

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**COBRE, MANGANÊS E ZINCO NA SOLUÇÃO E NA FASE SÓLIDA DE  
ARGISSOLO EM SISTEMA DE PRODUÇÃO ORGÂNICA DE TANGERINAS**

**Fernanda Canez Marcon  
(Dissertação de Mestrado)**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**COBRE, MANGANÊS E ZINCO NA SOLUÇÃO E NA FASE SÓLIDA DE  
ARGISSOLO EM SISTEMA DE PRODUÇÃO ORGÂNICA DE TANGERINAS**

FERNANDA CANEZ MARCON  
Bióloga (PUCRS)

Dissertação apresentada como um  
dos requisitos à obtenção do Grau de  
Mestre em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil  
Agosto de 2016

#### CIP - Catalogação na Publicação

Canez-Marcon, Fernanda

Cobre, manganês e zinco na solução e na fase sólida de Argissolo em sistema de produção orgânica de tangerinas / Fernanda Canez-Marcon. -- 2016.  
68 f.

Orientador: Egon José Meurer.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Adubação orgânica. 2. Biodisponibilidade de nutrientes. 3. Especiação iônica. 4. Fracionamento químico. I. Meurer, Egon José, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FERNANDA CANEZ MARCON  
Licenciada em Ciências Biológicas - PUCRS

## DISSERTAÇÃO

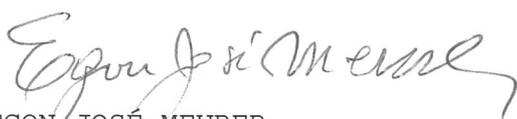
Submetida como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de

### MESTRE EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo  
Faculdade de Agronomia  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovado em: 04.08.2016  
Pela Banca Examinadora

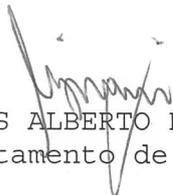
Homologado em: 20.11.2018  
Por



EGON JOSÉ MEURER  
Orientador-PPG Ciência do Solo



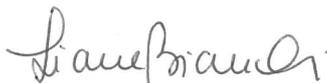
FLÁVIO A. de O. CAMARGO  
Coordenador do  
Programa de Pós-Graduação  
em Ciência do Solo



CARLOS ALBERTO BISSANI  
Departamento de Solos/UFRGS



DEBORAH PINHEIRO DICK  
Departamento de Físico-Química/UFRGS



LIANE BIANCHIN  
Universidade Feevale



PEDRO ALBERTO SELBACH  
Diretor da Faculdade  
de Agronomia

*Dedico este trabalho a quem me  
acompanhou com carinho em  
momento que dediquei meu  
tempo e paixão por outra coisa,  
que não a ele, meu amor, Mauro  
Marcon.*

## AGRADECIMENTOS

Ao final desse trabalho percebi, e com muito prazer, que essas páginas dependeram de muitos. Dessa forma, apresento o meu profundo agradecimento por não ter conduzido sozinha o que sozinha não poderia fazer.

Ao meu marido, Mauro, que mais que acompanhou o meu envolvimento nesse projeto, ajudou em muitas etapas, foi paciente e encorajador.

À minha família, que é muito grande e muito importante, que sempre incentivou e proporcionou a realização de todo os meus projetos, em especial aos meus pais, Altamiro e Rosilda, e aos meus irmãos, Daniele, João, Augusto, Érica e Miguel.

À minha sogra, Gladys, que sempre me apoiou e acompanhou, com muito carinho, nesse tempo dedicado à minha formação.

Ao meu orientador, professor Dr. Egon José Meurer, que dedicou muito do seu tempo à minha formação, que me inspirou amor pela ciência do solo, e por quem tenho profunda admiração.

Ao professor Dr. Carlos Alberto Bissani, que me ajudou imensamente durante toda a condução desse projeto, e por quem eu levo profunda admiração e respeito.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFRGS, que me proporcionaram os fundamentos da ciência do solo, em especial ao professor Dr. Ibanor Anghinoni, que dedicou seu tempo ao me proporcionar maior entendimento sobre esse projeto.

À Feevale, através da professora Dra. Liane Bianchin, que apoiou a realização dos ensaios.

Ao Biólogo e citricultor Luís C. Laux, pela disponibilização de sua propriedade para a implantação e condução da área experimental e pelo apoio.

Ao Adão Luís Ramos dos Santos, técnico administrativo do Departamento de Solos da UFRGS, que possibilitou e acompanhou a maioria das análises químicas desse projeto, e que se dedicou para que eu pudesse ter a melhor experiência durante esse período, e por quem eu sempre terei muito carinho e respeito.

Ao Jader Amaro, secretário do PPGCS da UFRGS, e ao Luís Antônio da Silveira, técnico administrativo de Departamento de Solos da UFRGS, que ajudaram em todos os momentos que precisei.

Aos colegas Fabrício, Amanda, Luiz Gustavo, Maurifran, Vítor, Murilo, Fernando, Carol, Jessica, Cezar, Marcelo, Yara e Bernardo, que dedicaram seu tempo e ajuda na realização desse projeto.

À Tamara, bolsista de Iniciação Científica, que auxiliou na condução dos ensaios.

A todos os colegas e amigos do PPG em Ciência do Solo da UFRGS.

À UFRGS e à Faculdade de Agronomia pela grande oportunidade de formação que me proporcionaram.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado, indispensável para realização deste trabalho e obtenção deste título.

Muito obrigada!

# COBRE, MANGANÊS E ZINCO EM SOLUÇÃO E NA FASE SÓLIDA DE ARGISSOLO EM SISTEMA DE PRODUÇÃO ORGÂNICA DE TANGERINAS<sup>1</sup>

Autor: Fernanda Canez Marcon

Orientador: Egon José Meurer

## RESUMO

Em sistema de produção orgânica de tangerinas (*Citrus deliciosa* – cultivar ‘Montenegrina’) foi observada deficiência de cobre, manganês e zinco nas plantas. Este fato pode ser decorrente do alto teor de matéria orgânica e do pH alcalino pelo excessivo aporte de adubos orgânicos, que favorecem a formação de complexos insolúveis destes elementos. O objetivo deste estudo foi determinar as formas de cobre, manganês e zinco na solução de Argissolo e as frações a que estão ligados. Foram avaliados três tratamentos (cobertura vegetal; adubação com 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de biofertilizante + 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de composto orgânico, em anos alternados; e 200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de composto orgânico, a cada dois anos) em quatro camadas (0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm), além de uma área de referência. A extração da solução do solo foi realizada por centrifugação rápida, sendo determinados os valores de pH, CE e COD, e os teores de cátions (K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn, Na e Al) e ânions (PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). No fracionamento químico determinou-se os micronutrientes ligados às frações solúvel+trocável, a carbonatos, a óxidos, à matéria orgânica e à residual. Os teores de Cu, Mn e Zn em solução foram baixos e explicam a deficiência desses micronutrientes nas plantas. Na fase sólida, o Cu está ligado principalmente a óxidos e à matéria orgânica, em formas não biodisponíveis. O Mn e o Zn estão ligados às formas insolúveis de carbonatos, óxidos e matéria orgânica. Estes resultados indicam que a aplicação excessiva de adubos orgânicos pode resultar na indisponibilidade de micronutrientes para as plantas.

---

<sup>1</sup> Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (68p.) Agosto, 2016. Trabalho realizado com apoio financeiro da CAPES.

# COPPER, MANGANESE AND ZINC IN SOLUTION AND IN THE SOLID PHASE OF AN ARENIC PALEUDULT IN ORGANIC MANDARIN PRODUCTION SYSTEM<sup>1</sup>

Author: Fernanda Canez Marcon

Adviser: Egon José Meurer

## RESUMO

In an organic mandarin (*Citrus deliciosa* – cultivar ‘Montenegrina’) production system a copper, manganese and zinc deficiency was observed in the plants. This fact can be due to the high content of organic matter and alkaline pH by excessive inputs of organic fertilizers, which favor the formation of insoluble complexes of these elements. The aim of this study was to determine the forms of copper, manganese and zinc in the Arenic Paleudult soil solution and the fractions to which they are connected. Three treatments were evaluated (ground cover plants; fertilization with 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> of biofertilizer + 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> of organic compound, in alternate years; and 200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> of organic compound, every two years) in four layers (0-5, 5-10, 10-20, and 20-40 cm), in addition to a reference area. The soil solution extraction was carried out by fast centrifugation and determined the values of pH, EC, DOC and the levels of K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn, Na, P, Al, Cl<sup>-</sup>, NO<sup>3-</sup> and SO<sup>4</sup><sup>2-</sup>. In the chemical fractionation they were determined micronutrients linked to soluble+exchangeable, carbonates, oxides, organic matter and residual fractions. The contents of Cu, Mn and Zn in solution were low and explain the deficiency of these micronutrients in the plants. In the solid phase, the Cu is mainly linked to oxides and organic matter, not bioavailable forms. The Mn and Zn are linked to insoluble carbonates, oxides and organic matter forms. These results indicate that the application of organic fertilizers in excess may result in low availability of these micronutrients to plants.

---

<sup>1</sup> M.Sc. Dissertation in Soil Science - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, (68p.) August, 2016. Research supported by CAPES.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	3
<b>2.1. Solução do solo e sua especiação</b> .....	3
<b>2.2. Fracionamento químico</b> .....	5
<b>2.3. Dinâmica do cobre, manganês e zinco no solo</b> .....	6
2.3.1. Reações químicas do cobre, manganês e zinco no solo .....	8
<b>3. HIPÓTESES</b> .....	12
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	13
<b>4.1 Objetivos específicos</b> .....	13
<b>5. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	14
<b>5.1. Protocolo experimental</b> .....	14
<b>5.2. Localização da área experimental</b> .....	14
<b>5.3. Histórico da área experimental</b> .....	15
<b>5.4. Tratamentos e delineamento</b> .....	15
<b>5.5. Determinações e métodos empregados</b> .....	17
5.5.1. Extração da solução do solo .....	17
5.5.2. Análises da solução do solo .....	19
5.5.3. Teores pseudo-totais de cobre, manganês e zinco no solo .....	19
5.5.4. Fracionamento químico .....	20
<b>5.6. Análise estatística</b> .....	21
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	22
<b>6.1. Solução do solo</b> .....	22
6.1.1. Especiação do cobre, manganês e zinco .....	25
<b>6.2. Distribuição de cobre, manganês e zinco em compartimentos químicos do solo</b> .....	33
6.2.1. Distribuição química do cobre .....	33
6.2.2. Distribuição química do manganês .....	38
6.2.3. Fracionamento químico do zinco .....	42
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	46
<b>8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	47
<b>9. APÊNDICES</b> .....	54

## RELAÇÃO DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Distribuição granulometria média do perfil do solo da área experimental. ....	14
<b>Tabela 2.</b> Características químicas e físicas e teores totais dos compostos sólido e líquido (biofertilizante) em base seca. ....	16
<b>Tabela 3.</b> Valores de pH, concentração de Cu, Mn e Zn e teor de COD em solução nos tratamentos e camadas do Argissolo. ....	23
<b>Tabela 4.</b> Concentração das espécies de cobre em solução em todos tratamentos e camadas do Argissolo. ....	27
<b>Tabela 5.</b> Concentração das espécies de manganês em solução em todos os tratamentos e camadas do Argissolo. ....	29
<b>Tabela 6.</b> Concentração das espécies de zinco em solução em todos os tratamentos e camadas do Argissolo. ....	32
<b>Tabela 7.</b> Concentração de cobre ligado às frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e residual, soma das concentrações de cada fração, teor total, e recuperação da soma das frações pelo teor total. ....	35
<b>Tabela 8.</b> Concentração de manganês ligado às frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e residual, soma das concentrações de cada fração, teor total, e recuperação da soma das frações pelo teor total. ....	39
<b>Tabela 9.</b> Concentração de zinco ligado às frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e residual, soma das concentrações de cada fração, teor total, e recuperação da soma das frações pelo teor total. ....	43

## RELAÇÃO DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Espaçamento das plantas e pontos de amostragem de solo no pomar de tangerineiras. ....	17
<b>Figura 2.</b> Cilindro de PVC utilizado na extração da solução de solo (a); absorção de água por capilaridade pelos solos contidos nos cilindros (b). ....	18
<b>Figura 4.</b> Distribuição percentual das espécies de cobre na solução do Argissolo em todos os tratamentos e profundidades. ....	26
<b>Figura 5.</b> Distribuição percentual das espécies de manganês na solução do Argissolo em todos os tratamentos e camadas. ....	28
<b>Figura 6.</b> Distribuição percentual das espécies de zinco na solução do Argissolo em todos os tratamentos e camadas. ....	31
<b>Figura 7.</b> Distribuição percentual de cobre nas frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e fração residual do Argissolo em todos os tratamentos e camadas. ....	37
<b>Figura 8.</b> Distribuição percentual de manganês nas frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e fração residual do Argissolo em todos os tratamentos e camadas. ....	41
<b>Figura 9.</b> Distribuição percentual de zinco nas frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e fração residual do Argissolo em todos os tratamentos e camadas. ....	44

## RELAÇÃO DE APÊNDICES

**Apêndice 1.** Teores de micronutrientes em folhas de tangerineiras em função dos tratamentos de adubação orgânica. .... 54

**Apêndice 2.** Quantidade de composto orgânico e de biofertilizante líquido aplicada, de equivalente em CaCO<sub>3</sub>, de carbono orgânico e de nutrientes aportados ao solo dos tratamentos durante o período de 2008 a 2011. .... 54

**Apêndice 3.** Teor de C orgânico do solo (método Walkley-Black) nas camadas 0-10 cm (a), 10-20 cm (b) e 20-40 cm (c), no período de 37 a 88 meses após o início do experimento com diferentes manejos da adubação orgânica do solo em pomar de tangerineiras. .... 55

## LISTA DE ABREVIATURAS

COD – carbono orgânico dissolvido

CE – condutividade elétrica

MOS – matéria orgânica do solo

AV – adubação verde

CO – composto orgânico

BL – biofertilizante líquido

FST – fração solúvel+trocável

FC – fração carbonatos

FO – fração óxidos

FMO – fração matéria orgânica

FR – fração residual

## 1. INTRODUÇÃO

Sistemas orgânicos de produção têm, entre outras finalidades, a função de manter ou incrementar a fertilidade do solo em longo prazo, além de reciclar resíduos de origem orgânica, reduzindo, assim, a utilização de recursos não renováveis, de acordo com a Lei Federal 10.831, de 23 de dezembro de 2003, (BRASIL, 2003). A intenção da utilização de resíduos orgânicos na agricultura é a de reduzir a necessidade de fertilizantes minerais, fomentando a reutilização de resíduos orgânicos gerados nos processos produtivos que possuam potencial nutritivo.

No Brasil, em sistemas de produção orgânica, é permitida a utilização de biofertilizantes líquidos e compostos orgânicos (BRASIL, 2011), que são produzidos a partir de resíduos de origem animal, vegetal, agroindustrial e industrial, para a adubação do solo. Entretanto, a origem dos resíduos, da qual resulta o adubo orgânico, deve ser considerada na avaliação das dosagens para aplicação ao solo, tendo em vista as variações de natureza química dos compostos orgânicos. Apesar do potencial como fonte de nutrientes, a composição dos compostos orgânicos e biofertilizantes líquidos, assim como as dosagens adicionadas ao solo, pode contribuir para diminuir a disponibilidade desses elementos na solução do solo e, conseqüentemente, para absorção pelas plantas.

Balerini (2016) avaliou os atributos químicos do solo e o estado nutricional de tangerineiras em sistema de produção orgânica (compostos orgânicos e biofertilizantes líquidos) em protocolo experimental instalado no ano de 2007, no município de Montenegro/RS. Neste estudo, Balerini concluiu que, embora a aplicação superficial dos adubos orgânicos tenha ocasionado o aporte de micronutrientes à camada superficial do solo, as tangerineiras apresentaram teores interpretados como insuficientes para os micronutrientes

cobre, manganês e zinco, devido à baixa disponibilidade no solo, ocasionada pelo alto aporte de adubos orgânicos e aumento significativo dos valores de pH do solo. Dessa forma, a identificação das espécies em solução e a sua distribuição na fase sólida do solo pode fornecer indicativos sobre a dinâmica de micronutrientes em solos em sistemas orgânicos de manejo.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. Solução do solo e sua especiação**

As plantas absorvem os elementos essenciais da solução solo, principalmente pelo fluxo de massa e por sua difusão à superfície das raízes (Barber, 1995). Para compreender a dinâmica dos nutrientes no sistema solo-planta, é importante identificar as espécies e formas em que os íons se encontram na solução de solos (Bell et al., 1991). Cátions metálicos podem ser encontrados em solução como íons livres, hidratados e formando complexos solúveis com ligantes orgânicos e inorgânicos (Sparks, 2003). A determinação dos íons em solução indica a concentração dos elementos, entretanto, é por meio da especiação que são conhecidas as espécies químicas e a sua biodisponibilidade, visto que alguns complexos solúveis não podem ser absorvidos pelas plantas (Kabata-Pendias, 2010).

Na solução do solo, os íons podem formar inúmeras espécies químicas, com vários estados de oxidação, e complexos solúveis com diferentes ligantes orgânicos e inorgânicos (Tollu et al., 2014). Estima-se que cerca de 100 a 200 complexos solúveis estejam presentes na solução do solo, e as condições físico-químicas do meio, como pH e força iônica, influenciam fortemente estes complexos. O pH tem importante controle na formação dos complexos químicos em solução, favorecendo cátions metálicos e ânions protonados, em solução ácida, e, em condições alcalinas, complexos carbonatados ou hidroxilados (Sposito, 2008). Dessa forma, como as espécies em uma solução são influenciadas por variações do meio, a concentração dos cátions metálicos em solução não representa, necessariamente, a sua biodisponibilidade no solo (Costa, 2005). Estas espécies, no entanto, podem ser estimadas pela especiação da solução (Essington, 2003), onde, além das

concentração dos íons e do teor de matéria orgânica, os valores de pH e força iônica e são considerados.

A presença de ligantes orgânicos e de diversos ânions inorgânicos, como  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ , favorece a formação de complexos com cátions metálicos, principalmente com o aumento das cargas negativas no solo (Fujii et al., 1983). A solubilidade dos metais depende, principalmente, da tendência de adsorção do metal a compostos do solo, do pH e da concentração de ligantes inorgânicos e de carbono orgânico dissolvido (COD) na solução do solo (Hendrickson e Corey, 1983; Weng et al., 2002). A complexação de metais por ligantes orgânicos influencia na solubilidade e mobilidade destes metais (Groenenberg et al., 2010).

Analiticamente, é impraticável determinar todas as espécies iônicas que podem incidir na solução do solo (Sparks, 2003). As equações das constantes condicionais de estabilidade ou das constantes termodinâmicas de estabilidade podem descrever a distribuição de um elemento químico, em suas possíveis formas, de acordo com Sposito (2008). Entretanto, o número de expressões de balanço de massa para soluções do solo pode ser muito alto (Essington, 2003). Dessa forma, para conhecer a distribuição e concentração das espécies em solução, são utilizados modelos computacionais de especiação (McBride, 1994), onde algoritmos consideram as constantes termodinâmicas de estabilidade, o balanço de massas, a força iônica e o pH, e a resolução deste sistema fornece a atividade de cada espécie presente no equilíbrio, podendo calcular a distribuição dos íons metálicos livres e complexos metálicos na solução do solo (Sparks, 2003). Os modelos para calcular a especiação química foram desenvolvidos, inicialmente, para sistemas líquidos homogêneos (Essington, 2003). Para o desenvolvimento de modelos geoquímicos para a especiação de soluções em contato com partículas de solo, foi preciso considerar os processos que ocorrem em uma solução de solo, em um sistema heterogêneo, como precipitação e dissolução, adsorção e troca de cátions (Ross, 1994).

O programa Visual Minteq é, entre os modelos de especiação, um dos mais utilizados. O programa calcula a atividade de cada espécie em solução a partir das concentrações dos íons, do pH da solução e da força iônica e inclui

um ligante orgânico, pelo teor de carbono orgânico dissolvido. Atualmente, esse programa está na versão 3.1 (Gustafsson, 2013).

## 2.2. Fracionamento químico

A especiação química estima as formas dos elementos em solução e, conseqüentemente, a possibilidade de absorção dos nutrientes pelas plantas. Entretanto, o conhecimento sobre as formas dos elementos em solução tem uma importância parcial na determinação da disponibilidade de nutrientes (Kabata-Pendias, 2010). Isto ocorre porque na fase sólida ficam retidos elementos em diferentes compartimentos, que, de acordo com Reichardt e Timm (2014), representam a reserva de nutrientes do solo. Como os solos são constituídos por diferentes compostos sólidos, como substâncias orgânicas insolúveis e minerais, como óxidos de Fe, Al, e Mn, bem como por compostos solúveis, os mecanismos de ligação entre os metais e as frações que compõem o solo são muitos e variam com a composição e com as propriedades químicas e físicas do solo e dos elementos (Fujii et al., 1983).

Diversas metodologias foram descritas para determinar as frações a que estão ligados os metais no solo. Um dos primeiros trabalhos de fracionamento de metais em solos foi proposto por Stover et al. (1975). Neste, foram considerados os metais presentes na fração trocável, adsorvidos, ligados à fração orgânica, a carbonatos, e na fração residual. Entretanto, uma das metodologias mais utilizadas e adaptadas de extração sequencial, ou fracionamento químico, foi proposta por Tessier et al. (1979) e considera as seguintes frações do solo: solúvel e trocável, ligada a carbonatos, a óxidos de Fe e Mn, à matéria orgânica e residual. O fracionamento químico é um dos métodos mais adequados para determinar a disponibilidade e mobilidade dos metais (Bhattacharyya et al., 2014). A partir de seus resultados, é possível fazer inferências sobre a forma, o fluxo, a mobilidade e o transporte de metais no solo (Sposito et al., 1982).

O número de frações varia em diferentes metodologias, assim como os tipos de extratores utilizados. Isto ocorre pelas diferenças das amostras avaliadas, como tipo e composição do solo. A ordem para a extração dos metais em cada fração deve considerar o extrator mais fraco para o mais forte e, da

mesma forma, a mobilidade dos metais tende a diminuir conforme a necessidade de um extrator mais potente (Costa, 2005).

As formas como os elementos ocorrem no solo dependem das suas propriedades, como a tendência a formar complexos com a matéria orgânica ou serem adsorvidos por minerais (Sparks, 2003). De acordo com os processos (reações) a que são submetidos, os micronutrientes podem ser encontrados nas seguintes formas no solo, segundo Alloway (1995):

1) solúvel: na forma de íons livres ou formando complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos;

2) trocável: adsorvidos à matéria orgânica e/ou a argilominerais por forças eletrostáticas, na forma de complexo de esfera externa ou adsorção não-específica; a energia de ligação nessas reações é, normalmente, baixa, possibilitando uma rápida troca com a fração presente na solução do solo;

3) adsorvido especificamente (quimiossorvido): adsorvidos a filossilicatos, óxidos e/ou à matéria orgânica por ligações covalentes e/ou iônicas, formando complexos de esfera interna, onde a liberação de cátions ocorre de forma muito mais lenta do que nas formas trocáveis;

4) precipitado: cátions podem formar precipitados com carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos, entre outros; ou, ainda, formar precipitados diretamente com ânions e co-precipitados junto a componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al.

Embora o fracionamento químico seja importante para o entendimento dos processos que governam a dinâmica dos metais no solo, deve-se ponderar que a falta de uma metodologia padrão pode dificultar e limitar a comparação dos resultados entre diferentes situações (Bianchin, 2011).

### **2.3. Dinâmica do cobre, manganês e zinco no solo**

Os elementos cobre, manganês e zinco são cátions que ocorrem, principalmente, nas formas divalentes e são classificados como metais de transição. Essenciais para o desenvolvimento vegetal, Cu, Mn e Zn são chamados micronutrientes, por serem requeridos em pequenas quantidades (Kabata-Pendias, 2010), sendo a sua absorção pelas plantas possível a partir do contato de formas solúveis desses elementos com as raízes.

No solo, o cobre, o manganês e o zinco têm a sua solubilidade, e consequente disponibilidade, controlada por reações químicas que ocorrem nas fases aquosa (solução do solo) e sólida do solo, assim como na interface entre elas. Por certo de que a mobilidade de Cu, Mn e Zn possa ser retardada na fase sólida do solo (McBride, 1994), também o movimento desses elementos ao longo do perfil do solo pode ser ditado pelos processos que distribuem as substâncias químicas entre as fases imóveis (sólida) e móveis do solo (líquida e gasosa) (Sparks, 2003). A fase sólida do solo pode ser dividida nos seguintes compartimentos: compostos inorgânicos, matéria orgânica e organismos vivos (Tan, 1998). Por outro lado, na fase líquida estão substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas na solução do solo, que podem transpor a interface entre os compartimentos da fase sólida e aquosa do solo (Essington, 2003).

Vários fatores podem afetar a disponibilidade dos micronutrientes no solo, como os valores de pH, força iônica e potencial redox e teores de óxidos de Fe, Al e Mn e de matéria orgânica, além das características químicas de cada elemento, que conferem tendências distintas aos micronutrientes nos processos químicos que ocorrem no solo. Entre esses fatores, o pH, que é uma variável máster, influenciando fortemente as reações de formação de complexo e na disponibilidade de nutrientes (Martins, 2016), e a matéria orgânica do solo (MOS) representam variáveis fundamentais na dinâmica dos micronutrientes. (Römken et al., 1999; Weng et al., 2002).

Este potencial de alterar a solubilidade e disponibilidade dos elementos, de acordo com os valores de pH, está relacionado às cargas do solo, que podem ser permanentes (por substituições isomórficas nos argilominerais) ou dependentes de pH (Sparks, 2003). As cargas dependentes de pH são resultado da protonação e deprotonação (dissociação de prótons) da superfície de grupamentos hidroxila, e estão associadas a grupos funcionais de superfície, que podem gerar cargas positivas ou negativas (Meurer et al., 2012), dependendo do ponto de carga zero (PCZ). O PCZ representa o valor de pH em que a densidade de carga da camada difusa é igual a zero (Essington, 2003). Quando o valor do pH do solo está abaixo do PCZ, predominam as cargas positivas nas superfícies das partículas do solo, enquanto que, quando o valor do pH do solo está acima do PCZ, predominam cargas de superfície negativas. Dessa forma, a diminuição do pH favorece o aumento de cargas positivas e a

retenção de íons de carga negativa (ânions); e o aumento dos valores de pH promove o aumento das cargas negativas, que favorece a complexação de íons de carga contrária (cátions), como Cu, Mn e Zn.

A afinidade da MOS em adsorver cátions metálicos influencia na disponibilidade de nutrientes no solo. As frações de ácidos húmicos e fúlvicos da MOS formam complexos metal orgânico com alguns metais de transição, como Al, Fe, Mn, Cu e Zn (Tan, 1998). Na relação entre elementos metálicos e MOS, a formação de complexos ocorre, principalmente, pelos grupamentos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica (Essington, 2003). A formação desses complexos ocorre por diferentes processos de adsorção, pela formação de complexos de esfera externa (adsorção não-específica) ou de esfera interna (adsorção específica). O primeiro ocorre por uma reação de adsorção por atração eletrostática, onde uma ou mais moléculas de água estão interpostas entre o íon central e os ligantes. O segundo ocorre por ligação do tipo iônica ou covalente, onde o íon central (ou molécula) e os ligantes formam um complexo com contato direto, sem a interposição de moléculas de água. Complexos de esfera interna são mais estáveis que os complexos de esfera externa, que podem, facilmente, realizar trocas com outros cátions e ânions da solução do solo (Sparks, 2003; Meurer et al., 2012).

### 2.3.1. Reações químicas do cobre, manganês e zinco no solo

Os elementos químicos presentes na natureza têm propriedades distintas, que lhes conferem tendências a diferentes reações e interação com outros compostos. A dinâmica dos micronutrientes no solo é diferente entre os elementos, dependendo da valência do íon e tamanho do raio iônico, entre outras propriedades (Meurer et al., 2012).

As reações com diferentes graus de energia e estabilidade controlam as formas dos elementos em solução e a que frações da fase sólida estão ligados (Barker e Pilbeam, 2007). Os processos que ocorrem em solução são responsáveis pela formação das espécies químicas, enquanto que as reações que ocorrem na fase sólida controlam a ligação dos íons com os compartimentos da fase (Bohn et al., 2001). Na solução do solo, as reações que ocorrem são as de hidratação e hidrólise, equilíbrio ácido-base, oxirredução e complexação

(Essington, 2003). Também, a solução do solo age como mediadora de reações que controlam a retenção de substâncias pela fase sólida do solo, como as reações de precipitação e dissolução, adsorção e dessorção, e trocas iônicas (McBride, 1994).

O cobre, o manganês e o zinco apresentam diferentes graus de afinidade com compostos químicos no solo e, portanto, têm atividades distintas, tanto em solução, quanto na fase sólida.

#### 2.3.1.1. Cobre

Pela alta afinidade do cobre (Cu) por coloides do solo, este é classificado como elemento de baixa mobilidade em solos próximos à neutralidade e, pelo fato de ser fortemente ligado à matéria orgânica, é encontrado mais comumente nas camadas superficiais do solo (Foth, 1990). Em solos mais alcalinos, onde a solubilidade do íon livre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) é extremamente baixa, as formas complexadas, principalmente com hidróxidos, carbonatos e matéria orgânica, são as espécies predominantes de Cu (Barker e Pilbeam, 2007).

A maior parte do Cu total dissolvido na superfície do solo está na forma de complexos de [Cu - compostos orgânicos], principalmente em solos com pH mais alto (McBride, 1994). Entretanto, a biodisponibilidade de formas solúveis de cobre dependem do peso molecular dos complexos de cobre e da quantidade presente. Compostos de baixo peso molecular liberados durante a decomposição de resíduos vegetal e animal podem aumentar a disponibilidade de Cu para as plantas (Essington, 2003). O cobre forma complexos estáveis com grupos fenólicos e carboxílicos da matéria orgânica, e estes complexos são tão fortes, que a maioria dos solos com deficiência de Cu estão associados a solos orgânicos.

Pelas reações de hidrólise, Lindsay (1979) descreveu que as formas predominantes de Cu em solução ocorrem como íon livre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), em pH abaixo de 6,9, e como  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ , em pH acima de 6,9. A espécie hidrolisada  $\text{CuOH}^+$  torna-se levemente significativa em pH próximo a 7, enquanto as espécies  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ , e  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  são insignificantes nos solos. Entretanto, os estudos que culminaram os resultados descritos por Lindsay (1979) foram

realizados em condições 'puras', sem a presença de ligantes orgânicos ou inorgânicos em solução.

#### 2.3.1.2. Manganês

O manganês (Mn) é um elemento relativamente móvel no solo (Barker e Pilbeam, 2007), o que indica uma tendência em permanecer como íon livre ou formar complexos com compostos solúveis. Pode formar uma série de íons simples e complexos na solução do solo, além dos óxidos de manganês. Comumente, ocorre nos solos na forma de cátions, como  $Mn^{2+}$ ,  $MnOH^+$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnHCO_3^+$ ,  $Mn_2(OH)_2^{2+}$  e  $Mn_2OH_3^+$ , e na forma de ânions, como  $MnO_4^-$ ,  $HMnO_2^-$ ,  $Mn(OH)_3^-$  e  $Mn(OH)_4^{2-}$  (Kabata-Pendias, 2011).

As reações mais comuns do manganês no solo são os processos de oxirredução e hidrólise, entretanto, a sua solubilidade, assim como ocorre com o cobre e o zinco, é controlada pelo pH do solo (McBride, 1994). Dessa forma, pode-se considerar a relação do aumento da disponibilidade do Mn em solução em função do aumento da acidez do solo. No entanto, a capacidade de Mn em formar complexos aniônicos e com ligantes orgânicos pode contribuir para o aumento da solubilidade do Mn, mesmo na faixa de pH alcalino (Bohn et al., 2001).

De forma geral, o íon Mn é muito solúvel em água, formando espécies hidroxiladas e precipitados de carbonato somente em situações de alto pH (acima de 7) (Lindsay, 1979). Entretanto, apesar de ser mais fraca a afinidade de complexação do manganês com a matéria orgânica, óxidos e silicatos, a solubilidade deste elemento tende a diminuir em situações de pH acima de 6 (Barker e Pilbeam, 2007). Pequenas alterações nos valores de pH podem alterar a forma de Mn para óxidos de manganês, onde condições de baixo pH favorecem a redução dos óxidos insolúveis de manganês, aumentando a solubilidade do Mn, motivo pelo qual a solubilidade do Mn é tão variável nos solos (McBride, 1994).

#### 2.3.1.3. Zinco

No solo, o zinco (Zn) pode estar presente em diversas formas e em diferentes compartimentos, como dissolvido na solução do solo, ligado a compostos insolúveis que compõem a fase sólida do solo e constituindo minerais primários (Kabata-Pendias, 2010). Nas condições naturais de um Latossolo Vermelho (pH 5,8), Formentini et al. (2015) encontraram o Zn, principalmente, associado à fração residual do solo, que representa ligações muito estáveis de Zn com compostos inorgânicos e/ou orgânicos, e destacaram a baixa solubilidade deste metal.

A disponibilidade de Zn é controlada pelo valor de pH, que em condições de pH neutro a alcalino favorece as reações de adsorção de Zn pela superfície das frações de argila e matéria orgânica (McBride, 1994). Entretanto, o COD é outro importante fator que afeta a mobilidade de Zn nos solos, aumentando a disponibilidade de Zn quando este está associado a compostos orgânicos solúveis (Kabata-Pendias, 2010). Além disso, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês representam importantes compostos de formação de complexos com o Zn em alguns solos.

### **3. HIPÓTESES**

O alto teor de matéria orgânica e o pH alcalino do solo, ocasionados pelo grande aporte de adubos orgânicos, diminuem a disponibilidade de cobre, manganês e zinco na solução do solo, pois favorecem a formação de complexos de alta estabilidade com estes elementos.

## **4. OBJETIVOS**

Investigar a dinâmica dos micronutrientes cobre, manganês e zinco em sistema de fertilização orgânica e a influência de adubos orgânicos nas espécies químicas para elucidar a deficiência desses elementos em folhas de tangerineiras da cultivar 'Montenegrina' (*Citrus deliciosa*).

### **4.1 Objetivos específicos**

1. Determinar as espécies de cobre, manganês e zinco presentes na solução do solo.
2. Avaliar, por extrações químicas sequenciais, a distribuição de cobre, manganês e zinco nas seguintes frações do solo: solúvel+trocável, carbonatos, matéria orgânica, óxidos, e residual.

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1. Protocolo experimental

Protocolo experimental foi estabelecido no ano de 2007 para avaliar sistema de adubação orgânica com composto sólido (CO) e biofertilizante líquido (BL), produzidos por cooperativa de citricultores a partir de resíduos agroindustriais, em pomar comercial de tangerineiras da cultivar 'Montenegrina' (*Citrus deliciosa*) em sistema de manejo orgânico.

### 5.2. Localização da área experimental

Este trabalho avaliou amostras de solo de área conduzida em protocolo experimental, em propriedade rural localizada na Região do Vale do Caí, no município de Montenegro, Estado do Rio Grande do Sul, na região fisiográfica da Depressão Central (29°38'22"S latitude e 51°28'38"O longitude).

O solo desta área é classificado como Argissolo Vermelho Distrófico espessarênico (EMBRAPA, 2013), originado de arenito (formação Botucatu) e de textura arenosa (Tabela 1), com relevo de ondulado a forte ondulado e com boa drenagem.

**Tabela 1.** Distribuição granulometria média do perfil do solo da área experimental.

Camada	Argila (<0,002 mm)	Silte (0,002 - 0,05 mm)	Areia Fina (0,05 - 0,5 mm)	Areia Grossa (0,5-2,0 mm)
cm	----- g kg <sup>-1</sup> -----			
0-10	135	85	501	279
10-20	140	59	541	261
20-40	150	77	518	256

Fonte: Balerini (2016).

### 5.3. Histórico da área experimental

Anterior à instalação do protocolo experimental, a área passou pela transição de sistema de manejo convencional para o orgânico no ano de 1998. No início da implantação do sistema orgânico, para a adubação do solo, foram utilizados CO de casca de acácia negra e BL. Após a consolidação do manejo orgânico e, ainda, antecedendo a instalação do experimento, foi realizada adubação bianual com  $30 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de CO produzido com resíduos de frutas cítricas e casca de acácia negra + adubação anual de  $30 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de BL, conforme Pietrzacka (2009).

### 5.4. Tratamentos e delineamento

Neste estudo foram utilizadas amostras de solo coletadas por Balerini em 2016, que avaliou atributos químicos do solo e estado nutricional de tangerineiras.

Foram avaliadas amostras de solo de área de mata nativa, adjacente ao experimento, representando a área de referência, onde não há histórico de qualquer tratamento; e amostras de solo das áreas que receberam tratamento com adubação orgânica, conforme segue:

1) parcela com cobertura do solo com aveia e ervilhaca consorciadas, por semeadura direta ou ressemeadura natural, no inverno e com feijão miúdo, mediante semeadura direta com saraquá, no verão;

2) parcela que foi adubada em anos alternados, num ano com  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de CO e no outro ano com  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de BL (a adubação realizada entre os meses maio-junho, mantendo a vegetação espontânea roçada e/ou acamada uma ou duas vezes por ano);

3) parcela adubada a cada dois anos, em cobertura, com  $200 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  do CO, (a adubação foi realizada entre os meses maio-junho, mantendo a vegetação espontânea roçada e/ou acamada uma ou duas vezes por ano).

Os adubos orgânicos utilizados no experimento foram produzidos por cooperativa que gerencia os produtores de citros da região, a partir de resíduos de agroindústrias do Vale do Caí. São compostos por resíduos de caldeiras, frigoríficos, laticínios, lixo urbano, industrialização de frutas cítricas, entre outros,

conforme informações fornecidas pela cooperativa. Os valores médios para as características do CO e do BL utilizados na adubação do experimento são apresentados na Tabela 2.

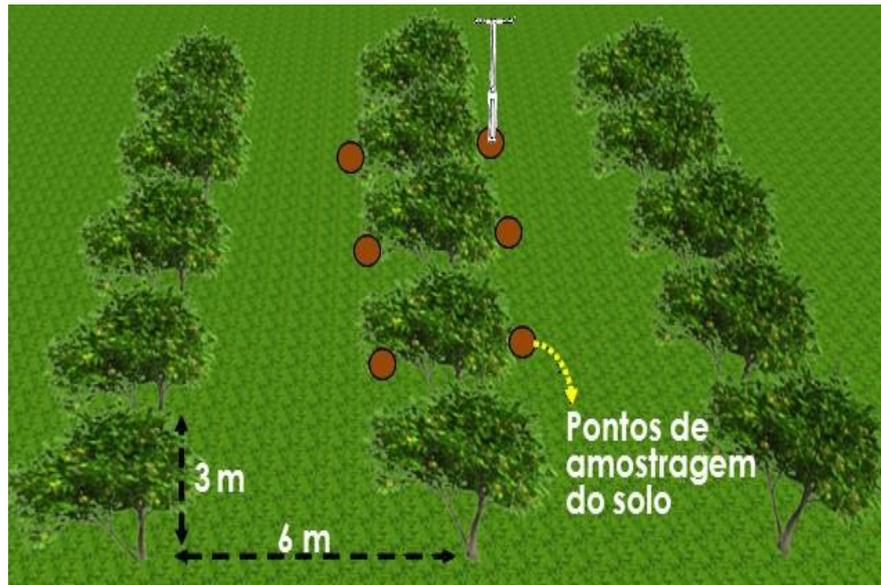
No ano de 2011, devido à verificação de desequilíbrio nutricional e redução de produtividade das plantas nos tratamentos que receberam adubação com o CO e BL, a utilização destes produtos foi interrompida (Petry et al., 2012).

**Tabela 2.** Características químicas e físicas e teores totais dos compostos sólido e líquido (biofertilizante) em base seca.

Atributo	Composto sólido	Biofertilizante líquido
pH em água	8,2	7,3
Densidade (kg dm <sup>-3</sup> )	0,7	1,0
Carbono orgânico (%)	18,0	40,0
Fósforo (%)	0,3	0,9
Potássio (%)	0,7	0,9
Cálcio (%)	7,7	4,4
Magnésio (%)	0,5	0,4
Enxofre (%)	0,3	0,6
Cobre (mg kg <sup>-1</sup> )	50,8	150,0
Zinco (mg kg <sup>-1</sup> )	61,8	316,8
Ferro (%)	1,0	1,6
Manganês (mg kg <sup>-1</sup> )	650,5	263,8
Sódio (%)	0,2	1,1
Cádmio (mg kg <sup>-1</sup> )	0,4	1,7
Cromo (mg kg <sup>-1</sup> )	29,5	75,8
Chumbo (mg kg <sup>-1</sup> )	13,0	30,5
Boro (mg kg <sup>-1</sup> )	17,0	17,3
PN* (%)	25,0	3,0

\*PN: Poder de neutralização da acidez do solo. Fonte: Balerini (2016).

Para a amostragem do solo foi utilizado trado calador, na projeção da copa das tangerineiras. Cada amostra representa seis subamostras de solo, sendo que as subamostras foram coletadas em cada lado das três plantas centrais de cada parcela (Figura 1). O delineamento utilizado foi de blocos ao acaso, com quatro repetições e três tratamentos dispostos em faixas. As amostras de solo, coletadas nas camadas de 0-5, 0-10, 10-20 e 20-40 cm, foram secas ao ar e tamisadas em malha de 2 mm de diâmetro.

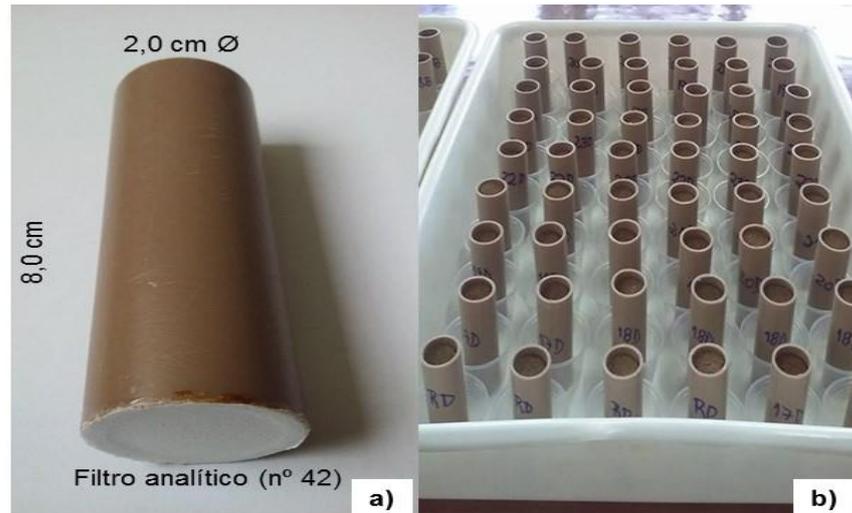


**Figura 1.** Espaçamento das plantas e pontos de amostragem de solo no pomar de tangerineiras.

## 5.5. Determinações e métodos empregados

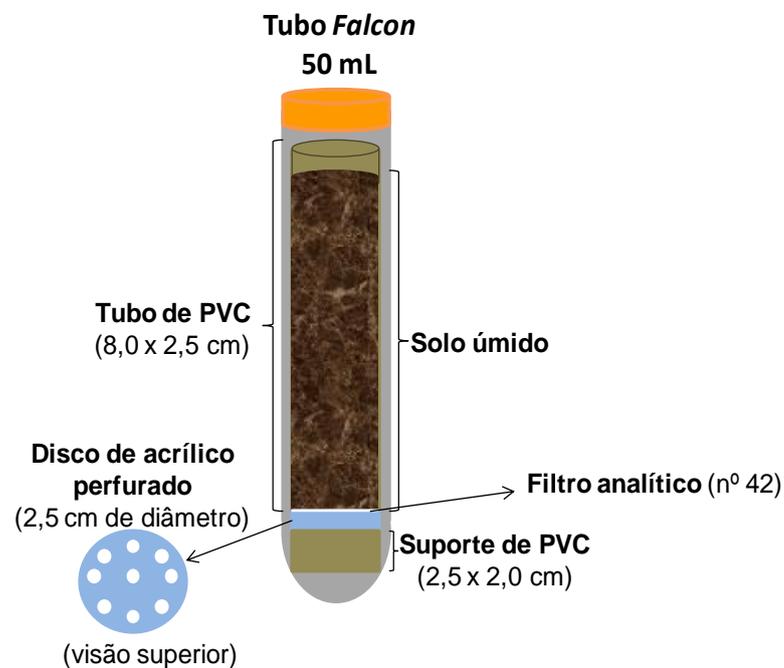
### 5.5.1. Extração da solução do solo

A solução do solo das amostras deformadas foi obtida pelo método de centrifugação rápida, como descrito por Elkhatib et al. (1987), com algumas adaptações. Cilindros de PVC de 8,0 cm de comprimento x 2,5 cm de diâmetro, com papel filtro analítico (*Whatman*, nº 42) colado ao fundo (Figura 2a) foram preenchidos com as amostras de solo, que ocuparam 4/5 do volume do cilindro. O preenchimento dos cilindros foi realizado cuidadosamente, de forma a acomodar o solo, sem compactação ou formação de grandes espaços porosos. Os cilindros foram colocados em copos plásticos descartáveis contendo o volume de água destilada para alcançar a capacidade de campo (Figura 2b), conforme os valores indicados no estudo da curva de retenção de água para este experimento, realizado por Silveira (2013). Os cilindros foram cobertos com filme plástico, para evitar a evaporação, e deixados em repouso por 16 horas. O conjunto de repetições por amostra de solo foi formado por quatro cilindros.



**Figura 2.** Cilindro de PVC utilizado na extração da solução de solo (a); absorção de água por capilaridade pelos solos contidos nos cilindros (b).

Após o equilíbrio entre as fases sólida, líquida e gasosa, os cilindros foram colocados em tubos do tipo *falcon* com capacidade para 50 mL, contendo disco de acrílico perfurado sobre suporte de PVC, para vazão da solução do solo e manutenção da resistência do papel filtro (Figura 3).



**Figure 4.** Ilustração esquemática do conjunto para extração da solução das amostras deformadas de solo pelo método da centrifugação. Adaptado de Martins (2016).

As amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm por 30 minutos, com 60 segundos para aceleração e 90 segundos para frenagem. A solução extraída, contida na porção inferior do cilindro foi armazenada em frasco de polietileno, e os extratos de quatro cilindros por amostra de solo compuseram a solução do solo de uma amostra.

#### 5.5.2. Análises da solução do solo

Imediatamente após a extração, foram determinados os valores de pH e condutividade elétrica da solução do solo. Uma segunda alíquota da solução foi preservada pelo período de 12 horas, para posterior determinação dos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) e, por fim, uma terceira parte das amostras da solução do solo foi acondicionada em recipientes plásticos e estéreis e mantida em condição de congelamento. Após o descongelamento, foram determinados os teores totais de K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn, Na, P e Al, por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os teores de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram determinados por cromatografia iônica de ânions. O método de Tinsley (1950), com solução sulfocrômica, foi utilizado para a determinação de COD. Para a estimativa de espécies de Cu, Mn e Zn presentes na solução do solo, utilizou-se o *software* Visual Minteq versão 3.1 (Gustafsson, 2013).

#### 5.5.3. Teores pseudo-totais de cobre, manganês e zinco no solo

A determinação dos teores pseudo-totais de Cu, Mn e Zn no solo foi realizada pelo método 3050b (USEPA, 1996). De acordo com a técnica descrita nesta metodologia, para o início da digestão em bloco digestor aberto, foram adicionados aos tubos 0,5 g de TFSA + 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, que foram aquecidos por 10 minutos a  $95 \pm 5^\circ\text{C}$ . As amostras foram resfriadas por 15 minutos, e a elas foram adicionados 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, permanecendo em bloco digestor para aquecimento a  $95 \pm 5^\circ\text{C}$  por mais duas horas. Após, as amostras foram resfriadas por 30 minutos e adicionados 1 mL de água destilada + 1,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%. Com cessar a efervescência, foram adicionados 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%, e as amostras foram aquecidas novamente em bloco digestor

por mais duas horas a  $95 \pm 5^\circ\text{C}$ . As amostras foram resfriadas e receberam mais 10 mL de HCl concentrado e 20 mL de água destilada, sendo aquecidas por 15 minutos a  $95 \pm 5^\circ\text{C}$ . As alíquotas, já resfriadas, foram filtradas e armazenadas em recipiente plástico até a determinação das concentrações pseudo-totais por espectrofotometria de absorção atômica (Perkin Elmer, modelo Analyst 200).

#### 5.5.4. Fracionamento químico

Para o fracionamento químico de Cu, Mn e Zn, a metodologia utilizada neste estudo foi fundamentada nas propostas de Borges Júnior (2002) e Silveira (2002) para a extração de metais no solo, que adaptaram os métodos descritos por Tessier et al. (1979), Shuman (1985) e Ahnstrom & Parker (1999). Por esta metodologia, foram extraídos os micronutrientes (Cu, Mn e Zn) das frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e residual.

De acordo com o procedimento, pesou-se 1,0 g de solo seco, que foi acondicionado em tubos do tipo *falcon* para as etapas posteriores de extração das frações, conforme metodologia descrita abaixo:

- Fração solúvel+trocável (FST): à amostra de solo foram adicionados 15 mL da solução de nitrato de estrôncio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH ajustado a 7,0 e procedeu-se agitação em agitador horizontal por duas horas. Após, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2.000 rpm, e o extrato sobrenadante foi recolhido para posterior determinação dos elementos.

- Fração carbonatos (FC): ao resíduo da FST, foram adicionados 15 mL da solução acetato de amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH ajustado a 5,0 e procedeu-se agitação em agitador horizontal por cinco horas. Após, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2.000 rpm, e o extrato sobrenadante foi recolhido para posterior determinação dos elementos.

- Fração óxidos (FO): ao resíduo da FC, foi adicionado 15 mL da solução de oxalato de amônio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  + ácido oxálico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  + ácido ascórbico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH ajustado a 3,0 e procedeu-se o aquecimento das amostras em banho-maria a  $95 \pm 5^\circ\text{C}$  por 30 minutos, com agitação periódica. Após o resfriamento, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2.000 rpm, e o extrato sobrenadante foi recolhido para posterior determinação dos

elementos. Considerando que o ferro extraído pelo oxalato é sensível à luz, a extração foi desenvolvida recobrando-se os tubos com papel alumínio.

- Fração matéria orgânica (FMO): ao resíduo da FO, foram adicionados 5 mL da solução de hipoclorito de sódio  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH ajustado a 8,5, e procedeu-se o aquecimento das amostras em banho-maria a  $95 \pm 5^\circ\text{C}$  por 30 minutos, com agitação periódica. Após o resfriamento, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2.000 rpm, e o extrato sobrenadante foi recolhido para posterior determinação dos elementos. O procedimento foi repetido por duas vezes.

- Fração residual (FR): após a FMO, o resíduo foi seco em estufa de recirculação de ar, e 0,5 g iniciais foram retirados para digestão, de acordo com a metodologia da 3050b (USEPA, 1996).

Após cada extração foi adicionado ao resíduo 20 mL de água destilada, com posterior agitação em agitador horizontal por cinco minutos, a fim de remover a solução anterior. As amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2.000 rpm e o sobrenadante descartado.

A determinação dos teores de Cu, Mn e Zn em cada fração foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica (Perkin Elmer, modelo Analyst 200). Para o grau de recuperação, foi considerado o valor da soma do metal em todas as frações / teor pseudo-total do metal x 100, onde se atendeu o erro tolerável =  $\pm 15\%$ .

## **5.6. Análise estatística**

As análises estatísticas referiram-se à análise de variância (ANOVA) e, quando significativa ( $p < 0,05$ ), realizado o teste de Tukey, utilizando-se o programa SISVAR (Ferreira, 2008).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Solução do solo

Os valores de pH, concentração de cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn) e teores de carbono orgânico dissolvido (COD) na solução do solo são apresentados Tabela 3.

Em todos os tratamentos e camadas amostradas, o pH das soluções foi maior do que o pH das soluções da área de referência, que foram de 6,16 na camada de 0-10 cm e de 5,32 e 5,22 nas camadas de 10-20 e 20-40, respectivamente. Os tratamentos 100C + 100B e 200C aumentaram o pH da solução a valores maiores ou próximos a 8.

Estes resultados estão de acordo com os valores de pH obtidos por Balerini (2016) nas amostras de solos destes tratamentos, que também verificou significativo aumento nos valores de pH nas áreas tratadas em relação à área de referência, que não recebeu qualquer tipo de tratamento. O aumento no valor de pH nas áreas que receberam adubos orgânicos é decorrente, principalmente, da presença de materiais alcalinos na composição dos adubos, que resultaram no alto poder de neutralização do composto orgânico sólido (CO) e biofertilizante líquido (BL) (Tabela 2), e das altas doses usadas.

As concentrações de Cu, Mn e Zn em solução, além de fornecer valores para a estimativa das espécies em solução pelo Minteq, indicaram que a deficiência relatada por Balerini (2016) em folhas de tangerineiras (Apêndice 1) para esses micronutrientes estava relacionada à baixa concentração em solução desses elementos, especialmente o Zn.

Os teores de Cu em solução estiveram entre 0,08 e 0,21 mg L<sup>-1</sup> nas camadas superficiais (0-10 cm) e foram muito baixos, em comparação aos

**Tabela 3.** Valores de pH, concentração de Cu, Mn e Zn e teor de COD em solução nos tratamentos e camadas do Argissolo.

Tratamento	pH	Cobre em solução			Manganês em solução		Zinco em solução		COD
		----- mg L <sup>-1</sup> -----							
0-5 cm									
AV	7,61b	0,21 <sup>ns</sup>	0,45a	0,01 <sup>ns</sup>	140 <sup>ns</sup>				
100C+100B	8,11a	0,18 <sup>ns</sup>	0,11b	0,01 <sup>ns</sup>	163 <sup>ns</sup>				
200C	7,94a	0,16 <sup>ns</sup>	0,08b	0,01 <sup>ns</sup>	138 <sup>ns</sup>				
5-10 cm									
AV	7,45b	0,08c	0,74a	0,01 <sup>ns</sup>	84b				
100C+100B	7,91a	0,15b	0,09b	0,01 <sup>ns</sup>	107ab				
200C	7,92a	0,19a	0,05b	0,01 <sup>ns</sup>	115a				
10-20 cm									
AV	6,95c	0,03b	0,30a	0,01 <sup>ns</sup>	59 <sup>ns</sup>				
100C+100B	7,63b	0,05b	0,17b	0,01 <sup>ns</sup>	55 <sup>ns</sup>				
200C	8,07a	0,09a	0,13b	0,01 <sup>ns</sup>	52 <sup>ns</sup>				
20-40 cm									
AV	6,47c	0,02 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	76a				
100C+100B	7,13b	0,03 <sup>ns</sup>	0,07 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	52ab				
200C	7,65a	0,04 <sup>ns</sup>	0,08 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	40b				
0-10 cm									
	6,18	0,04	15,42	0,07	206				
10-20 cm									
Área de Referência	5,32	0,03	3,6	0,06	101				
20-40 cm									
	5,22	0,03	1,72	0,05	68				

Médias seguidas de mesma letra em cada camada não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ); ns = não significativo.

resultados obtidos por Costa (2005). Nas demais camadas os teores de Cu em solução foram semelhantes aos encontrados na área de referência. A adição de nutrientes pelos adubos orgânicos nos tratamentos não resultou em um aumento na concentração desses elementos em solução. Poder-se-ia esperar que os fertilizantes orgânicos aumentassem o teor de Cu em solução, visto que as quantidades aportadas pelos adubos no período experimental seriam suficientes

para o crescimento das plantas (Apêndice 2).

Os teores de Mn em solução em todos tratamentos e camadas foram muito baixos, variando de 0,05 mg L<sup>-1</sup> a 0,74 mg L<sup>-1</sup>. Na área de referência, a concentração de Mn na solução da amostra coletada a 0-10 cm foi de 15,42 mg L<sup>-1</sup>. O aporte de Mn pelos adubos orgânicos aplicados nos tratamentos durante o período experimental (Apêndice 2) foram muito acima das quantidades exigidas pelas culturas (Raij, 2011). Possivelmente a adição dos adubos orgânicos reduziu a disponibilidade deste elemento em solução do solo dos diferentes tratamentos.

Os teores de Zn em solução em todos os tratamentos e camadas do Argissolo não foram identificados em leitura onde o limite de detecção foi de 0,02 mg L<sup>-1</sup>. Dessa forma, para fins de especificação e considerando que a não detecção de um elemento não indica a sua ausência, assumiu-se o valor de metade do limite de detecção (0,01 mg L<sup>-1</sup>) para os valores de Zn em solução em todos os tratamentos e camadas do Argissolo, conforme o recomendado por Gilbert (1987).

A indisponibilidade de Zn em solução está relacionada aos valores de pH, que variaram de 6,47 a 8,11 e ainda ao material de origem do Argissolo, que na solução das amostras da área de referência também apresentou teores muito baixos, de 0,05 a 0,07 mg L<sup>-1</sup>. Cambier et al. (2014), em experimento de longa duração de utilização de resíduos orgânicos na agricultura, avaliou a disponibilidade de nutrientes e relatou que o aumento do pH influenciou negativamente a solubilidade de Zn. Com resultados similares, Roesh (1979) testou a influência do pH na disponibilidade de Zn em solução e descreveu que em pH próximo a 7,0, os teores de Zn em solução foram próximos a zero.

A baixa concentração de metais em solução, principalmente Cu e Zn, também foi reportada nos estudos de Yuan (2009), que avaliou um solo que recebeu aplicação de biossólido. De acordo com o autor, o aumento do pH resultou em menor disponibilidade de metais em solução, que, considerando os riscos de contaminação do solo pela utilização do biossólidos, sugeriu a manutenção do pH próximo à neutralidade para manter a baixa biodisponibilidade de metais em solução. Em contrapartida, Clemente et al. (2008) relacionaram as altas concentrações de matéria orgânica à indisponibilidade de Cu na solução do solo.

Os teores de COD em solução variaram de 40 mg L<sup>-1</sup> a 163 mg L<sup>-1</sup>, conforme a camada amostrada (Tabela 3). Na solução do solo coletada na camada superficial (0-5 cm) os teores de COD entre os tratamentos foram similares, não apresentando diferença significativa. O COD afeta fortemente a disponibilidade de micronutrientes, visto que apresenta alta reatividade com íons e moléculas presentes em solução (Dick et al., 2009). Na área de referência, na amostra da camada superficial (0-10 cm), o teor de COD foi maior do que o valor dos tratamentos. Este resultado indica que, apesar dos tratamentos 100C+100B e 200C aportarem maior teor de carbono orgânico (Apêndice 3), conforme os resultados de Balerini (2016), a incorporação de matéria orgânica pelo biofertilizante e composto orgânico não resultou no aumento de compostos orgânicos dissolvidos. Como a presença de material orgânico é maior nas camadas superficiais do solo, tanto pela adição de adubos orgânicos quanto pela presença de resíduos de origem vegetal e/ou animal, a variação em profundidade, pelo decréscimo no teor de COD nas camadas mais profundas, era esperada.

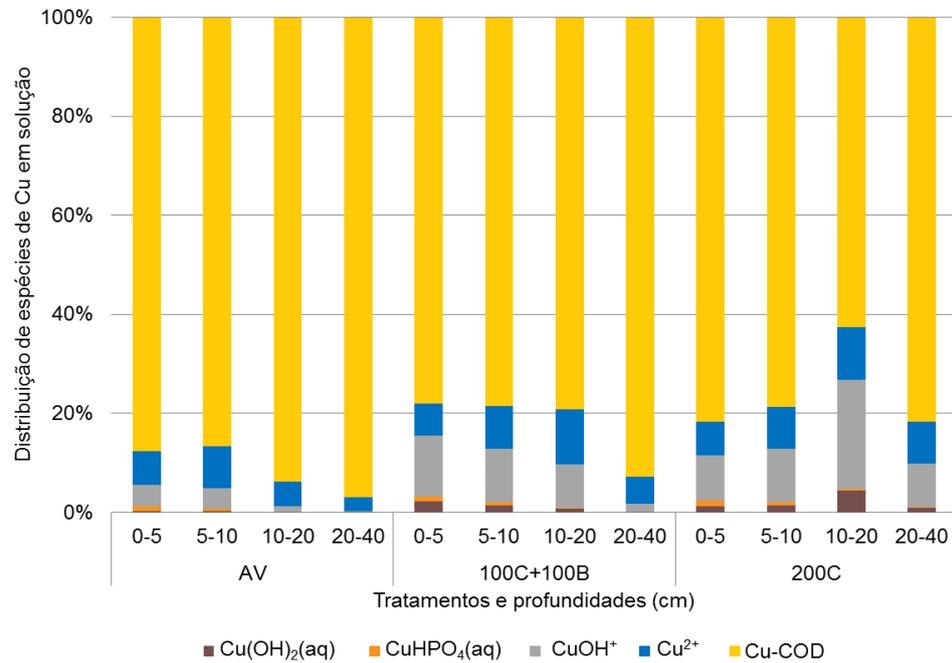
#### 6.1.1. Especificação do cobre, manganês e zinco

##### 6.1.1.1 Espécies do cobre em solução

A distribuição percentual e a concentração das espécies do Cu em solução são apresentadas na Figura 4 e Tabela 4, respectivamente.

A especificação do Cu em solução mostra que a espécie predominante do elemento está ligada ao COD (Cu-COD), em todos os tratamentos e camadas. Este resultado confirma o descrito por diversos autores, que, avaliando a distribuição de Cu em solução, verificaram a disposição preferencial desse íon em formar complexos com a matéria orgânica, principalmente em condições de pH alcalino (Salam & Helmke, 1998; Wu et al., 2000; Silveira, 2002; De Conti, 2016). Weng et al. (2002), avaliando a complexação de metais pelo COD na solução do solo, com ampla variação de pH (3,7-6,1), descreveram que a afinidade dos metais pelo COD é maior conforme o aumento do valor de pH. Entretanto, essa influência significativa do pH na formação de complexos com compostos orgânicos é menor para o Cu em comparação a outros metais, como

Zn e Ni, considerando a maior afinidade de interação entre esse metal e compostos orgânicos.



**Figura 3.** Distribuição percentual das espécies de cobre na solução do Argissolo em todos os tratamentos e profundidades.

A solubilidade dos metais depende, principalmente, da capacidade de adsorção do metal no solo, do pH e da concentração de ligantes inorgânicos e de COD na solução do solo. A complexação de Cu com o COD influencia a solubilidade e mobilidade desse metal (Weng et al., 2002). Entretanto, a solubilidade de um íon não está relacionada à sua disposição em ser absorvido pelas plantas, visto que espécies solúveis de alto peso molecular são dificilmente absorvidas. Tinker et al. (1981) relataram que Cu, Mn e Zn são absorvidos pelas raízes das plantas, preferencialmente, nas formas livre ou complexadas a compostos de pequena massa molecular.

Pérez-Esteban et al. (2014) verificaram que apenas 1% do Cu em solução estava na forma de complexos com ligantes inorgânicos, reportando, dessa maneira, as formas preferenciais de cobre ligado à matéria orgânica ou como íon livre hidratado. No presente estudo, as espécies Cu<sup>2+</sup> e CuOH<sup>+</sup> ocorreram em menor proporção em comparação às formas complexadas à matéria orgânica, sendo que a espécie CuOH<sup>+</sup> foi maior à forma livre nos tratamentos 100C+100B e 200C, com exceção da camada de 20-40 cm do

**Tabela 4.** Concentração das espécies de cobre em solução em todos tratamentos e camadas do Argissolo.

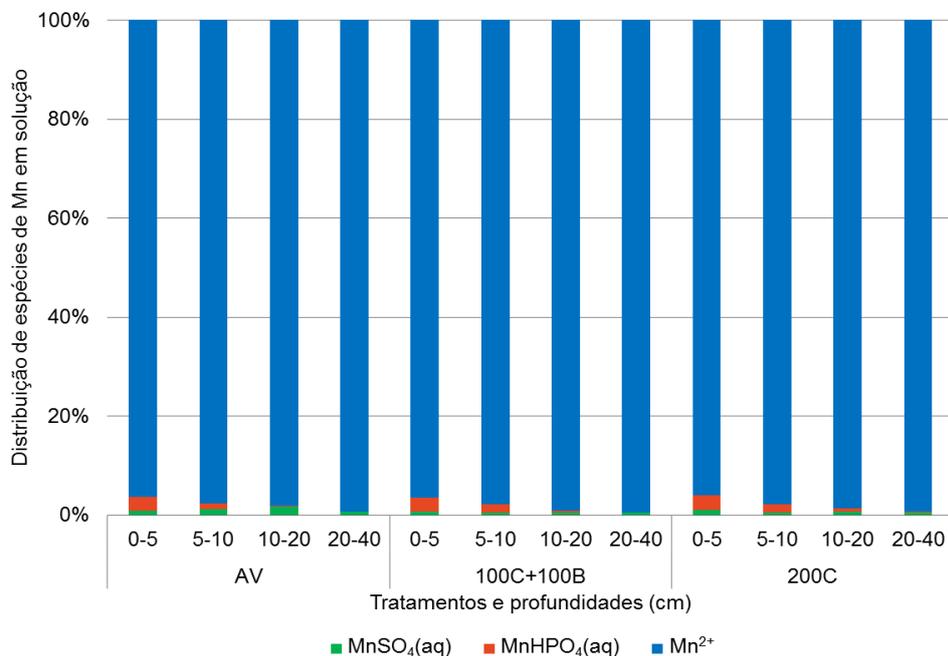
Tratamento	Cu-COD	Cu(OH) <sub>2</sub> (aq)	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	CuHPO <sub>4</sub> (aq)	CuOH <sup>+</sup>	CuSO <sub>4</sub> (aq)
----- mol L <sup>-1</sup> -----							
0-5 cm							
AV	2,96E-06	9,57E-09	2,31E-07	1,20E-09	3,18E-08	1,43E-07	2,60E-09
100C+100B	2,21E-06	6,24E-08	1,78E-07	6,48E-09	2,75E-08	3,42E-07	1,53E-09
200C	2,10E-06	3,38E-08	1,79E-07	3,72E-09	2,70E-08	2,48E-07	2,06E-09
5-10 cm							
AV	1,15E-06	2,71E-09	1,14E-07	2,10E-10	6,71E-09	5,88E-08	1,63E-09
100C+100B	1,82E-06	2,98E-08	1,99E-07	3,18E-09	1,65E-08	2,45E-07	1,43E-09
200C	2,35E-06	3,98E-08	2,49E-07	5,67E-09	2,12E-08	3,16E-07	1,85E-09
10-20 cm							
AV	4,42E-07	1,06E-10	2,36E-08	1,63E-12	1,88E-10	5,41E-09	4,58E-10
100C+100B	6,20E-07	5,35E-09	8,85E-08	3,11E-10	1,92E-09	7,03E-08	5,78E-10
200C	8,50E-07	6,66E-08	1,38E-07	5,33E-09	4,67E-09	3,04E-07	1,19E-09
20-40 cm							
AV	3,43E-07	3,82E-12	1,02E-08	2,27E-14	2,08E-12	6,66E-10	9,60E-11
100C+100B	4,03E-07	1,59E-10	2,27E-08	2,01E-12	7,88E-11	6,54E-09	1,34E-10
200C	4,82E-07	5,51E-09	4,82E-08	1,70E-10	3,35E-10	5,30E-08	2,81E-10
0-10 cm							
Área de	6,07E-07	1,11E-12	2,08E-08	1,28E-14	6,74E-10	5,08E-10	2,39E-10
Referência	10-20 cm						
	4,56E-07	2,12E-14	1,55E-08	1,80E-16	2,94E-11	6,45E-11	1,59E-10
	20-40 cm						
	4,57E-07	1,52E-14	1,52E-08	1,26E-16	2,70E-13	5,60E-11	1,47E-10

tratamento 100C+100B. Esta diferença pode ser considerada pela maior adição de compostos orgânicos nos tratamentos 100C+100B e 200C e aumento dos valores de pH, que, conseqüentemente, promovem o aumento de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) no meio e a formação de complexos desses radicais com cátions metálicos.

Outras espécies, como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (aq) e  $\text{CuHPO}_4$  (aq) estiveram presentes em pequenas proporções. Com a diminuição da concentração de Cu em solução, como nas camadas de 10-20 e 20-40 cm (no tratamento AV – adubação verde) e na camada de 20-40 cm (nos tratamentos 100C+100B e 200C), a interação com o COD foi maior, considerando a ligação preferencial de Cu pela matéria orgânica, que é acentuada com a baixa concentração desse elemento em solução.

#### 6.1.1.2 Espécies do manganês em solução

A distribuição percentual e a concentração das espécies de Mn são apresentadas na Figura 5 e Tabela 5, respectivamente.



**Figura 4.** Distribuição percentual das espécies de manganês na solução do Argissolo em todos os tratamentos e camadas.

**Tabela 5.** Concentração das espécies de manganês em solução em todos os tratamentos e camadas do Argissolo.

Tratamento	Mn <sup>2+</sup>	MnNO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	MnOH <sup>+</sup>	MnSO <sub>4</sub> (aq)	MnHPO <sub>4</sub> (aq)	MnCl <sup>+</sup>
----- mol L <sup>-1</sup> -----						
0-5 cm						
AV	7,99E-06	1,47E-10	4,14E-09	7,24E-08	2,15E-07	1,07E-09
100C+100B	2,02E-06	2,84E-11	3,08E-09	1,38E-08	5,85E-08	2,85E-10
200C	1,44E-06	9,36E-11	1,49E-09	1,69E-08	4,56E-08	1,03E-09
5-10 cm						
AV	1,32E-05	3,61E-10	5,15E-09	1,57E-07	1,54E-07	3,25E-09
100C+100B	1,60E-06	3,59E-11	1,51E-09	9,10E-09	2,65E-08	1,61E-10
200C	9,79E-07	1,64E-11	9,84E-10	5,43E-09	1,60E-08	5,79E-11
10-20 cm						
AV	5,41E-06	1,16E-10	9,38E-10	8,59E-08	8,87E-09	1,65E-09
100C+100B	3,06E-06	6,71E-11	1,95E-09	1,46E-08	1,27E-08	3,70E-10
200C	2,38E-06	8,75E-11	3,69E-09	1,54E-08	1,52E-08	1,70E-10
20-40 cm						
AV	2,75E-06	4,09E-11	1,41E-10	2,08E-08	1,09E-10	9,92E-10
100C+100B	1,31E-06	1,58E-11	2,81E-10	5,80E-09	7,74E-10	1,36E-10
200C	1,49E-06	1,84E-11	1,24E-09	6,83E-09	2,29E-09	1,35E-10
0-10 cm						
	2,76E-04	6,53E-10	5,35E-09	2,46E-06	1,78E-06	5,10E-08
10-20 cm						
Área de Referência	6,50E-05	4,08E-10	2,15E-10	5,17E-07	2,46E-08	5,52E-09
20-40 cm						
	3,11E-05	4,23E-10	9,11E-11	2,33E-07	1,10E-10	2,87E-09

A distribuição percentual das espécies mostrou a tendência do Mn em permanecer na sua forma livre, sendo que a espécie  $Mn^{2+}$  predominou entre 96 a 99% nos tratamentos e camada avaliados.

Apesar de escassos os trabalhos envolvendo a especiação de Mn em solução, os resultados deste estudo confirmam o descrito por Barker e Pilbeam (2007), que referem o Mn como um íon relativamente móvel no solo, com tendência de se manter em forma livre hidratada.

Considerando a tendência do Mn em permanecer em sua forma livre ( $Mn^{2+}$ ), em condições de disponibilidade desse micronutriente em solução, não seria esperada a sua deficiência nas plantas. Até mesmo, em condições de grande aporte de Mn ao solo, tendo em vista a mobilidade desse metal no solo, deve-se considerar o potencial de toxidez de Mn em plantas, devendo a sua disponibilidade ser controlada pelo aumento do valor de pH (Nachtigall et al., 2009).

Considerando que a solubilidade de Mn é controlada pelo pH (McBride, 1994), em valores de pH próximos a 7,0, são esperadas formas hidroxiladas de Mn (Lindsay, 1979). Entretanto, a concentração da espécie  $MnOH^+$  (Tabela 4) foi extremamente baixa, de forma a não ser possível a sua identificação na distribuição percentual (Figura 5).

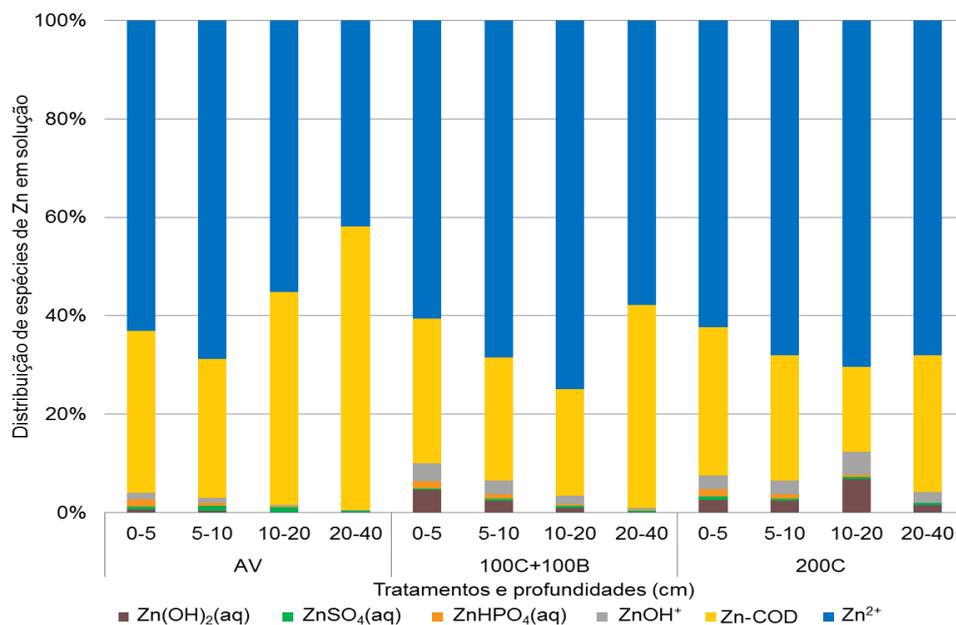
Foram observadas formações de pares iônicos com fosfato e sulfato nas camadas superficiais, onde a concentração desses íons foi maior, devido à adição dos adubos orgânicos nessas camadas. O Mn demonstrou baixa afinidade pelos compostos da matéria orgânica, visto que não foram identificadas espécies de Mn-COD.

#### 6.1.1.3 Espécies de zinco em solução

A distribuição percentual (Figura 6) e a concentração (Tabela 6) das espécies de Zn em solução foram realizadas com base no valor do limite de detecção para a leitura desse metal. Considerando que a concentração de Zn em solução não foi detectada pelo limite de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  em todos os tratamentos e camadas, foi utilizado o valor de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  de Zn com a finalidade de identificar a tendência de formação de espécies de Zn nas condições dos tratamentos. A especiação de Zn em solução indicou a forma livre ( $Zn^{2+}$ ) como a

espécie predominante entre os tratamentos e profundidades (exceto para a camada de 20-40 cm do tratamento AV).

Este resultado indica relação com o descrito por Tlustos et al. (2005) e Beesley et al. (2010), que referem o Zn como um metal altamente livre no solo. De fato, a forma preferencial do Zn como íon livre também foi descrita em diversos estudos, como nos trabalhos de Cancès et al. (2003), Meers et al. (2006), Yuan (2009), Ren et al. (2015) e De Conti et al. (2016). Dessa forma, assim como para o Mn, em condições de disponibilidade desse micronutriente em solução, não seria esperada a deficiência de Zn nas plantas.



**Figura 5.** Distribuição percentual das espécies de zinco na solução do Argissolo em todos os tratamentos e camadas.

A espécie formada pela ligação entre o Zn e a matéria orgânica (Zn-COD) representou uma proporção importante na distribuição de Zn (de 18 a 58%), sendo a segunda maior forma entre as espécies desse micronutriente em solução (Tabela 6). A formação de complexos de Zn com o COD foi descrita em condições de pH alcalino (Antoniadis et al., 2007). Nos tratamentos 100C+100B e 200C houve maior interação de Zn com o COD na camada superficial, resultado da maior concentração de COD nessa camada.

A comparação da distribuição das espécies de Zn (Figura 6) com

**Tabela 6.** Concentração das espécies de zinco em solução em todos os tratamentos e camadas do Argissolo.

Tratamento	Zn-COD	Zn <sup>2+</sup>	ZnHPO <sub>4</sub> (aq)	ZnOH <sup>+</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> (aq)	ZnSO <sub>4</sub> (aq)
----- mol L <sup>-1</sup> -----						
0-5 cm						
AV	5,04E-08	9,66E-08	2,10E-09	1,94E-09	9,13E-10	1,06E-09
100C+100B	4,49E-08	9,26E-08	2,16E-09	5,57E-09	6,91E-09	7,75E-10
200C	4,61E-08	9,53E-08	2,29E-09	4,14E-09	3,80E-09	1,21E-09
5-10 cm						
AV	4,32E-08	1,05E-07	9,67E-10	1,64E-09	4,95E-10	1,53E-09
100C+100B	3,83E-08	1,05E-07	1,36E-09	4,19E-09	3,58E-09	7,27E-10
200C	3,90E-08	1,04E-07	1,36E-09	4,16E-09	3,58E-09	7,33E-10
10-20 cm						
AV	6,60E-08	8,45E-08	1,05E-10	5,90E-10	7,68E-11	1,64E-09
100C+100B	3,31E-08	1,15E-07	3,68E-10	2,80E-09	1,40E-09	6,86E-10
200C	2,63E-08	1,08E-07	5,58E-10	7,20E-09	1,03E-08	8,67E-10
20-40 cm						
AV	8,81E-08	6,41E-08	2,12E-12	1,35E-10	5,42E-12	5,62E-10
100C+100B	6,29E-08	8,85E-08	5,22E-11	8,26E-10	1,41E-10	4,93E-10
200C	4,24E-08	1,04E-07	1,13E-10	3,38E-09	2,31E-09	5,96E-10
0-10 cm						
	5,71E-07	4,92E-07	2,46E-09	3,79E-10	5,69E-12	5,38E-09
10-20 cm						
Área de Referência	4,93E-07	4,21E-07	1,24E-10	5,53E-11	1,25E-13	4,12E-09
20-40 cm						
	4,15E-07	3,46E-07	9,55E-13	4,04E-11	7,52E-14	3,20E-09

espécies de Cu (Figura 4) e Mn (Figura 5) em solução demonstra a interação desses metais com a matéria orgânica, nesse caso com o COD, que confirmam a disposição predita na série de Irving-Williams (Irving & Willians, 1953) para metais de transição divalentes, de acordo com a seguinte ordem de afinidade do metal pelo COD:  $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$ .

O Zn foi o elemento que apresentou a maior diversidade de espécies em solução, assim como o encontrado nos estudos de Mahdy (2012), com efeito mais acentuado nos tratamentos 100C+100B e 200C. No entanto, a formação de complexos com compostos inorgânicos foi baixa em todos os tratamentos e profundidades. Da mesma forma, avaliando a biodisponibilidade de metais em solos urbanos, com pH alcalino, Ge et al. (2000) encontraram de 3-10% espécies de Zn ligado a compostos inorgânicos. Esses resultados demonstram a disposição de Zn em permanecer livre ( $Zn^{2+}$ ) e/ou formar complexos com compostos orgânicos, nessas condições de pH.

## **6.2. Distribuição de cobre, manganês e zinco em compartimentos químicos do solo**

O valor da soma das frações de cada metal (para cada tratamento, camada e repetição) foi maior ou menor em comparação à concentração total obtida em única extração pelo método EPA 3050b. Essa diferença deve-se às perdas de material durante o processo de extração sequencial e/ou falta de especificidades dos extratores utilizados (Costa, 2005). Dessa forma, a adequação da metodologia foi testada pela análise de regressão e determinados como satisfatórios os resultados da extração sequencial, considerando a relação com os teores totais ( $\pm 15\%$ ) (Tabelas 6, 7 e 8). Ainda que os resultados do fracionamento possam não corresponder exatamente aos valores 'reais' da concentração dos metais nas diferentes frações, estes apresentaram valores coerentes. Foi realizada análise de variância em função do desdobramento de profundidade em cada nível de tratamento.

### **6.2.1. Distribuição química do cobre**

Nas camadas superficiais (0-5 e 5-10 cm), o Cu ligado à fração matéria orgânica (FMO) predominou nos tratamentos em que foram aplicados adubos orgânicos (Tabela 7). Esse resultado já era esperado, considerando a maior incorporação de material orgânico nos tratamentos que receberam dosagens de CO e BL. Nas demais camadas a quantidade de cobre ligada à matéria orgânica foi similar aos teores encontrados na área de referência. Isto indica que o efeito dos adubos orgânicos aplicados ao Argissolo tem influência nas camadas superficiais. Entretanto, a influência, negativa ou positiva, dos adubos orgânicos (CO e BL) nas camadas superficiais afetam a absorção de nutrientes pelas raízes das tangerineiras. Isto ocorre porque as raízes responsáveis pela absorção de nutrientes ocorrem, principalmente, até a profundidade de 15 cm, de acordo com as avaliações do sistema radicular de tangerineiras realizadas por Santos (2013), neste experimento.

A concentração de Cu ligado à fração óxidos (FO) foi maior na camada superficial (0-5 cm), não havendo diferenças significativas entre os tratamentos. Na camada de 5-10 cm, no tratamento 200C, a fração do Cu ligada aos óxidos foi semelhante aos teores encontrados na camada de 0-5 cm e maior do que a determinada no tratamento 100C+100B. Nos demais tratamentos houve diminuição da fração de Cu ligada a óxidos. A maior presença de Cu na FO nas camadas de 0-5 e 5-10 cm pode ser relacionada à composição dos adubos orgânicos, que, possivelmente, apresenta maior quantidade de óxidos em comparação à condição natural do solo, e ao valor de pH (acima de 7,0; Balerini, 2016) nessas camadas, que aumentam as cargas negativas no solo (Sposito, 2008), contribuindo, dessa forma para a maior formação de complexos do Cu com os óxidos. Nas demais camadas, a fração do Cu ligada aos óxidos é menor e os valores são próximos ou similares aos da área de referência.

O Cu ligado à fração solúvel+trocável (FST) foi muito baixo comparado com FO e FMO. Esta fração é a disponível para as plantas e provavelmente explica os sintomas de deficiência deste micronutriente relatados por Balerini (2016).

O Cu na fração residual (FR) foi maior na camada superficial de 0-5 cm, especialmente no tratamento 200C e diminuiu nas camadas mais profundas do solo. Nas camadas de 10-20 cm e de 20-40 cm, a quantidade encontrada

**Tabela 7.** Concentração de cobre ligado às frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e residual, soma das concentrações de cada fração, teor total, e recuperação da soma das frações pelo teor total.

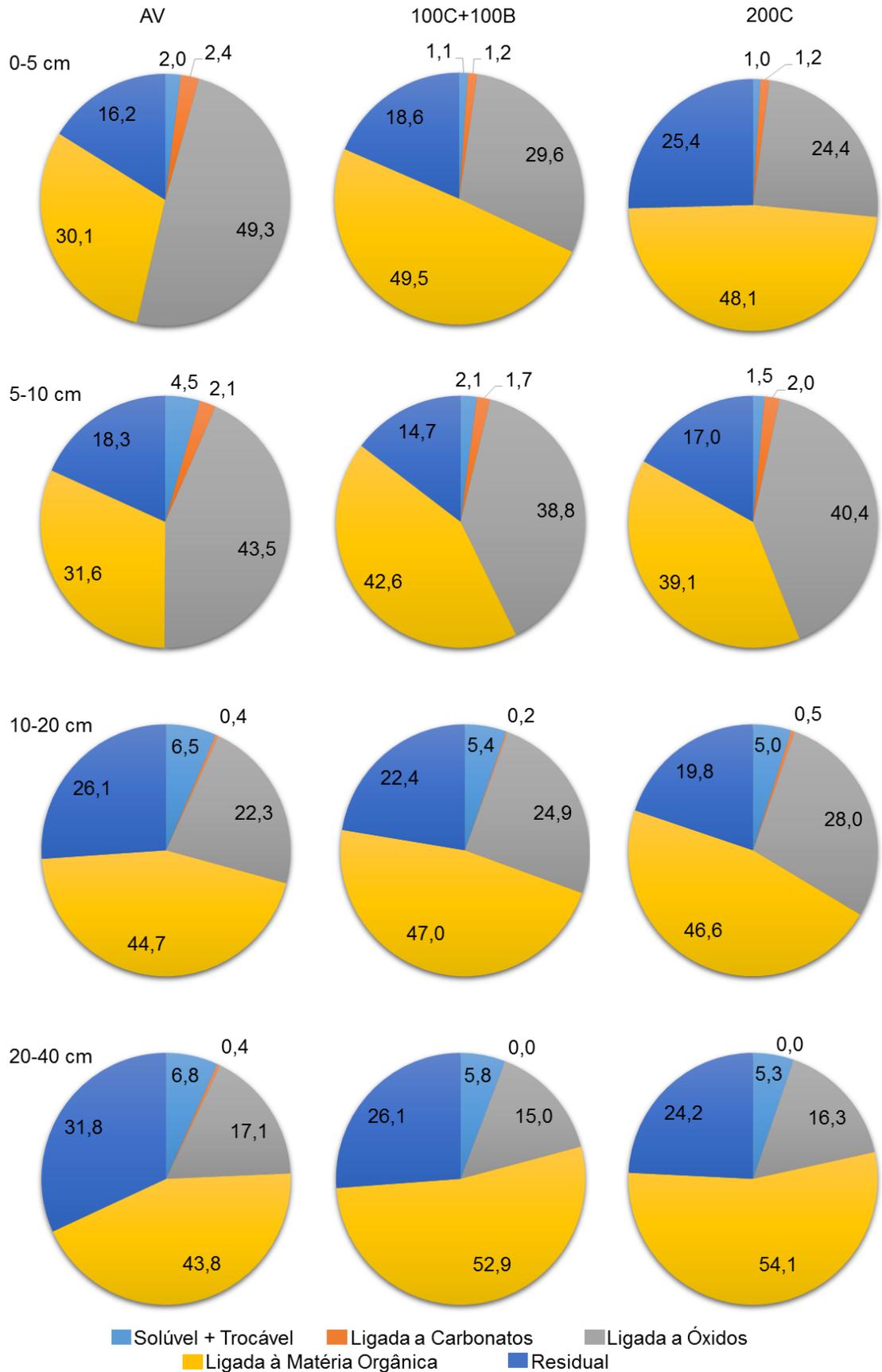
Tratamento	Solúvel + Trocável	Ligada a Carbonatos	Ligada a Óxidos	Ligada à M.O	Residual	Σ Frações	Total	Recuperação
----- mg kg <sup>-1</sup> -----								%
0-5 cm								
AV	0,95b	1,12 <sup>ns</sup>	23,27 <sup>ns</sup>	14,22c	7,65c	47,22b	52,37b	90
100C+100B	1,04a	1,10 <sup>ns</sup>	27,04 <sup>ns</sup>	45,25a	16,97b	91,41a	98,80a	93
200C	0,84c	1,02 <sup>ns</sup>	21,49 <sup>ns</sup>	42,32b	22,37a	88,05a	97,02a	91
5-10 cm								
AV	0,78 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>a</sup>	7,52c	5,47c	3,17b	17,29c	18,52c	93
100C+100B	0,81 <sup>ns</sup>	0,67b	14,93b	16,40b	5,65b	38,47b	43,78b	88
200C	0,82 <sup>ns</sup>	1,06c	21,88a	21,14a	9,22a	54,12a	60,85a	89
10-20 cm								
AV	0,71a	0,04b	2,42 <sup>ns</sup>	4,85 <sup>ns</sup>	2,83 <sup>ns</sup>	10,86 <sup>ns</sup>	12,20 <sup>ns</sup>	89
100C+100B	0,62b	0,02c	2,86 <sup>ns</sup>	5,40 <sup>ns</sup>	2,57 <sup>ns</sup>	11,48 <sup>ns</sup>	13,02 <sup>ns</sup>	88
200C	0,54c	0,05 <sup>a</sup>	3,04 <sup>ns</sup>	5,05 <sup>ns</sup>	2,15 <sup>ns</sup>	10,84 <sup>ns</sup>	11,82 <sup>ns</sup>	92
20-40 cm								
AV	0,69a	0,04 <sup>ns</sup>	1,75 <sup>ns</sup>	4,47 <sup>ns</sup>	3,25 <sup>ns</sup>	10,21 <sup>ns</sup>	11,20 <sup>ns</sup>	91
100C+100B	0,56b	0,00 <sup>ns</sup>	1,45 <sup>ns</sup>	5,10 <sup>ns</sup>	2,52 <sup>ns</sup>	9,64 <sup>ns</sup>	10,79 <sup>ns</sup>	89
200C	0,48c	0,00 <sup>ns</sup>	1,48 <sup>ns</sup>	4,92 <sup>ns</sup>	2,20 <sup>ns</sup>	9,09 <sup>ns</sup>	10,37 <sup>ns</sup>	88
0-10 cm								
Área de Referência	0,51	0,00	1,55	5,20	1,60	8,86	9,40	94
	10-20 cm							
	0,51	0,00	1,49	4,60	2,10	8,70	9,05	96
20-40 cm								
	0,54	0,00	1,86	4,70	2,90	10,00	10,88	92

Médias seguidas de mesma letra em cada camada, na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p<0,05); ns = não significativo.

nesta fração foi similar às determinadas na camada de 20-40 cm da área de referência. A fração residual é considerada a fração mais estável (Formentini et al., 2015). Metais associados a esta fração só podem ser liberados para frações mais disponíveis pela ação do tempo e por intensas reações químicas (Filgueiras et al., 2002). As quantidades diferenciadas encontradas nas camadas do Argissolo são possivelmente devidas às doses dos adubos aplicadas e, também, à composição muito variada destes materiais, resultantes das misturas de resíduos de caldeiras, frigoríficos, laticínios, lixo urbano, industrialização de frutas cítricas, entre outros.

Pela distribuição percentual de Cu entre FST, FC, FO, FMO e FR (Figura 7), foi possível verificar a disposição preferencial desse metal associado à matéria orgânica em praticamente todos os tratamentos e profundidades. Esse resultado também foi relatado em diversos estudos sobre o Cu ligado às diferentes frações do solo. Gaivizzo (2001) mostrou a distribuição de cobre preferencialmente ligado à matéria orgânica, assim como Kim e McBride (2006), que descreveram o aumento da formação de complexos entre o Cu e a matéria orgânica conforme o aumento dos valores de pH. Bhattacharyya et al. (2014), utilizando composto orgânico contendo cinzas para avaliação do potencial de remediação de solos contaminados por metais, encontrou o Cu preferencialmente ligado à FMO, seguido da FR, FO, FST e FC, respectivamente.

A interação de Cu com óxidos também foi relevante e representou a segunda fração com maior concentração do metal em todos os tratamentos, até a camada de 5-10 cm, onde a adubação orgânica influenciou na composição e aumento nos valores de pH, resultando no aumento de Cu associado a óxidos. Nos resultados descritos por Costa (2005), o Cu foi encontrado preferencialmente associado às frações matéria orgânica e residual. Entretanto, como não foi utilizado um extrator específico para metais ligados a óxidos, os resultados de Costa (2005) podem estar em concordância com os obtidos neste estudo. Na avaliação de um biossólido, Mamindy-Pajany et al. (2014) descreveram a afinidade do Cu em formar complexos estáveis e insolúveis com óxidos de ferro, diminuindo, dessa forma, a disponibilidade do metal. Em contrapartida, os resultados da avaliação de um solo que recebeu aplicação de lodo de esgoto, a distribuição de Cu ligado à FO foi de apenas 3%.



**Figura 6.** Distribuição percentual de cobre nas frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e fração residual do Argissolo em todos os tratamentos e camadas.

O percentual de Cu ligado à FR nas camadas subsuperficiais (10-20 e 20-40 cm) apresentou a segunda maior distribuição, entretanto, esse resultado é decorrente da menor concentração de Cu ligado a outras frações nestas camadas. A distribuição de Cu na fração ligada a carbonatos foi pequena e diminuiu em profundidade, considerando a menor presença desses compostos nas condições de solo mais próximas às naturais, como nas camadas de 10-20 e 20-40 cm. A ocorrência de Cu ligado à fração solúvel + trocável também foi pequena, entretanto, a sua distribuição percentual tende a aumentar em profundidade, considerando a diminuição de outras frações, como carbonatos, óxidos e matéria orgânica.

#### 6.2.2. Distribuição química do manganês

O Mn ligado à FO foi a forma predominante deste elemento, principalmente nas camadas de 0-5 cm e 5-10 cm e nos tratamentos em que foram aplicados adubos orgânicos (100C+100B e 200C) (Tabela 8).

A concentração de Mn ligado à FC foi mais acentuada até a camada de 10 cm e maior para os tratamentos de adubação orgânica na camada superficial de 0-5 cm. Os teores de Mn ligado à FMO foram mais significativos somente na camada superficial e diminuí com a profundidade.

A concentração de Mn na FST, comparativamente com as quantidades encontradas na área de referência, são muito baixas em todas as profundidades. Na área de referência encontrou-se até  $91,62 \text{ mg kg}^{-1}$  de Mn nesta fração. Os dados obtidos mostram que a aplicação de adubos orgânicos diminuiu muito a disponibilidade do Mn no solo. Aparentemente isto pode ser o não esperado, considerando as quantidades do elemento aportadas pelos adubos orgânicos (Tabela 2). Entretanto isto se explica pelo aumento do pH do solo ( $\text{pH} > 7$ ) devido à aplicação dos adubos orgânicos, que resultaram no aumento das cargas negativas do solo, favorecendo a adsorção do Mn.

Observa-se que o total do Mn que foi adicionado ao Argissolo pela aplicação dos adubos orgânicos (Tabela 8), principalmente na camada superficial, foi significativa, de  $366,57 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $420,70 \text{ mg kg}^{-1}$  nos tratamentos 100C+100B e 200C, respectivamente.

O Mn ligado à FR foi relevante na camada de 0-5 cm nos

**Tabela 8.** Concentração de manganês ligado às frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e residual, soma das concentrações de cada fração, teor total, e recuperação da soma das frações pelo teor total.

Tratamento	Solúvel + Trocável	Ligada a Carbonatos	Ligada a Óxidos	Ligada à M.O	Residual	Σ Frações	Total	Recuperação
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----							%
	0-5 cm							
AV	10,86a	46,36c	98,90b	6,95c	12,80c	175,88c	184,15c	96
100C+100B	4,81b	81,17b	177,06a	20,96b	71,80b	363,13b	366,57b	99
200C	4,56b	128,22 <sup>a</sup>	190,68a	26,14 <sup>a</sup>	108,28a	457,89a	420,70a	109
	5-10 cm							
AV	16,02a	22,78c	83,44b	4,22c	5,00b	131,49b	127,77b	103
100C+100B	3,79b	41,90b	91,75b	9,50b	12,79ab	159,92b	165,70b	97
200C	3,01b	57,29a	114,76a	9,72 <sup>a</sup>	29,57a	214,40a	211,90a	101
	10-20 cm							
AV	12,37a	8,72b	82,94 <sup>ns</sup>	4,17 <sup>ns</sup>	5,92 <sup>ns</sup>	114,14 <sup>ns</sup>	119,10 <sup>ns</sup>	96
100C+100B	4,97b	19,23a	81,58 <sup>ns</sup>	1,25 <sup>ns</sup>	3,45 <sup>ns</sup>	110,48 <sup>ns</sup>	109,25 <sup>ns</sup>	101
200C	2,61b	16,91a	75,44 <sup>ns</sup>	0,00 <sup>ns</sup>	1,40 <sup>ns</sup>	96,36 <sup>ns</sup>	102,10 <sup>ns</sup>	94
	20-40 cm							
AV	6,39a	3,08 <sup>ns</sup>	58,45b	5,37 <sup>a</sup>	12,27 <sup>ns</sup>	85,58 <sup>ns</sup>	90,87 <sup>ns</sup>	94
100C+100B	3,32b	4,33 <sup>ns</sup>	58,00b	1,55b	4,95 <sup>ns</sup>	72,16 <sup>ns</sup>	80,91 <sup>ns</sup>	89
200C	2,20b	5,60 <sup>ns</sup>	86,84a	0,00c	0,37 <sup>ns</sup>	96,04 <sup>ns</sup>	100,77 <sup>ns</sup>	95
	0-10 cm							
Área de Referência	91,62	29,49	77,53	0,00	0,00	198,65	195,80	101
	10-20 cm							
Área de Referência	37,51	6,93	86,04	0,00	0,00	130,49	131,00	100
	20-40 cm							
Área de Referência	31,59	4,36	53,55	0,60	10,00	100,11	116,00	86

Médias seguidas de mesma letra em cada camada, na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ); ns = não significativo.

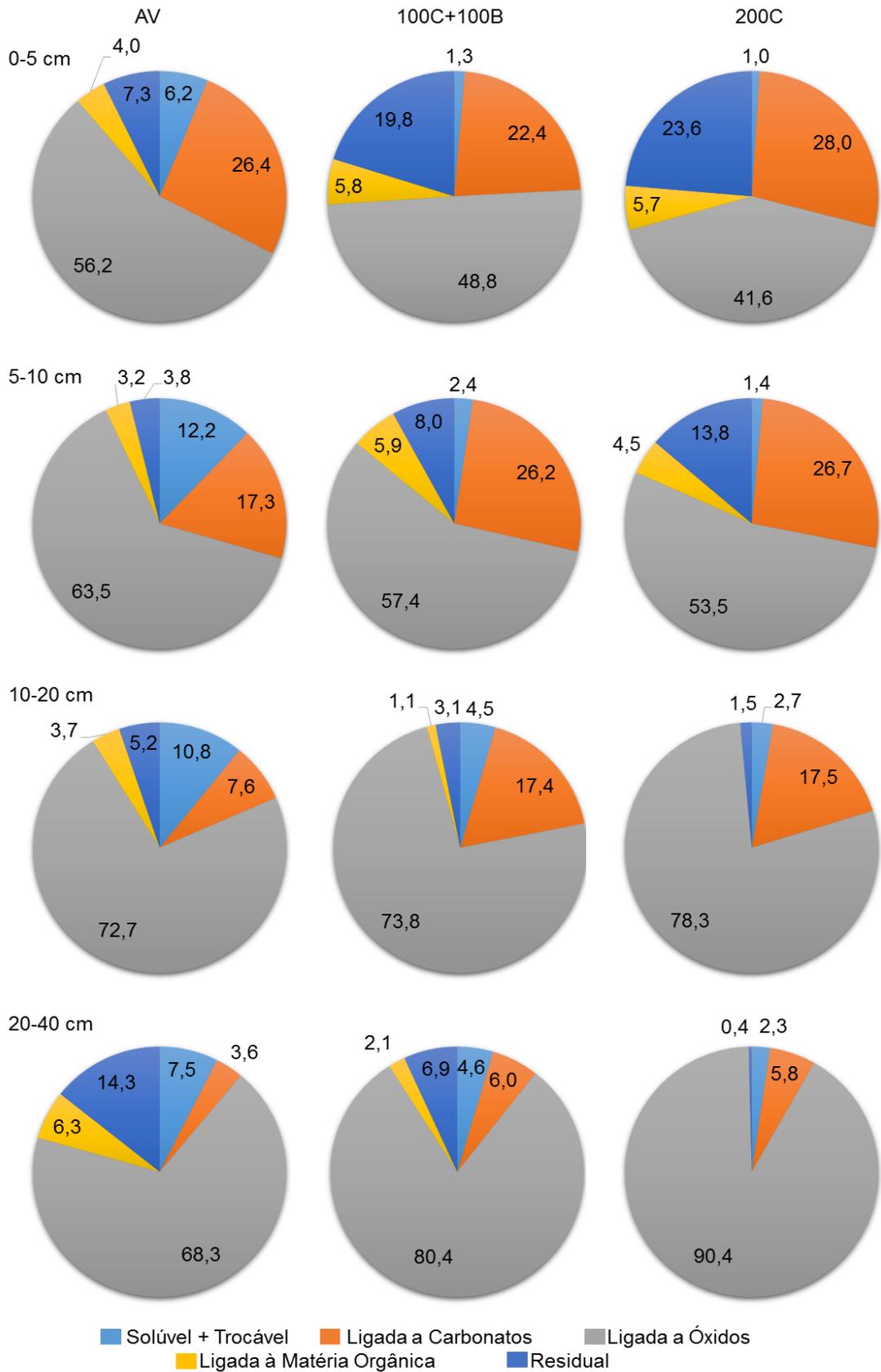
tratamentos 200C e 100C+100B, que apresentaram os maiores valores deste elemento nesta fração. Esse resultado indicou que a composição do CO e do BL utilizados nos tratamentos apresentam compostos insolúveis e com alta estabilidade na formação de complexos com Mn. Em profundidade, com menor efeito dos adubos orgânicos, a quantidade extraída nesta fração foi menor.

A distribuição percentual de Mn nas FST, FC, FO, FMO, e FR (Figura 8) indicou a grande afinidade desse metal por óxidos em todos os tratamentos e profundidades, especialmente nas camadas subsuperficiais, onde a ligação de Mn a outras frações foi menor. Esses resultados confirmaram o descrito por Moreira et al. (2006), que estudando a disponibilidade de Mn em um Latossolo, identificou que a maior quantidade do metal estava ligada a óxidos, seguida da fração residual e orgânica.

Nachtigall et al. (2009) descreveram o efeito do pH na disponibilidade de Mn, onde a diminuição do pH proporcionou a maior disponibilidade deste micronutriente na fração trocável, enquanto as frações ligadas a óxidos e na fração residual apresentaram menor concentração de Mn. Dessa forma, pode-se assumir a alta relação de Mn associado às frações mais insolúveis, como nos complexos formados por óxidos, principalmente nas camadas com maior concentração desses compostos e com valores mais altos de pH.

Assim como a interação de Mn com o COD não foi identificada em solução, caracterizando a baixa afinidade de Mn por compostos orgânicos, a ligação desse metal com a matéria orgânica insolúvel não foi significativa. No estudo da disponibilidade de Mn em solo submetido à calagem e que recebeu doses de Mn, as frações com maior concentração de  $Mn^{2+}$  foram a fração trocável e a ligada à matéria orgânica (Nascimento et al., 2002).

Os resultados obtidos no tratamento AV são diferenciados, pois estas parcelas também receberam, anteriormente à data das observações experimentais, adubos orgânicos. Estas observações também se aplicam para os dois outros metais (cobre e zinco) abordados neste estudo.



**Figura 7.** Distribuição percentual de manganês nas frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e fração residual do Argissolo em todos os tratamentos e camadas.

### 6.2.3. Fracionamento químico do zinco

As concentrações de Zn associado à FST (Tabela 9) foram muito baixas em todos os tratamentos e camadas amostradas. Este resultado pode ser comparado aos valores obtidos por Costa (2005), que encontrou valores muito superiores ao obtido neste estudo para a FST, mesmo nos tratamentos que receberam dosagens de Zn inferiores aos tratamentos deste estudo. As baixas concentrações de Zn na FST explicam as deficiências do elemento nas tangerineiras relatadas por Balerini (2016). As quantidades encontradas nesta fração são menores do que as encontradas na área de referência. Isto indica que a adição dos adubos orgânicos diminuiu a quantidade disponível pela sua complexação com compostos insolúveis, embora o aporte deste elemento.

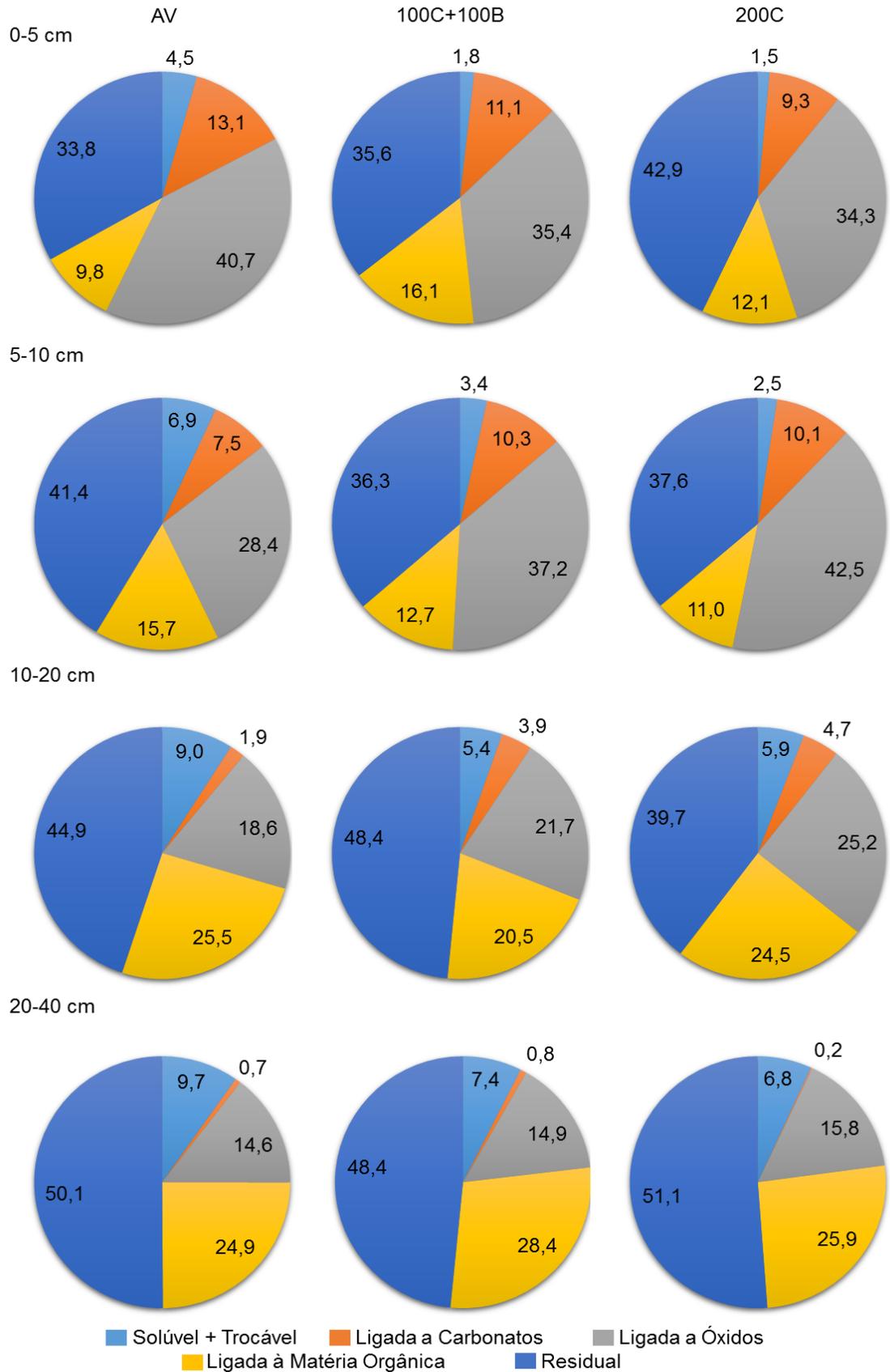
As concentrações de zinco ligado à matéria orgânica apresentaram variação entre tratamentos somente na camada de 0-5 cm, onde foi maior nos tratamentos que receberam adubação com o composto orgânico e com o biofertilizante líquido. Nos resultados de Zn ligado à FC, a concentração do metal foi maior no tratamento 200C e 100C+100B em comparação ao tratamento AV nas camadas de 0-5 e 5-10 cm. Estes resultados forneceram indicativos da maior presença de compostos contendo carbonatos nos adubos orgânicos e o favorecimento de complexos de Zn com essas formas, nessas condições de alto pH. Na FO, o teor de zinco apresentou variação em profundidade, sendo maior nas camadas superficiais (0-5 e 5-10 cm) em comparação às subsuperficiais (10-20 e 20-40 cm). Os tratamentos 200C e 100C+100B foram os mais importantes na fração de Zn ligado a óxidos, possivelmente, pelo aumento nos valores de pH nesses tratamentos, assim como a maior presença de óxidos nos adubos orgânicos. A concentração de Zn na fração residual se mostrou importante. Essa disposição do Zn nesta fração indicou a baixa solubilidade deste elemento, que se encontra fortemente associado a complexos insolúveis estáveis.

Pela distribuição percentual de Zn entre as FST, FC, FO, FMO e FR (Figura 9), foi possível identificar a importância das frações óxidos e residual na ligação com o Zn.

**Tabela 9.** Concentração de zinco ligado às frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e residual, soma das concentrações de cada fração, teor total, e recuperação da soma das frações pelo teor total.

Tratamento	Solúvel + Trocável	Ligada a Carbonatos	Ligada Óxidos	Ligada à M.O	Residual	Σ Frações	Total	Recuperação
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----							%
	0-5 cm							
AV	2,09 <sup>a</sup>	6,15 <sup>b</sup>	19,04 <sup>b</sup>	4,60 <sup>b</sup>	15,80 <sup>c</sup>	46,80 <sup>c</sup>	44,42 <sup>c</sup>	105
100C+100B	1,29 <sup>b</sup>	8,04 <sup>a</sup>	25,56 <sup>a</sup>	11,66 <sup>a</sup>	25,70 <sup>b</sup>	72,27 <sup>b</sup>	68,34 <sup>b</sup>	106
200C	1,24 <sup>b</sup>	7,76 <sup>a</sup>	28,67 <sup>a</sup>	10,12 <sup>a</sup>	35,88 <sup>a</sup>	83,68 <sup>a</sup>	79,35 <sup>a</sup>	105
	5-10 cm							
AV	1,86 <sup>a</sup>	2,04 <sup>b</sup>	7,69 <sup>c</sup>	4,25 <sup>ns</sup>	11,20 <sup>ns</sup>	27,05 <sup>b</sup>	26,54 <sup>c</sup>	102
100C+100B	1,23 <sup>b</sup>	3,73 <sup>a</sup>	13,51 <sup>b</sup>	4,62 <sup>ns</sup>	13,19 <sup>ns</sup>	36,29 <sup>a</sup>	34,44 <sup>b</sup>	105
200C	1,12 <sup>b</sup>	4,51 <sup>a</sup>	18,97 <sup>a</sup>	4,90 <sup>ns</sup>	16,77 <sup>ns</sup>	44,61 <sup>a</sup>	43,43 <sup>a</sup>	103
	10-20 cm							
AV	1,70 <sup>a</sup>	0,362 <sup>ns</sup>	3,50 <sup>ns</sup>	4,80 <sup>ns</sup>	8,45 <sup>ns</sup>	18,82 <sup>ns</sup>	17,32 <sup>ns</sup>	109
100C+100B	1,14 <sup>b</sup>	0,837 <sup>ns</sup>	4,62 <sup>ns</sup>	4,37 <sup>ns</sup>	10,30 <sup>ns</sup>	21,28 <sup>ns</sup>	19,02 <sup>ns</sup>	112
200C	1,04 <sup>b</sup>	0,827 <sup>ns</sup>	4,47 <sup>ns</sup>	4,35 <sup>ns</sup>	7,03 <sup>ns</sup>	17,73 <sup>ns</sup>	17,16 <sup>ns</sup>	103
	20-40 cm							
AV	1,75 <sup>a</sup>	0,130 <sup>ns</sup>	2,62 <sup>ns</sup>	4,47 <sup>ns</sup>	9,00 <sup>ns</sup>	17,98 <sup>ns</sup>	15,91 <sup>ns</sup>	113
100C+100B	1,13 <sup>b</sup>	0,120 <sup>ns</sup>	2,26 <sup>ns</sup>	4,32 <sup>ns</sup>	7,35 <sup>ns</sup>	15,20 <sup>ns</sup>	13,61 <sup>ns</sup>	112
200C	1,10 <sup>b</sup>	0,027 <sup>ns</sup>	2,55 <sup>ns</sup>	4,17 <sup>ns</sup>	8,23 <sup>ns</sup>	16,09 <sup>ns</sup>	14,49 <sup>ns</sup>	111
	0-10 cm							
Área de Referência	2,62	0,39	4,17	4,40	10,00	21,58	18,80	115
	10-20 cm							
Área de Referência	1,60	0,04	2,79	4,20	7,70	16,34	14,30	114
	20-40 cm							
Área de Referência	1,59	0,00	2,25	4,10	7,80	15,74	14,01	112

Médias seguidas de mesma letra em cada camada, na coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey (p<0,05); ns = não significativo.



**Figura 8.** Distribuição percentual de zinco nas frações solúvel+trocável, carbonatos, óxidos, matéria orgânica e fração residual do Argissolo em todos os tratamentos e camadas.

Na avaliação da disponibilidade de metais após a utilização de biossólidos, Jalali e Hemati (2013) e Mamindy-Pajany et al. (2014) encontraram o Zn ligado fortemente à FO. aet al. (2015) também relataram a relevância da FR na ligação com o zinco, onde 85% do Zn estava associado a essa fração, indicando a baixa potencialidade do Zn contaminar sedimentos, considerando a sua tendência em formar complexos estáveis com a fração sólida. Da mesma forma, os resultados de Hamidpour et al. (2016), avaliando a aplicação de biossólido em solo calcário, demonstraram a predominância de Zn ligado à FR e que, mesmo após três anos, a mobilidade de Zn não havia sido alterada. Estes resultados demonstram a afinidade do Zn em formar complexos estáveis e insolúveis com óxidos e com compostos de alta estabilidade que compõem a FR, em condições de solo com pH alcalino. Nachtigall et al. (2009) descreveram a influência do pH na disponibilidade de Zn, onde a diminuição dos valores de pH aumentaram o Zn ligado à FST e diminuíram a concentração de Zn na FMO.

A influência dos adubos orgânicos (CO e BL) nas camadas superficiais aumentou a distribuição de Zn entre as diferentes frações do solo, mesmo no tratamento AV, que ainda apresenta efeito residual das aplicações de adubos orgânicos anteriores à instalação de experimento.

A maior distribuição em profundidade da FST não representa a maior concentração de Zn ligado a esta fração, mas a menor concentração desse micronutriente nas demais frações do solo nas camadas subsuperficiais.

## **7. CONCLUSÕES**

O alto teor de matéria orgânica e o pH alcalino do solo, resultantes do grande aporte de adubos orgânicos, diminuem a disponibilidade de cobre, manganês e zinco na solução do solo, pois favorecem a formação de complexos com estes elementos pouco disponíveis para as plantas.

As espécies predominantes de manganês e zinco em solução são as formas livres desses elementos. Entretanto, a baixa concentração desses micronutrientes na solução do solo explica a deficiência desses nutrientes nas plantas de tangerineiras determinadas em outros trabalhos.

Na fase sólida o cobre está ligado principalmente a óxidos e à matéria orgânica, em formas não disponíveis, enquanto que o manganês e o zinco estão ligados a carbonatos, óxidos, matéria orgânica e à fração residual, também em formas indisponíveis para absorção pelas plantas.

## 8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

AHNSTROM, Z. S.; PARKER, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, n. 6, p. 1650-1658, 1999.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.

ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C. D.; STAMATIADIS, S. Effect of dissolved organic carbon on zinc solubility in incubated biosolids-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 36, n. 2, p. 379–85, 2007.

BALERINI, F. **Características químicas do solo, estado nutricional e exportação de nutrientes em pomar de tangerineiras sob adubação orgânica**. 2016. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

BARBER, S. A. **Soil nutriente bioavailability: a mechanistic approach**. New York: John Wiley, 1995. 414 p.

BARKER, A. V.; PILBEAM, D. J. **Handbook of plant nutrition**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 630 p.

BEESELEY, L. et al. Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. **Environmental Pollution**, New York, v. 158, n. 1, p. 155–160, 2010. BELL, P. F.; CHANEY, R. L.; ANGLE, J. S. Free metal activity and total metal concentrations as indices of micronutrient availability to barley [*Hordeum vulgare* (L.) 'Klages']. **Plant and Soil**, The Hague, v. 130, n. 1-2, p. 51-62, 1991.

BHATTACHARYYA, D.; BALACHANDRAN, S.; CHAUDHURY, S. Chemical speciation and mobility of some trace elements in vermicomposted fly ash. **Soil and Sediment Contamination**, Philadelphia, v. 23, p. 917–931, 2014.

BIANCHIN, L. **Atributos químicos e especiação de cromo em solo com aplicação de resíduos de curtume e carbonífero em experimento de campo**. 2011. 114 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil Chemistry**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 307 p.

BORGES JUNIOR, M. **Distribuição e contaminação de Zn, Cd, e Pb em perfis de solo e obtenção de valores de referência local no município de Vazante – MG**. 2001. 152 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

BRASIL. Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 24 dez. 2003. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/2003/L10.831.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2003/L10.831.htm)>. Acesso em: 03 mar. 2016.

BRASIL. Instrução normativa nº 46, de 06 de outubro de 2011. Estabelece o Regulamento Técnico para os Sistemas Orgânicos de Produção. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 07 out. 2011. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Desenvolvimento\\_Sustentavel/Organicos/Legislacao/Nacional/Instrucao\\_Normativa\\_n\\_0\\_046\\_de\\_06-10-2011\\_regulada\\_pela\\_IN\\_17.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Organicos/Legislacao/Nacional/Instrucao_Normativa_n_0_046_de_06-10-2011_regulada_pela_IN_17.pdf)>. Acesso em: 03 mar. 2016.

CAMBIER, P. et al. Impact of long-term organic residue recycling in agriculture on soil solution composition and trace metal leaching in soils. **Science of the Total Environment**, Newark, v. 499, p. 560–573, 2014.

CANCÈS, B. et al. Metal ions speciation in soil and its solution: experimental data and models results. **Geoderma**, Amsterdam, v. 113, n. 3-4, p. 341-355, 2003.

CLEMENTE, R.; DICKINSON, N. M.; LEPP, N. W. Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. **Environmental Pollution**, Barking, , v. 155, n. 2, p. 254-261, 2008.

COSTA, C. N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 110 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

DE CONTI, L. et al. Soil solution concentrations and chemical species of copper and zinc in a soil with a history of pig slurry application and plant cultivation.

**Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 216, p. 374-386, 2016.

DICK, D. P. et al. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Parte II. Viçosa: SBCS, 2009. p. 1-67.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2013. 353 p.

ELKHATIB, E. A.; HERN, J. L.; STALEY, T. E. A rapid centrifugation method for obtaining soil solution. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 51, p. 578-582, 1987.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Boca Raton: CRC Press, 2003. 552 p.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Lavras, v. 6, p. 36-41, 2008.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 4, n. 6, p. 823–857, 2002.

FORMENTINI, T. A. et al. Copper and zinc accumulation and fractionation in a clayey Hapludox soil subject to long-term pig slurry application. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 536, p. 831–839, 2015.

FOTH, H. D. **Fundamentals of soil science**. 8. ed. Michigan State University: John Wiley & Sons, 1990. 360 p.

FUJII, R.; HENDRICKSON, L. L.; COREY, R. B. Ionic activities of trace metals in sludge amended soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 28, p. 179-190, 1983.

GAVIZZO, L. H. B. **Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial**. 2001. 123 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GE, Y.; MURRAY, P.; HENDERSHOT, W. H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. **Environmental Pollution**, New York, v. 107, n. 1, p. 137-144, 2000.

GILBERT, R. O. **Statistical methods for environmental pollution monitoring**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1987. 333 p.

GROENENBERG, J. E.; KOOPMANS, G. F.; COMANS, R. N. J. Uncertainty analysis of the nonideal competitive adsorption – Donnan Model: effects of dissolved organic matter variability on predicted metal speciation in soil solution.

**Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 44, p. 1340–1346, 2010.

GUSTAFSSON, J. P. **Visual Minteq ver. 3.0/3.1**. Disponível em: <<http://vminteq.lwr.kth.se/>>. Acesso em: 11 dez. 2015.

HAMIDPOUR, M.; KHADIVI, E.; AFYUNI, M. Residual effects of biosolids and farm manure on speciation and plant uptake of heavy metals in a calcareous soil. **Environmental Earth Sciences**, Heidelberg, v. 75, p. 1037-1046, 2016.

HENDRICKSON, L. L.; COREY, R. B. A chelating resin method for characterizing soluble metal complexes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, n. 3, p. 467-474, 1983.

IRVING, H.; WILLIAMS, R. J. P. The stability of transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 75, p. 3192–3210, 1953.

JALALI, M.; HEMATI, N. Chemical fractionation of seven heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in selected paddy soils of Iran. **Paddy and Water Environmental**, Chennai, v. 11, n. 1, p. 299–309, 2013.

JAVA, S. et al. Fractionation of heavy metals in bottom sediments in Chahnimeh 1, Zabol, Iran. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 187, n. 6, p. 340-350, 2015.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 505 p.

KIM, B.; McBRIDE, M. B. A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 144, n. 2, p. 475-482, 2006.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibrium in soils**. New York: John Wiley, 1979. 449 p.

MAMINDY-PAJANY, Y. et al. Copper, nickel and zinc speciation in a biosolid-amended soil: pH adsorption edge,  $\mu$ -XRF and  $\mu$ -XANES investigations. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 48, n. 13, p. 7237-7244, 2014.

MAHDY, A. M. Soil-solution speciation by MINEQL+4.6 model and plant uptake of Cd and Zn by barley (*Hordeum vulgare* L.) after application of different phosphate fertilizers. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Landau, v. 175, p. 560-571, 2012.

MARTINS, A. P. **Acidez e formas de alumínio do solo em sistema integrado de produção de soja e bovinos de corte em semeadura direta no subtropical brasileiro**. 2016. 169 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MCBRIDE, B. M. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 466 p.

MEERS, E. et al. Zn in the soil solution of unpolluted and polluted soils as affected by soil characteristics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 136, n. 1-2, p. 107–119, 2006.

MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: UFRGS, 2012. p. 113-153.

MOREIRA, S. G. Formas químicas, disponibilidade de manganês e produtividade de soja em solos sob semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 121-136, 2006.

NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Extração sequencial de manganês e zinco em solos em função do pH e adição de cama-de-frango. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p. 240-249, 2009.

NASCIMENTO, C. W. A. et al. Fracionamento, dessorção e extração química de zinco em Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 599-606, 2002.

PÉREZ-ESTEBAN, J. et al. Soluble organic carbon and pH of organic amendments affect metal mobility and chemical speciation in mine soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 103, p. 164-171, 2014.

PETRY, H. B. et al. Adubação com compostos orgânicos e cobertura verde do solo em pomar de tangerineiras sob cultivo orgânico. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, Porto Alegre, v. 18, n. 2, p. 156-166, 2012.

PIETRZACKA, R. **Caracterização física e química de um argissolo em área de citricultura orgânica com diferentes manejos da cobertura vegetal do solo**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

RAJ, B. V. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: IPNI, 2011. 420 p.

REICHARDT, K.; TIMM, L. C. **Solo, planta e atmosfera**. 2. ed. Barueri: Manole, 2014. 500 p.

REN, Z. et al. Effect of dissolved organic matter composition on metal speciation in soil solutions. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 398, p. 61-69, 2015.

ROESCH, V. **Fatores que afetam a adsorção de zinco em solos**. 1979. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo,

Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1979.

RÖMKENS, P. F. A. M.; BOUWMAN, L. A.; BOON, G. T. Effect of plant growth on copper solubility and speciation in soil solution samples. **Environmental Pollution**, Barking, v. 106, n. 3, p. 315-321, 1999.

ROSS, S. M. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. In: ROSS, S. M. (Ed.). **Toxic metal in soil-plant systems**. Chichester: Wiley, 1994. p. 4-25.

SALAM, A. K.; HELMKE, P. A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. **Geoderma**, Amsterdam, v. 83, n. 3-4, p. 281-291, 1998.

SANTOS, C. V. **Atributos físicos do solo e sistema radicular de bergamoteiras sob diferentes sistemas de manejos da cobertura de entrelinhas do pomar**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, Baltimore, v. 140, n. 1, p. 11-22, 1985.

SILVEIRA, M. L. A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido**. 2002. 166 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

SILVEIRA, V. H. **Atributos físicos de um Argissolo espessarênico com cultivo de citros manejados em sistemas orgânico e convencional**. 2013. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SPARKS, D. L. **Environmental chemistry of soils**. California: Academic Press, 2003. 267 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008. 329 p.

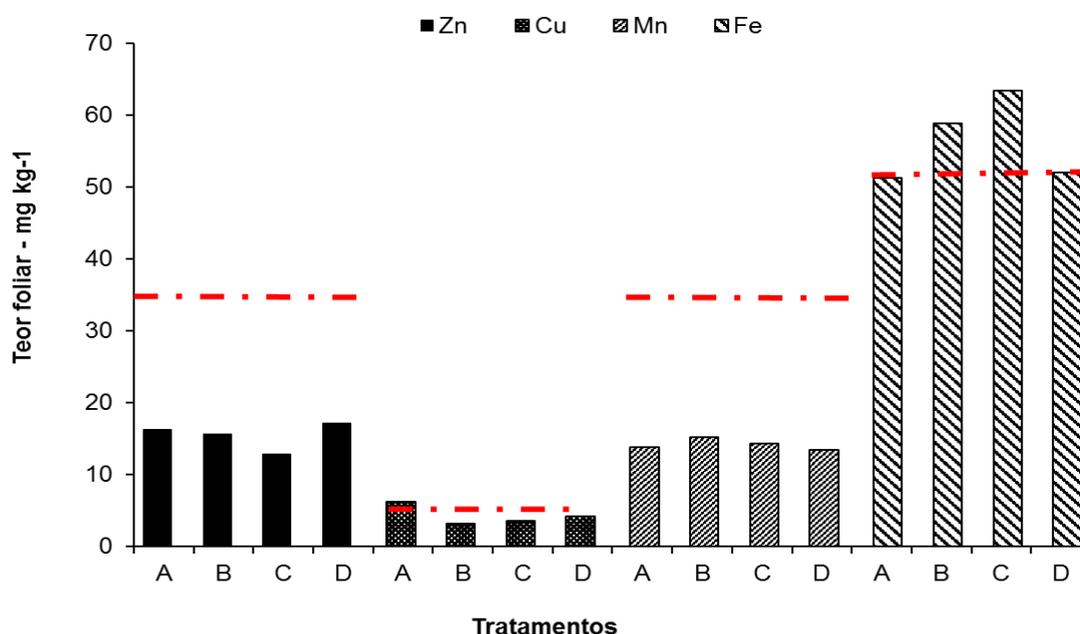
SPOSITO, G.; LUND, L.; CHANG, A. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, n. 2, p. 260–264, 1982.

STOVER, R. C.; SOMMERS, L. E.; SILVEIRA, D. J. Evaluation of metals in wastewater sludge. **Journal of Water Pollutant**, Madison, v. 48, n. 9, p. 2165-2175, 1975.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. New York: CRC Press, 1998. 521 p.

- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.
- TINKER, P. B.; MACPHERSON, A. WEST, T. S. Levels, Distribution and Chemical Forms of Trace Elements in Food Plants. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, London, v. 294, n. 1071, p. 41-55, 1981.
- TINSLEY, J. Determination of organic carbon in soils by dichromate mixtures. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 4., 1950, Groningen. **Proceedings...** Groningen, the Netherlands: Hoitsemo Brothers, 1950. p. 161-169.
- TLUSTOS, P. et al. A comparison of sequential extraction procedures for fractionation of arsenic, cadmium, lead, and zinc in soil. **Central European Journal of Chemistry**, Berlin, v. 3, n. 4, p. 830-851, 2005.
- TOLLU, J. et al. Distribution and speciation of ambient selenium in contrasted soils, from mineral to organic rich. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 479-480, p. 93-101, 2014.
- U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3050b**: acid digestion of sediments, sludges, and soils. Washington: EPA, 1996.
- WENG, L. et al. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 36, n. 22, p. 4804-4810, 2002.
- WU, Q. et al. Speciation of cadmium, copper, lead and zinc in contaminated soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, n. 9-10, p. 1129-1144, 2000.
- YUAN, G. Copper, zinc, and nickel in soil solution affected by biosolids amendment and soil management. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 47, n. 3, p. 305-310, 2009.

## 9. APÊNDICES



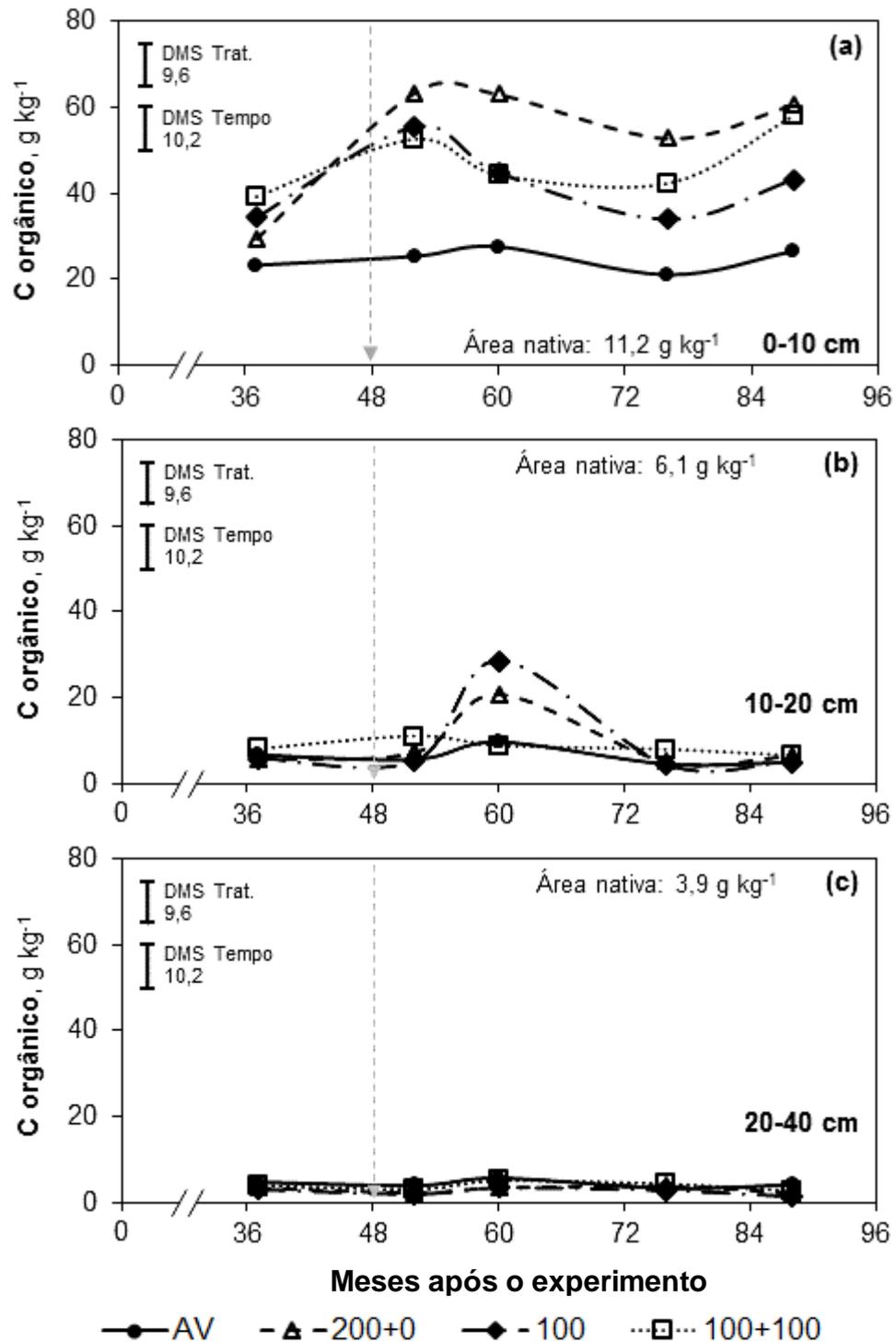
### Apêndice 1. Teores de micronutrientes em folhas de tangerineiras em função dos tratamentos de adubação orgânica.

\*Tratamento A = AV; Tratamento D = 100C+100B; Tratamento B = 200C. O Tratamento C não foi avaliado, visto que os resultados apresentados por Balerini (2016) não demonstraram diferenças significativas entre os tratamentos B e C. As linhas tracejadas correspondem aos valores interpretados como insuficientes. Fonte: Balerini (2016), coleta 2015.

### Apêndice 2. Quantidade de composto orgânico e de biofertilizante líquido aplicada, de equivalente em CaCO<sub>3</sub>, de carbono orgânico e de nutrientes aportados ao solo dos tratamentos durante o período de 2008 a 2011.

Componente	100	200+0	100+100
Composto (Mg ha <sup>-1</sup> )	135,3	135,3	67,6
Biofertilizante líquido (Mg ha <sup>-1</sup> )	-	-	14,3
CaCO <sub>3</sub> equivalente (Mg ha <sup>-1</sup> )	33,8	33,8	17,3
C orgânico (Mg ha <sup>-1</sup> )	24,3	24,3	17,9
N (Mg ha <sup>-1</sup> )	2,0	2,0	1,3
P (kg ha <sup>-1</sup> )	352	352	308
K (kg ha <sup>-1</sup> )	893	893	571
Ca (Mg ha <sup>-1</sup> )	10,5	10,5	5,9
Mg (kg ha <sup>-1</sup> )	731	731	424
Cu (kg ha <sup>-1</sup> )	6,9	6,9	5,6
Zn (kg ha <sup>-1</sup> )	8,4	8,4	8,7
Fe (Mg ha <sup>-1</sup> )	1,3	1,3	0,9
Mn (kg ha <sup>-1</sup> )	88,0	88,0	47,8
B (kg ha <sup>-1</sup> )	2,3	2,3	1,4

Fonte: Balerini (2016).



**Apêndice 3.** Teor de C orgânico do solo (método Walkley-Black) nas camadas 0-10 cm (a), 10-20 cm (b) e 20-40 cm (c), no período de 37 a 88 meses após o início do experimento com diferentes manejos da adubação orgânica do solo em pomar de tangerineiras.

\*A linha tracejada vertical indica o momento da última aplicação dos adubos. Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ): barra do DMS compara os tratamentos e as épocas de amostragem. Tratamento 100 não foi avaliado. Fonte: Balerini (2016).