0001
Ni	0,52744 + 0,00612C _{org}	0,23			0,23				0,0005
Parcelas com gessagem n=36									
Cu	7,43247 - 0,03330C _{org}	0,14			0,14	0,1215			0,0238
Zn	-3,74437 + 0,70385pH _{CaCl₂} + 0,45905 pH _{KCl}	0,81	0,78	0,03		<,0001	0,0388		
Fe								0,1150	
Mn	-52,01183 + 9,33650pH _{CaCl₂} + 1,37212C _{org}	0,86	0,84		0,02		<,0001		0,0347
Ni	0,06941 + 0,11165pH _{CaCl₂}	0,53	0,53			<,0001			

¹variável dependente; Procedimento StepWise Forward;