



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

***Métodos de Determinação de Magnésio e Manganês no Sistema Solo-Água-Planta
para a Previsão de Toxicidade de Mn num Solo Ácido***

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Química Analítica

-Aplicação a Processos Bioquímicos e Biotecnológicos-

Dora Maria Fonseca Martins Ginja Teixeira

Setembro de 1997

Este trabalho é inteiramente dedicado ao meu filho, Pedro Jorge, por todos os momentos de atenção de que o privei durante a sua realização.

RESUMO

Foram testadas várias soluções aquosas extractantes (CaCl_2 , KCl , H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, H_2O com e sem adição de ácido e DTPA) com variação da concentração ou pH e do tempo de agitação, na determinação de magnésio e manganês num solo ácido com toxicidade de manganês com o objectivo de tentar encontrar um método de extracção, que permitisse prever a quantidade dos dois nutrientes absorvida por uma variedade de trigo (*Triticum aestivum* var. Almansor) para, posteriormente, ser utilizado na previsão do aparecimento de toxicidade de manganês. Para tal, compararam-se os valores de concentração de magnésio e manganês, obtidos com cada condição de extracção, com os valores das mesmas concentrações na planta crescida no mesmo solo. Os valores obtidos, para os coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares correspondentes, não foram muito elevados o que prova, mais uma vez, a dificuldade de aferição de métodos de determinação de nutrientes no solo, que permitam prever as quantidades absorvidas pela planta.

Através de um ensaio em vasos, utilizando o mesmo solo e a mesma variedade de planta, verificou-se qual a variação das quantidades de magnésio, manganês e da sua razão na solução do solo ao longo do tempo, com e sem planta. Além disso, testou-se o efeito provocado na quantidade de matéria seca de planta obtida e nas concentrações dos dois nutrientes e da sua razão na solução do solo e na planta, devido à aplicação de carbonato de cálcio e deste adicionado de sulfato de magnésio.

As concentrações de magnésio e manganês nos extractos de solo e nas amostras de planta, e de magnésio na solução do solo foram determinadas utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atómica com chama. Para o manganês na

solução do solo, em grande parte das amostras, utilizou-se a técnica de absorção atômica com câmara de grafite.

Compararam-se também, os valores das concentrações de magnésio e manganês e da sua razão na solução do solo sem tratamento, com os valores correspondentes na planta. Os coeficientes de determinação (r^2) das regressões lineares para estas relações foram muito elevados. Estes resultados parecem indicar que a solução do solo é um meio mais promissor, na determinação das quantidades destes nutrientes e da sua razão, para previsão de toxicidade de manganês, do que a extracção do próprio solo com soluções extractantes.

ABSTRACT

Several extractants solutions (CaCl₂, KCl, H₃PO₄, NH₄CH₃COO, H₂O com e sem adição de ácido e DTPA), with variation of its concentration, pH and agitation time, were tested in the determination of magnesium and manganese to predict the development of manganese toxicity for wheat (*Triticum aestivum* var almansor) in an acid soil. The results of each extractant were compared with those in the plant growth in the same soil. The values of the coefficients of determination (r^2) of those relationships were not very good, wich proves oncemore the dificulty and the litle sucess obtained, until now, in relating soil analyses to nutrient plant uptake.

The time variation of the manganese and magnesuim concentrations and Mg/Mn ratio in the soil solution were tested, with or without plant, in a pot experiment with the same soil and plant. The effect of calcium carbonate and calcium carbonate with magnesium sulfate addition to the soil in plant dry matter yield, soil solution and plant tissues magnesium and manganese concentrations and its ratio was also studied in the same pot experiment.

Manganese and magnesium concentrations in soil extracts and plant tissues and magnesium concentration in soil solution were determined by flame atomic absorption spectrometry. Soil solution manganese, in most samples, was determined by electrothermal atomic absorption spectrometry.

Soil solution magnesium, manganese and Mg/Mn ratio were compared with correspondent values in plant tissues. The r^2 values obtained for those relationships were very high, which probably means that soil solution can be a more promissor way in predicting nutrient uptake by plant and manganese toxicity.

PALAVRAS-CHAVE

Toxicidade de manganês,

Manganês,

Magnésio,

Razão Mg/Mn,

Extracção do solo,

Solução do solo,

Trigo (*Triticum aestivum*),

EAA chama,

EAA câmara de grafite.

KEYWORDS

Manganese toxicity,

Manganese,

Magnesium.

Mg/Mn ratio,

Soil extraction,

Soil solution,

Wheat (*Triticum aestivum*),

Flame AAS,

Electrothermal AAS.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Doutor Mário José Gouveia Pinto Rodrigues de Carvalho, do Departamento de Fitotécnia da Universidade de Évora, pela orientação e pela disponibilidade constante para o esclarecimento das dúvidas que foram surgindo ao longo do trabalho.

- Ao Professor Doutor Júlio Manuel da Cruz Morais, Presidente do Conselho de Departamento de Química da Universidade de Évora, pelo apoio prestado na realização do trabalho.

- Ao Professor Doutor José Maria Santos Arteiro, responsável pelo laboratório de Águas do Departamento de Química da Universidade de Évora, pelas facilidades concedidas.

- À Professora Doutora Maria Paula Robalo, do Departamento de Química da Universidade de Évora, pela amizade e encorajamento transmitidos ao longo deste trabalho.

- Ao meu marido, por todo o apoio familiar indispensável à realização deste trabalho e pelas palavras carinhosas nos momentos mais críticos.

- À minha família, em especial aos meus pais e irmã, por terem estado sempre presentes nas horas mais difíceis.

- À minha colega e amiga, Ana Teresa Caldeira, pela amizade dedicada e por tudo o que partilhamos ao longo deste mestrado.

- Aos meus colegas de Mestrado e do Departamento de Química da Universidade de Évora, em especial ao Henrique Chaveiro, Paula Alvarenga, António

Candeias, Cristina Galacho e João Nabais, pelos incentivos que me apoiaram na realização deste trabalho.

- Aos funcionários do Laboratório de Águas do Departamento de Química da Universidade de Évora, pela ajuda e pelo agradável ambiente proporcionado, durante a realização da parte experimental deste trabalho.

SIMBOLOGIA

A- absorvância

A, B, k, k_1 , k_2 e k_3 - constantes

ATP- adenosina trifosfato

C- concentração de analito

DTPA- ácido dietilenotriaminopentacético

EAA- espectrofotometria de absorção atômica

EAAC- espectrofotometria de absorção atômica com chama

EDTA- ácido etilenodiaminotetracético

g- aceleração da gravidade

I- intensidade de radiação transmitida

I_0 - intensidade de radiação incidente

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada

P- nível de significância do teste estatístico

p. a. - reagente pró-análise

Pg- solo litólico derivado do granito

r^2 - coeficiente de determinação

Rp- razão das concentrações de Mg(II) e Mn(II) na solução do solo

Rs- razão das concentrações de Mg^{2+} e Mn^{2+} na planta

S_1 , S_2 e S_3 - valores de concentração das soluções padrão

var. - variedade

ÍNDICE GERAL

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
PALAVRAS CHAVE / KEYWORDS	iv
AGRADECIMENTOS	v
SIMBOLOGIA	vii
ÍNDICE GERAL	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO	4
2.1. <i>Toxicidade de manganês em solos ácidos</i>	4
2.2. <i>Importância do íon Mg^{2+} e da razão Mg^{2+}/Mn^{2+} na toxicidade de manganês</i>	10
2.3. <i>Métodos de recolha e preparação das amostras para a determinação de magnésio e manganês no sistema solo-água-planta.</i>	14
2.3.1. <i>No solo disponíveis à planta</i>	15
2.3.2. <i>Na solução nutritiva do solo</i>	23
2.3.3. <i>Na planta</i>	26
2.4. <i>Breves noções das técnicas e instrumentação utilizadas na determinação de magnésio e manganês no sistema solo-água-planta</i>	28
2.4.1. <i>Espectrofotometria de absorção atômica com chama</i>	28
2.4.2. <i>Espectrofotometria de absorção atômica com câmara de grafite</i>	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. <i>Análise do solo</i>	40

3.1.1. Características gerais	40
3.1.2. Extracção do solo da quantidade de magnésio e manganês disponíveis à planta	42
3.1.3. Determinação das concentrações em magnésio e manganês nos extractos de solo	44
3.2. Ensaio em vasos	47
3.2.1. Descrição do ensaio em vasos realizado	47
3.2.2. Análise da solução nutritiva do solo	50
3.2.2.1. Obtenção da solução do solo	50
3.2.2.2. Determinação das concentrações em magnésio e manganês na solução do solo	51
3.2.3. Análise da planta	53
3.2.3.1. Digestão das amostras de planta	53
3.2.3.2. Determinação das concentrações em magnésio e manganês nas amostras de planta	55
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	57
4.1. Análise do solo	57
4.1.1. Concentração em Mg^{2+} extractável no solo	57
4.1.2. Concentração em Mn^{2+} extractável no solo	65
4.1.3. Razão Mg^{2+}/Mn^{2+} no solo	73
4.2. Ensaio em vasos	76
4.2.1. Análise da solução nutritiva do solo	76
4.2.1.1. Concentração em magnésio na solução nutritiva do solo	76
4.2.1.2. Concentração em manganês na solução nutritiva do solo	80

<i>4.2.1.3. Razão Mg(II)/Mn(II) na solução nutritiva do solo</i>	84
4.2.2. Análise da planta	87
<i>4.2.2.1. Concentração em magnésio planta</i>	87
<i>4.2.2.2. Concentração em manganês na planta</i>	89
<i>4.2.2.3. Razão Mg²⁺/Mn²⁺ na planta</i>	91
<i>4.2.2.4. Quantidade de matéria seca obtida</i>	93
4.3. Comparação dos resultados obtidos para as concentrações de magnésio e manganês no solo e solução do solo, com os obtidos na planta	95
<i>4.3.1. Comparação dos valores obtidos no solo com os obtidos na planta</i>	95
<i>4.3.2. Comparação dos valores obtidos na solução do solo com os obtidos na planta</i>	100
5. CONCLUSÕES	102
6. BIBLIOGRAFIA	105
7. ANEXO	111

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A toxicidade de manganês tem sido reconhecida como um factor limitante para o crescimento das plantas em solos ácidos e pouco drenados (Le Bot *et al*, 1990). É, talvez, depois da toxicidade de alumínio, o segundo factor mais importante para as baixas produções obtidas neste tipo de solos (Foy, 1984).

A cultura do trigo (*Triticum aestivum*) é ainda uma das mais importantes no Alentejo. No entanto, os rendimentos na produção não são os melhores, cerca de uma tonelada contra sete por hectare noutros países da Europa (Goss e Carvalho, 1988). A principal causa deste baixo rendimento, em solos litólicos derivados de granito (Pg), é precisamente a toxicidade de manganês (Carvalho, 1987).

Uma das formas de diminuir o efeito da toxicidade de manganês nas plantas será a aplicação de carbonato de cálcio ao solo, aumentando o pH e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de Mn^{2+} assimilado por estas. Outra forma será a aplicação de magnésio ao solo pois, o aumento da quantidade deste ião nos tecidos da planta parece aumentar a tolerância à toxicidade de manganês. Além disso, a razão das concentrações Mg^{2+}/Mn^{2+} na planta parece ser um melhor indicador do aparecimento de toxicidade, do que a própria concentração de manganês (Le Bot *et al*, 1990). Estes autores identificaram mesmo, qual a razão dos dois iões nos tecidos de uma variedade de trigo, acima da qual deixa de existir toxicidade.

No entanto, o grande problema continua a ser a eleição de um método de determinação de magnésio e manganês, no solo e/ou solução do solo, que possa prever a persistência, ou não, de toxicidade após a aplicação dos referidos tratamentos ao solo.

O estudo que a seguir se descreve é uma tentativa de aferição de métodos de determinação de magnésio e manganês no solo e/ou solução do solo que possam prever o aparecimento de sintomas de toxicidade na planta. Para tal, utilizou-se um solo (Pg), onde já tinha sido detectada a toxicidade de manganês

Na determinação da quantidade de magnésio e manganês no solo foram utilizados vários extractantes químicos, com variação da concentração ou pH e do tempo de agitação. A determinação das concentrações dos dois iões nos extractos foi feita utilizando a técnica de absorção atómica com chama.

Utilizando o mesmo solo montou-se depois, um ensaio em vasos com uma variedade de trigo (*Triticum aestivum* variedade almansor) sensível à toxicidade de manganês.

O referido ensaio teve três objectivos principais: verificar qual a variação da quantidade dos dois iões e da razão entre eles, na solução do solo com e sem planta, ao longo do tempo; determinar as quantidades de magnésio e manganês na planta crescida em solo sem tratamento, para posteriormente as relacionar com as quantidades obtidas, para as várias condições de extracção do solo e assim, tentar eleger uma delas; verificar qual o efeito produzido na quantidade de matéria seca obtida e na concentração dos dois iões e da sua razão, na solução do solo e na planta, devido à aplicação dos referidos tratamentos ao solo.

A determinação das concentrações dos dois iões nas amostras de planta foi feita utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atómica com chama. Esta técnica foi também utilizada para se determinar a quantidade de magnésio na solução do solo. No caso do manganês na solução do solo, devido à quantidade deste nutriente

nesta solução ser muito pequena e abaixo dos limites de detecção na chama, utilizou-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica com câmara de grafite.

O trabalho está dividido em quatro partes principais: na primeira faz-se uma breve introdução teórica ao problema em estudo e aos métodos e técnicas analíticas utilizados na tentativa da sua resolução; a segunda corresponde à descrição dos materiais e métodos utilizados; na terceira parte faz-se a análise e discussão dos resultados e finalmente, na quarta tecem-se algumas conclusões.

ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1. Toxicidade de manganês em solos ácidos

A acidez do solo é, talvez, o maior factor limitante do crescimento de plantas em muitas partes do mundo (Foy, 1984).

A acidez ou alcalinidade de solo depende, em grande parte, do balanço entre as cargas negativas das micelas e as cargas positivas dos chamados catiões básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+).

As micelas são partículas sólidas carregadas negativamente, argilosas ou orgânicas, que existem na natureza. Estas superfícies sólidas existentes no solo têm, normalmente, carga negativa que, através de uma atracção electrostática, adsorvem à sua superfície catiões de forma a manter a electroneutralidade do solo. É assim criado um sistema, constituído por uma camada de partículas com carga negativa, neutralizada por outra camada de partículas com carga positiva, denominado dupla camada eléctrica. Os catiões adsorvidos podem ser substituídos, por outros existentes na solução do solo. Este processo de troca, costuma ser designado por troca catiónica, e o conjunto das partículas sólidas com os catiões adsorvidos designa-se complexo de troca do solo.

Um solo é alcalino quando é rico em catiões básicos. Estes catiões são assim chamados porque, sempre que estes existem em quantidade superior às micelas, e para manter a electroneutralidade, estão presentes grandes quantidades de iões OH^- que tornam o solo alcalino.

A acidez do solo pode ser devida a: os materiais geológicos que o originaram já serem ácidos e pobres em catiões alcalinos; ou a estes catiões terem sido removidos do solo, por lixiviação ou devido às colheitas. (Kamprath & Foy, 1972). A lixiviação aumenta a acidez do solo porque, durante este processo, são trocados catiões adsorvidos no solo, por iões H^+ . Estes iões são resultam da dissolução, em água, do CO_2 resultante da respiração, dos microrganismos e das raízes das plantas, e da decomposição aeróbica da matéria orgânica (Thompson e Troeh, 1978).

A toxicidade em solos ácidos não é originada um factor único mas sim, por uma complexidade de factores que podem afectar o crescimento de plantas diferentes, através de vias fisiológicas e bioquímicas diferentes, que são provavelmente controladas também por genes diferentes. Além disso, solos com pH semelhante podem causar problemas diferentes, a um determinado genótipo de planta (Foy *et al*, 1978).

As causas específicas do fraco crescimento das plantas em solos ácidos podem variar com o pH, tipo e quantidade de argilas existentes no solo, conteúdo e variedade de matéria orgânica e particularmente, com a espécie e genótipo de planta.

No entanto, uma das maiores causas para a obtenção de baixos rendimentos em solos ácidos é a toxicidade de manganês. Ocorre geralmente em solos com pH igual ou inferior a 5.5 que contenham suficiente manganês total (soma de todas as formas de manganês no solo). No entanto, também pode ocorrer em solos com pH superior, pouco drenados ou compactados (Foy, 1984).

O manganês existe nos solos em diversas formas e participa em inúmeras reacções deste, incluindo reacções redox, de troca iónica, adsorção específica e equilíbrios de solubilidade. A distribuição do manganês entre a solução do solo e as

fases sólidas depende grandemente do pH, das condições redox e das características de ligandos e superfícies. A forma predominante na solução do solo e nos sítios de troca, das superfícies sólidas do solo, é o manganês (II). Os outros estados de oxidação, Mn(III) e Mn(IV), existem predominantemente sob a forma de vários óxidos na fase sólida (Norvell, 1988).

A química do manganês e a sua solubilidade no solo são difíceis de entender pois, envolvem uma grande variedade de fases sólidas, e muitas reacções de oxidação-redução. Apesar disso, através de algumas relações termodinâmicas relativamente simples, é possível retirar algumas informações úteis de muitos aspectos da química do Mn.

Uma vez que a química do manganês, nos solos, envolve muitas reacções redox, em que há transferência de iões H^+ e electrões, utiliza-se muitas vezes a soma $pH + pe$, para definir o estado redox. É o caso da figura 1.1. em que se representa o diagrama de estabilidade pe - pH dos óxidos e carbonatos de Mn.

Entre os oito óxidos e hidróxidos de manganês considerados, apenas o óxido de Mn(IV), β - MnO_2 (*pyrolusite*), e o óxido de Mn (III), γ - $MnOOH$ (*manganite*), apresentam fases estáveis neste diagrama. A forma dominante no diagrama é o Mn^{2+} e é caracterizada por valores baixos de pH e pe . O $MnCO_3$ (*rodocrosite*) é a forma dominante para valores baixos a moderados de pe e para valores de pH pouco ácidos a alcalinos, na presença de quantidades razoáveis de CO_2 dissolvido.

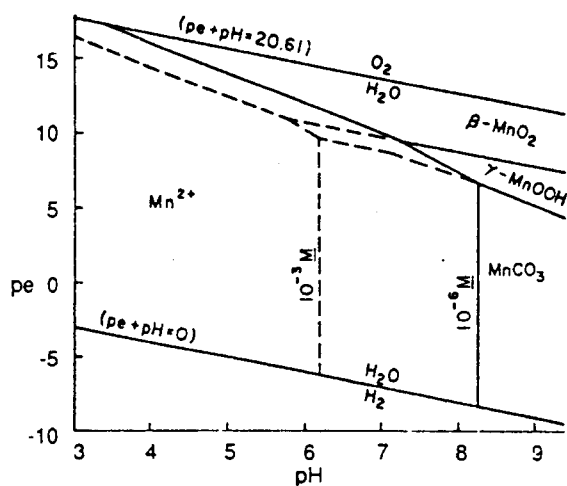


Figura 2.1. Diagrama de estabilidade dos óxidos e carbonatos de Mn para uma gama de pH entre 3 e 9, com 0.01 mol.L^{-1} de carbonato total dissolvido em equilíbrio com 5 KPa de CO_2 . Foram considerados os compostos $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnOOH}$, $\beta\text{-MnOOH}$, Mn_3O_4 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnO e MnCO_3 . O diagrama é limitado, em condições de oxidação, pela oxidação da água e em condições de redução pela sua redução (adaptado de Norvell, 1988). pe corresponde ao $-\log$ da actividade do electrão e o pH ao $-\log$ da actividade do ião H^+ .

A observação da figura 2.1. confirma alguns aspectos da química do manganês nos solos: os óxidos de Mn (III,IV) predominam, geralmente, em ambientes oxidantes, enquanto o Mn^{2+} existe em maior quantidade, para valores de pH baixos e quando existem condições de redução, ou seja, solos pouco drenados e compactados.

O estado de oxidação dominante na solução do solo é o Mn(II), pois este é o único que pode existir em grandes quantidades na gama de pH e pe correspondente àquela solução (Geering *et al*, 1969). Existe sob a forma de ião Mn^{2+} e sob a forma de complexos, com vários ligandos orgânicos e inorgânicos. O Mn(III) e o Mn(IV) parecem ser demasiado reactivos para permanecerem muito tempo na solução do solo, devido a desprotonização do Mn(III), decomposição oxidativa dos ligandos associados a estes e à baixa solubilidade dos seus óxidos (Davies, 1969).

A quantidade de manganês existente na solução do solo em equilíbrio com o complexo de troca do solo é considerada a quantidade que está disponível para ser absorvida pelas raízes da planta. As raízes da planta absorvem os nutrientes da solução do solo e utilizam os cátions de troca como reserva disponível para o seu crescimento. Quando necessário, estes cátions são obtidos por troca com o ião H^+ , que é produzido pela respiração da raiz da planta (Tan, 1994).

O manganês é necessário à planta como activador enzimático e cofactor em processos como a fotossíntese, respiração, síntese de aminoácidos, biossíntese de lignina e produção hormonal (Burnell, 1988; McCay-Buis *et al*, 1995).

Como já foi referido, em solos com pH baixo e pouco arejados (condições de redução) existe uma elevada quantidade de Mn^{2+} disponível à planta. A actividade dos microrganismos do solo que podem oxidar o ião solúvel e tóxico ao tetravalente e não tóxico, também podem aumentar a quantidade de Mn disponível à planta (Bromfield, 1979).

Uma vez que o manganês é um micronutriente, ou seja, é necessário à planta, mas em pequenas quantidades, a sua absorção em quantidades elevadas pode provocar toxicidade.

O excesso de manganês parece afectar mais a parte superior da planta do que a sua raiz. Os sintomas que provocam incluem clorólise marginal e necrose foliar, clorólise de folhas novas e enrugamento foliar. Em casos muito graves de toxicidade de manganês, as raízes também se tornam castanhas, depois da parte superior da planta ter sido severamente afectada (Foy, 1983).

Existem espécies e génotipos de plantas particularmente tolerantes à toxicidade de manganês. Entre outros, Foy *et al* (1981) referiram a existência de génotipos de

algodão significativamente diferentes na tolerância ao excesso de manganês; Brown e Devine (1980) chegaram à conclusão que a diferente tolerância de rebentos de soja ao manganês era controlada por vários genes; Mgema e Clark (1993) referiram que a quantidade de matéria seca pode ser um bom parâmetro para determinar a tolerância de sorgo ao manganês; posteriormente, os mesmos autores (Mgema e Clark, 1995) identificaram vários genótipos de sorgo particularmente tolerantes.

Esta tolerância e, por isso, a expressão dos sintomas, dependem de factores genéticos, ambientais e de desenvolvimento (Horst, 1988; Wissemeier & Horst, 1992; Rufty *et al*, 1979). Têm sido associados ao poder oxidante das raízes (ou de microrganismos a elas associados), à velocidade de absorção e translocação das raízes, retenção do Mn em zonas da planta não metabólicas, grande tolerância interna ao manganês e à influência de outros iões (Foy *et al*, 1978).

É precisamente a influência de outros iões, em especial do Mg^{2+} , na diminuição da absorção e, conseqüentemente, da toxicidade de manganês, que se discute na secção seguinte.

2.2. Importância do íon magnésio e da razão Mg^{2+}/Mn^{2+} na toxicidade de manganês

Ao longo dos anos têm surgido várias referências da influência de outros íões na diminuição da absorção e, portanto, dos sintomas de toxicidade de manganês.

Löhnis (1960) realizou um estudo, utilizando várias espécies de plantas, com o objectivo de determinar a influência do cálcio e magnésio na absorção de manganês. Os resultados obtidos foram muito variados, de planta para planta. No entanto, para as culturas de cereais verificou que a adição de Mg^{2+} diminuía substancialmente a absorção daquele micronutriente pela planta.

Maas *et al* (1969) chegaram à conclusão que o íon Mg^{2+} tinha um efeito depressivo muito significativo, na absorção de manganês por plantas de cevada (*Hordeum vulgare* L., var. Trebi). Além disso, apesar de o íon Ca^{2+} , por si só, não exercer influência naquela absorção, a adição conjunta dos dois íões produzia uma diminuição ainda mais acentuada.

Williams e Vlamis (1957) referiram a diminuição da necrose foliar provocada pelo manganês com o aumento da quantidade de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ fornecida à planta. Estes catiões diminuía a absorção de manganês por plantas de cevada (*Hordeum vulgare* L.). Além disso, o silício parecia prevenir a acumulação de manganês em concentrações tóxicas localizadas prevenindo, assim, também a necrose foliar.

Horst e Marschner (1978) estudaram o efeito do silício na toxicidade de manganês utilizando plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris* L. var. "Red Kidney"). Estes autores verificaram que, com a adição de silício à solução de cultura, os

sintomas de toxicidade manifestavam-se para valores de concentração em manganês mais elevadas. Este aumento na tolerância ao manganês não era devido a um efeito depressivo do silício na absorção e translocação do manganês, mas sim num aumento da tolerância ao micronutriente dos tecidos da planta.

Entre os iões que diminuem a absorção de manganês pelas plantas, o Mg^{2+} parece ter um papel de destaque.

Simon *et al* (1986) associaram o aparecimento de sintomas de toxicidade de manganês à deficiência de Mg^{2+} , num ensaio de campo realizado com melão (*Cucumis melo* var. *reticulatus* Ser.) e melancia [*Citrullus lanatus* (Thunb.) Matsum e Nakai]. Utilizando as mesmas plantas, Elamin e Wilcox (1986 a e b) concluíram que o aumento da concentração de Mg(II) em solução de cultura diminuía a absorção de manganês pelas raízes da planta.

Carvalho (1987) identificou o Mg^{2+} como provável inibidor da absorção de manganês e do aparecimento de toxicidade de manganês, na cultura do trigo (*Triticum aestivum* L.). Goss e Carvalho (1988) sugeriram que a maior causa de baixas produções de trigo em solos ácidos do Alentejo era a toxicidade de manganês, provocada pela elevada solubilidade daquele elemento a pH baixo e por desequilíbrios entre a disponibilidade de magnésio e manganês no solo. Estes autores sugeriram a aplicação de calcário dolomítico ao solo para prevenir a toxicidade de manganês.

Le Bot *et al* (1990) realizaram um estudo em solo e solução de cultura utilizando plantas de tomate (*Lycopersicon esculentum* L. var. Ailsa craig) e de trigo (*Triticum aestivum* L. cv Mara) do que concluíram que o aumento da quantidade de Mg (II) na solução diminuía a absorção de manganês pelas plantas e as altas concentrações de Mg^{2+} nos rebentos retardavam o aparecimento de toxicidade, mesmo

para elevadas concentrações de Mn^{2+} no rebento. Estes autores sugeriram, então, que a razão da concentração Mg^{2+}/Mn^{2+} nos tecidos da planta seria um melhor indicador da toxicidade de manganês do que a concentração do próprio elemento. Além disso, o crescimento do trigo no solo poderia ser explicado pela relação

$$Y = A + B \exp(-kX) \quad (2.1)$$

onde A, B e k eram constantes, Y o crescimento relativo da planta (em $g \cdot g^{-1}$) e X a razão da concentração Mg^{2+}/Mn^{2+} nos tecidos (em $\mu g \cdot g^{-1}$). A partir da equação 1.1., determinaram que o crescimento era significativamente reduzido quando a razão Mg^{2+}/Mn^{2+} , nos tecidos da planta, diminuía para valores inferiores a 20:1.

Goss *et al* (1992) obtiveram uma relação entre a razão Mg^{2+}/Mn^{2+} na planta com a correspondente na solução do solo

$$\ln R_p = 1.45 + \ln R_s \quad (2.2)$$

onde R_p e R_s eram, respectivamente, a razão da concentração dos dois iões na solução do solo (em $\mu g \cdot mL^{-1}$) e na planta (em $\mu g \cdot g^{-1}$). O problema seria determinar a razão na planta (R_p) para cada cultura que não limitasse o crescimento e, a partir desta, o tratamento a efectuar ao solo de modo a obter a razão adequada na solução do solo (R_s).

Goss e Carvalho (1992) relacionaram o crescimento do trigo (Y) com a razão na planta (R_p) pela equação empírica

$$Y = 0.95 - 0.95 \exp(-0.139 R_p) \quad (2.3)$$

e em solução de cultura

$$\ln R_p = 0.42 + 0.48 \ln R_s \quad (2.4)$$

onde R_p correspondia à razão na planta e R_s à razão na solução de nutrientes. Além disso, sugeriram a expressão

$$\ln [\text{Mg}] = 2.89 + 0.54 \ln [\text{Mn}] \quad (2.5)$$

para relacionar a concentração em Mg(II), na solução de cultura, que originasse um crescimento óptimo para uma determinada concentração de Mn(II) na mesma solução.

Davies (1996) também referiu que o desenvolvimento de toxicidade de manganês estava significativamente correlacionado com a razão de concentrações $\text{Mg}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ foliar, em plantas de amendoim (*Arachis hypogaea* L.), apesar de as correlações obtidas com o próprio manganês terem sido mais elevadas para esta planta.

Em resumo, a razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ na planta parece ser um bom indicador para a previsão de toxicidade de manganês. No entanto, existe um longo caminho a percorrer, quer na determinação de razões críticas para cada tipo de planta, quer na aferição de métodos de determinação, no solo e na solução do solo, que possam, eventualmente, prever os tratamentos a aplicar para a obtenção das referidas razões.

2.3. Métodos de recolha e preparação das amostras para a determinação de magnésio e manganês no sistema solo-água-planta

Quando se pretende eleger um método analítico adequado para determinação de nutrientes no solo ou solução do solo, neste caso para a possível previsão de toxicidade de manganês na planta, o procedimento implica uma série de etapas bem definidas que têm, todas elas, grande importância na fiabilidade dos resultados obtidos. Essas etapas incluem: a recolha da amostra, preparação desta para análise, escolha dos métodos analíticos a testar e das técnicas instrumentais a utilizar, obtenção dos resultados, tratamento estatístico destes e sua análise e discussão.

Neste trabalho foram utilizados três tipos de amostras: solo, solução do solo e planta. A recolha, preparação e escolha do método ou métodos de determinação é referida em separado para cada tipo de amostra. As técnicas instrumentais de análise utilizadas foram, para todas as amostras, baseadas no método de espectrofotometria de absorção atômica com variação, apenas, do suporte de amostra utilizado, que foi para uns casos a chama e para outros a câmara de grafite. A última secção do enquadramento teórico é dedicada a uma breve exposição sobre as técnicas instrumentais de análise utilizadas.

2.3.1. No solo disponíveis à planta

A quantidade total de um determinado elemento existente no solo, inclui a quantidade existente em solução (solúvel em água), a quantidade adsorvida no complexo de troca do solo e a existente sob a forma de variados compostos, constituintes do solo. A determinação desta quantidade total implica a destruição completa de toda a matéria cristalina e orgânica do solo (Heald, 1965). Esta destruição pode ser realizada utilizando um método de fusão alcalina com carbonato, hidróxido ou borato de sódio, ou através de uma digestão ácida, que pode incluir os ácidos fluorídrico, perclórico, nítrico e sulfúrico, dependendo dos elementos que se pretende analisar (Allen, 1989).

No entanto, quando se pretende determinar a quantidade disponível à planta a quantidade total é, geralmente, uma referência pobre, pois grande parte dos elementos no solo não estão disponíveis à planta.

O magnésio é um macronutriente para as plantas com funções distintas, pois é um componente estrutural dos pigmentos da clorofila e, além disso, existe no citoplasma onde funciona como activador de vários sistemas enzimáticos e está envolvido em várias reacções dependentes de ATP. Existe no solo sob a forma de vários minerais, 51 a 70% do qual em argilas, 22 a 42% em limo e 0.1 a 11% em areia (Thompson e Troeh, 1978). Os minerais mais comuns são a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), silicatos, fosfatos, sulfuretos e molibdatos de magnésio (Tan, 1994). É libertado facilmente das fracções de argila e limo e até o magnésio constituinte de estruturas cristalinas pode estar, em parte, disponível à planta. O magnésio de troca é, no

entanto, a maior fonte do elemento para a planta. Este inclui a quantidade presente na solução do solo em equilíbrio com o existente no complexo de troca. A percentagem do ião Mg^{2+} , em relação aos outros nutrientes, existente nos sítios de troca é muito maior do que a existente na solução do solo, devido à sua adsorção preferencial na dupla camada eléctrica.

O manganês existe nos solos em quantidades que podem variar entre os 20 e 3000 $mg.Kg^{-1}$ sob a forma de compostos de Mn(II) e óxidos de Mn(III e IV). A distribuição e a quantidade dos diferentes compostos no solo é, em grande parte, determinada pela natureza dos materiais precursores do solo, pelos processos de formação deste, por ciclos biológicos e por flutuações sazonais dos níveis dos lençóis de água e dos gradientes redox. O manganês constituinte do solo não está uniformemente distribuído em todas as profundidades nem nos agregados de diferente tamanho de um mesmo horizonte. Acumula-se, geralmente, à superfície, como resultado de ciclos biológicos e de fertilizações, e em nódulos e camadas superficiais das fracções de limo e areia (Reisenauer, 1988).

O manganês libertado pelo desgaste de rochas entra no ciclo do elemento no solo. É rapidamente convertido em um ou mais compostos complexos ou óxidos insolúveis, ou então, é precipitado ou adsorvido como Mn(II) com outro constituinte do solo. Uma pequena e muito variável fracção fica sob a forma de Mn^{2+} na solução do solo. É a reacção e interacção de todos estes compostos que determinam a disponibilidade do manganês no solo.

As fracções que parecem contribuir directamente para a disponibilidade no solo são: o manganês existente na solução do solo, o que pode ser obtido por troca com

iões contidos em soluções de sais neutros, o especificamente adsorvido, os óxidos de manganês e o que pode ser precipitado com fosfatos e sob a forma de Mn-Ca-CO_3 .

Os factores que podem controlar a disponibilidade da manganês são a reacção do solo, os níveis dos óxidos de manganês facilmente redutíveis e a capacidade do sistema para tamponizar o pH e os níveis de manganês na rizosfera do solo.

O pH é um dos factores mais importantes pois influencia as velocidades das reacções biológicas e químicas, alterando assim a solubilidade, adsorção, desadsorção e oxidação do Mn(II) e a redução dos óxidos de manganês nos solos.

Ao longo dos anos têm sido desenvolvidos vários métodos para determinar a quantidade de catiões do solo disponíveis à planta. Os mais utilizados são os que empregam soluções aquosas de extractantes químicos, mas também têm sido empregados bioensaios microbiológicos, resinas de troca catiónica e radioisótopos entre outros (Reisenauer, 1988).

A quantidade de manganês disponível à planta é controlada pelas características do solo e da planta individualmente e pelos efeitos combinados do solo, da planta e das interacções das raízes da planta com o solo que a rodeia. Além disso, os problemas analíticos associados à determinação do manganês nos solos e todos os factores ambientais e do próprio solo, que influenciam a absorção do elemento pela planta tornam a determinação da quantidade de manganês disponível à planta muito complicada.

Muitos autores têm tentado, com pouco sucesso, relacionar análises de solo com a absorção de manganês por várias espécies de plantas, utilizando ensaios quer em vaso, quer de campo. Na maior parte dos casos, os coeficientes de correlação das

equações de regressão prevêm menos de 80% da variância da quantidade na planta (Reinsenauer, 1988).

Apesar de tudo, a utilização de extractantes químicos parece ser a prática que tem proporcionado melhores resultados na determinação de quantidades de nutrientes disponíveis à planta (Ure, 1996).

As análises efectuadas ao solo para determinação dos níveis de nutrientes disponíveis envolvem, como já foi referido: recolha das amostras de solo, preparação e armazenamento, selecção do extractante e extracção, determinação da quantidade do nutriente em estudo no extracto e análise dos resultados.

A amostragem do solo é talvez a menos bem definida de todas as etapas da análise do solo. A sua importância, muitas vezes ignorada, é fundamental, pois a variação das propriedades do solo pode ser muito grande para pequenas distâncias no campo.

A recolha da amostra deve ser feita de modo a que, esta seja o mais representativa possível do solo em estudo. Por exemplo, para uma área de 1-2 hectares devem ser recolhidas 20-25 unidades de amostragem (Terminologia de amostragem para análises espectroquímicas da IUPAC *in* Ure, 1996). A recolha deve ser feita, em intervalos regulares, ao longo de uma trilha traçada em ziguezague ou subdividindo a área a amostrar em 20-25 subáreas iguais, retirando de cada uma delas uma amostra. Depois da recolha, as “subamostras” devem ser bem misturadas num recipiente de polietileno. A amostra total deve ser constituída por cerca de 1-2 Kg de solo húmido à capacidade de campo. A profundidade a que se deve fazer a recolha depende do propósito da amostra mas, para determinação de nutrientes é usual

utilizar-se a profundidade de cerca de 25 cm para solos cultiváveis e cerca de 10 cm para solo de pastagem.

A amostra recolhida tem depois que ser subdividida, para se poder proceder às análises. Na maioria dos laboratórios de química agrícola, antes desta subdivisão, procede-se à secagem do solo ao ar. Este tipo de procedimento pode afectar, de uma forma significativa, a quantidade de nutrientes disponíveis e provocar transformações microbiológicas, processos de oxidação-redução, e erros devido à diminuição de componentes ou produtos voláteis. No entanto, é muito mais difícil homogeneizar solo húmido do que seco e uma amostra de solo húmido para ser representativa não pode ter uma massa inferior a 100 g, o que é um inconveniente do ponto de vista da extracção e da análise. Devido a isto, a secagem parece ser o procedimento mais prático e, por isso, o adaptado em análises de rotina que utilizam extracções ao solo (Ure, 1996).

As condições de humidade do solo, quando da recolha da amostra, também parecem afectar a análise. Shuman (1980) determinou o efeito do nível de humidade do solo quando a amostra é recolhida e o da temperatura de secagem na extracção de micronutrientes. Quando o solo era incubado a baixos níveis de humidade, a secagem ao ar diminuía a extracção, e quando a incubação era feita a altos níveis de humidade, a mesma secagem provocava um aumento da extracção de Fe, Cu e Mn.

Ross *et al* (1994) concluíram que a secagem do solo a temperatura elevada (55°C) aumentava significativamente a extracção de P, Mn, B e Fe utilizando acetato de amónio pH 4.8. Assim, sugeriram que, para evitar tais alterações, as amostras de solo deveriam ser armazenadas a baixa temperatura (4°C), podendo permanecer assim

durante mais de dez semanas sem provocar alterações significativas nos resultados das análises ao solo.

O armazenamento do solo até se proceder à análise é também um factor importante. Depois de crivado a 2mm o solo deve ser armazenado em recipientes de preferência de vidro, pois os de polietileno podem provocar diminuições na quantidade de mercúrio.

Tome *et al* (1996) utilizaram vários solos para estudar o efeito dos pré-tratamentos ao solo na extracção de micronutrientes. O armazenamento, a temperatura de secagem e o tipo de solo influenciavam a extracção. Em geral, o aumento da temperatura de secagem aumentava os níveis de micronutrientes extraídos apesar do inverso também se verificar. O efeito do armazenamento era muito variável e dependia do conteúdo de humidade da amostra. Concluíram, assim, que os resultados da análise só poderiam ser credíveis e comparados se as amostras de solo fossem sujeitas aos mesmos pré-tratamentos.

A escolha do extractante é um passo importante, apesar de nas análises de rotina parecerem querer-se consolidar extractantes de multi-elementos, muitos dos quais originalmente propostos com outros objectivos. A quantidade de um dado nutriente, extraída por cada solução extractante, depende do tipo, constituição e pH do solo e das condições em que é efectuada a extracção. Além disso, um bom extractante para um determinado nutriente pode não o ser para outro.

No caso do magnésio, as soluções extractantes podem ser as mais variadas. No entanto, em geral, utiliza-se o acetato de amónio 1.0 mol.L^{-1} pH 7 ou o ácido fosfórico (Allen, 1994).

Os extractantes utilizados actualmente para o manganês podem ser classificados em cinco grupos: água e soluções diluídas de sais neutros; acetato de amónio molar pH 4 e 7, com ou sem adição de agente redutor; ácidos diluídos- H_3PO_4 0.1N, “duplo ácido” (HCl 0.1M e H_2SO_4 0.033M) e o reagente “Mehlich-3” (Cox, 1987); soluções de agentes complexantes- EDTA (Viro, 1955) e DTPA (Lindsay e Norvell, 1978); e análise de manganês total por fusão.

No trabalho que aqui se descreve foram utilizados vários extractantes químicos, com o objectivo de tentar eleger um deles para a determinação da quantidade de magnésio e manganês disponíveis a uma determinada planta. Os extractantes utilizados foram: acetato de amónio, cloreto de potássio, cloreto de cálcio, água e água acidulada, ácido fosfórico e solução de DTPA. Além disso, para cada extractante testaram-se várias concentrações ou pH e vários tempos de agitação.

A determinação da quantidade extractável foi efectuada adicionando uma solução extractante a uma determinada quantidade de solo. A suspensão obtida foi colocada em agitação por um período de tempo, filtrada e determinada a quantidade do nutriente no extracto.

A escolha da técnica analítica a utilizar na determinação é outro passo crucial para a obtenção de resultados aceitáveis. No caso da determinação de nutrientes disponíveis à planta, e com o objectivo da previsão de toxicidade ou deficiência, utiliza-se actualmente, na maioria dos casos, espectrofotometria de absorção atómica com chama ou espectrofotometria de emissão atómica com plasma acoplado (Ure, 1996). Ambas são apropriadas, pois os seus limites de detecção são bastante inferiores aos teores de magnésio e manganês existentes nos extractos de solo (respectivamente, 40-5000 mg.Kg^{-1} e 5-500 mg.Kg^{-1} para o magnésio e para o manganês (Allen, 1989)).

A segunda tem a grande vantagem de permitir a análise simultânea de vários elementos no mesmo extracto. No entanto, os custos monetários que implica fizeram da espectrofotometria de absorção atómica com chama a técnica eleita para a realização do estudo aqui descrito.

2.3.2. Na solução nutritiva do solo

A solução do solo é a fase líquida do solo à capacidade de campo e representa o meio onde as reacções químicas do solo se processam (Adams, 1974).

O primeiro problema que se coloca, quando se pretende determinar a quantidade de um determinado elemento na solução do solo, é a obtenção desta de uma forma inalterada.

Existem vários métodos para obter a solução do solo em laboratório: técnicas de deslocamento em coluna, extracção por pressão de membrana, centrifugação e extracção por saturação. Existem ainda outros métodos referidos como métodos de obtenção da solução do solo, mas que não obtêm a solução do solo inalterada. Estes métodos incluem a extracção com água e uma enorme variedade de técnicas de extracção, com outros meios, e de complexação (Wolt, 1994).

A composição da solução obtida é afectada pelo nível de humidade no solo, pré-tratamento da amostra e duração da extracção.

As técnicas de deslocamento em coluna são, essencialmente, três: deslocamento tradicional em coluna, deslocamento em vácuo e deslocamento por seringa de pressão.

No primeiro caso, o método tradicional de deslocamento, o solo húmido é colocado numa coluna de vidro onde é adicionada uma solução que “empurra” a solução do solo pela coluna abaixo sendo recolhida à saída num recipiente próprio, antes da solução que provocou o deslocamento. Na técnica de deslocamento por vácuo utiliza-se um extractor mecânico de vácuo, o que permite a utilização de

partículas de menor dimensão. O tempo de extracção, neste caso, é menor e a experiência do operador não é tão importante como no método tradicional de deslocamento. A técnica que utiliza a pressão de uma seringa para obtenção da solução do solo foi sugerida com o objectivo de obter a solução do solo imediatamente após a amostra ser recolhida no campo. Este método evita as alterações que surgem na composição da solução associadas ao armazenamento do solo.

A extracção por pressão de membrana é uma técnica que utiliza um dispositivo especial no qual uma coluna de solo húmido é suportada sobre uma membrana de cerâmica, celulose ou fibra de vidro, através da qual se procede à filtração sobre pressão.

A extracção por saturação consiste na extracção de solos depois de saturados e equilibrados com água. Esta técnica é especialmente adequada para amostras recolhidas em locais onde a solução do solo contém altas concentrações de sais solúveis.

As técnicas de centrifugação incluem a centrifugação a baixa ou alta pressão e a centrifugação com líquido imiscível. Estes tipos de técnicas de centrifugação são efectuadas em tubos de centrífuga especialmente desenhados para tal (figura 3.6.), constituídos por um recipiente onde se coloca o solo e outro onde se recolhe a solução, separados por uma placa perfurada onde é colocado um círculo de papel de filtro. As técnicas de centrifugação a alta ou baixa pressão diferem entre si na pressão a que é sujeito o solo durante a centrifugação. A centrifugação a baixas pressões diz respeito a pressões inferiores a 500 kPa. A última destas técnicas de centrifugação difere da centrifugação a alta pressão porque é adicionado ao solo húmido um líquido imiscível com a água.

A técnica utilizada neste trabalho para obter a solução do solo (Elkhatib *et al*, 1987) está incluída nas técnicas de centrifugação a alta pressão. As vantagens desta técnica são a sua credibilidade (testada em relação a outras técnicas usuais, pelos autores, no referido estudo), rapidez, isenção de contaminações e baixo custo. Na secção 3.2.2.1. são fornecidos os pormenores deste procedimento.

A solução do solo é, talvez, a fase que contém a quantidade de espécies metálicas mais variável e, potencialmente, mais disponível à planta. No entanto, as concentrações em que estas existem só são acessíveis se forem utilizadas as técnicas analíticas mais sensíveis, como a espectrofotometria de absorção atómica em câmara de grafite ou espectrometria de massa com plasma induzido acoplado (Ure, 1996).

Neste trabalho, na determinação das quantidades de Mg(II) e Mn(II) na solução do solo, utilizou-se a técnica de espectrofotometria de absorção atómica com método electrotérmico (câmara de grafite).

2.3.3. Na planta

A determinação de elementos na planta implica a dissolução da amostra por destruição da matéria orgânica e mineral. Existem, basicamente, dois tipos de técnicas para o fazer: a combustão total da matéria orgânica, seguida da dissolução dos constituintes minerais com ácido clorídrico; e a digestão por via húmida, na qual a matéria orgânica é completamente destruída por acção de reagentes ácidos muito oxidantes.

Têm sido apontadas vantagens e desvantagens aos dois tipos de técnicas. As vantagens das técnicas de combustão são a grande quantidade de amostra que pode ser digerida, a sua utilização para a determinação de elementos em baixas concentrações (o que tem sido objectivo de contradição por muitos autores que têm referido baixas recuperações neste tipo de elementos (Allen, 1989)) e a maior segurança em relação à digestão ácida. No entanto, muitos elementos parecem estar sujeitos a perdas importantes devido à volatilização durante a combustão da amostra. A temperatura, o tempo de aquecimento, a estrutura da amostra e o tipo de recipiente utilizado são factores a ter em conta para minimizar os erros associados a este processo.

A combustão da amostra deve ser feita numa mufla, inicialmente fria, que é depois aquecida até à temperatura desejada.

A digestão por via húmida, ou seja, a utilização de reagentes fortemente oxidantes, tem sido apontada como mais efectiva por muitos autores (Smith, 1979; Cresser e Parsons, 1979; Hunt, 1982), apesar de lhe terem sido também apontadas

desvantagens. A principal delas tem a ver com razões de segurança, uma vez que um dos ácidos mais utilizados é o ácido perclórico o qual origina percloratos altamente explosivos se aquecidos a seco, particularmente, na presença de matéria orgânica. A adição de ácido sulfúrico previne a secagem dos tubos de digestão e por isso a mistura mais utilizada é, talvez, a constituída pelos ácidos perclórico + sulfúrico + nítrico, apesar de ter a desvantagem de não poder ser utilizada para a determinação do azoto. Outras misturas têm sido propostas, como a ácido sulfúrico + peróxido de hidrogénio (Boud *et al*, 1960). Esta mistura inclui a adição de sulfato de lítio para aumentar a temperatura e de selénio como catalisador.

A digestão ácida é, geralmente, realizada, em tubos de *Kjendahl* que são introduzidos em digestores de bloco, em concavidades apropriadas. O bloco é aquecido e mantido à temperatura desejada, dentro de uma *hote* que extrai os vapores tóxicos.

Neste trabalho, as amostras de planta foram digeridas por via húmida, utilizando ácido nítrico (Zarcinas *et al*, 1987). Esta técnica, apesar de um pouco demorada, não tem associados os perigos atribuídos ao ácido perclórico. Além disso, o ácido perclórico não é aconselhável para a determinação de grandes quantidades de manganês pois este pode ser oxidado a permanganato, que se decompõe em óxidos insolúveis de manganês com o aquecimento. A utilização da digestão com ácido nítrico, também não altera a recuperação de magnésio da amostra de planta (Goss *et al*, 1992). Os promenores do processo de digestão são fornecidos na secção 3.2.3.1.

Uma vez obtida uma solução límpida, a determinação dos elementos pode ser realizada com as mesmas técnicas utilizadas na análise dos extractos de solo.

2.4. Breves noções das técnicas e instrumentação utilizadas na determinação de magnésio e manganês no sistema solo-água-planta

2.4.1. Espectrofotometria de absorção atómica com chama

A determinação das concentrações de Mg^{2+} e Mn^{2+} nos extractos de solo, em algumas amostras de solução do solo e nas amostras de planta foi feita utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atómica com chama. Foi utilizado um espectrofotómetro de absorção atómica *Perkin Elmer Model 3100* representado na figura 2.2.

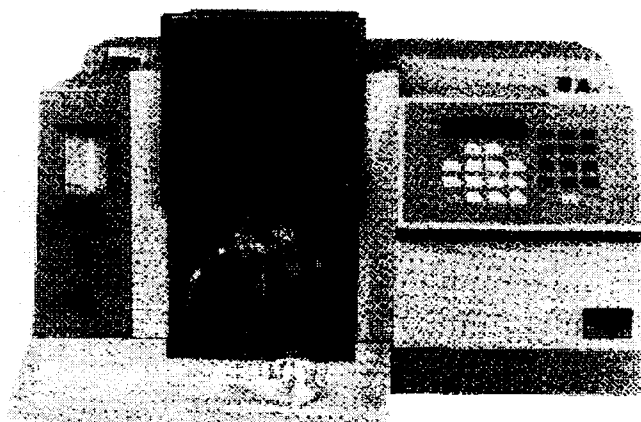


Figura 2.2. Espectrofotómetro de Absorção Atómica *Perkin Elmer Model 3100*.

A técnica de espectrofotometria de absorção atómica baseia-se na absorção, pelos átomos do analito, de radiação electromagnética emitida por uma fonte. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à quantidade de átomos existentes na

amostra. O analíto existente na solução amostra, na forma molecular ou iónica, sofre uma série de processos que conduzem à sua atomização (figura 2.3).

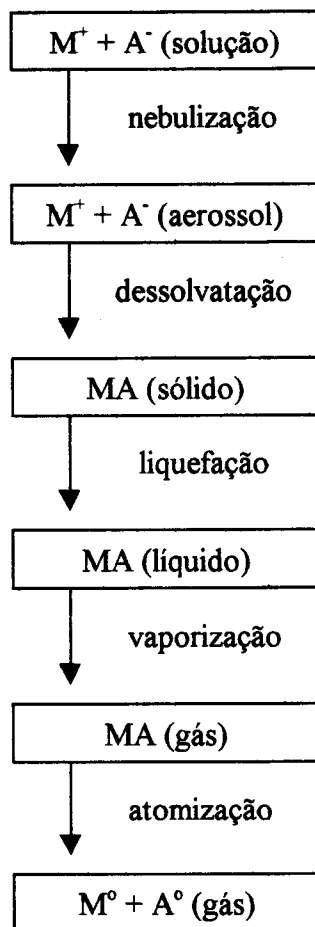


Figura 2.3. Processos que conduzem à atomização do analíto para permitir a sua determinação por absorção atómica (adaptado de Beaty, 1988).

O esquema de funcionamento de um espectrofotómetro de absorção atómica pode ser, essencialmente, descrito da seguinte forma: (i) a fonte de radiação electromagnética (lâmpada de cátodo ôco ou de descarga sem eléctrodo) emite um espectro de riscas, característico do elemento em análise; (ii) o feixe de radiação proveniente da fonte é modulado, mecânica ou electronicamente; (iii) esse feixe passa através do vapor atómico do analíto, que se encontra no atomizador (chama ou câmara de grafite), onde os átomos absorvem a radiação característica proveniente da

fonte; (iv) uma das riscas espectrais que constituem o feixe de radiação é seleccionada por um seleccionador de comprimento de onda (monocromador); (v) o feixe monocromático seleccionado, com intensidade I , chega ao detector (fotomultiplicador) onde é convertido num sinal eléctrico; (vi) o sinal eléctrico produzido, e proporcional a I , é amplificado e medido por um aparelho de medida; (vii) eventualmente, o sinal é então registado (Lajunen, 1992). A figura 2.4. representa um diagrama esquemático de um espectrofotómetro de absorção atómica de feixe simples.

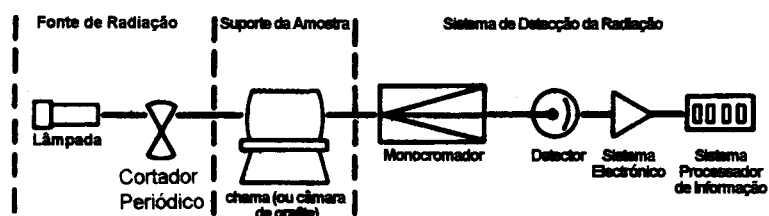


Figura 2.4. Esquema de um espectrofotómetro de absorção atómica de feixe simples (*Perkin Elmer Corporation Ltd.*).

No espectrofotómetro utilizado neste estudo a fonte de radiação é uma lâmpada de cátodo ôco, o método de atomização é a chama (ar-acetileno, neste caso), o detector é um fotomultiplicador e o sinal é registado num microprocessador que o transforma num registo digital.

A atomização por chama consiste na aspiração da solução que contém o analito para um sistema nebulizador-queimador onde é convertida, primeiro num aerossol e, depois, num vapor atómico, através do qual se fazem as medidas de absorção da radiação proveniente da fonte (Lajunen, 1992). A figura 2.5. representa o sistema nebulizador-queimador que constitui o espectrofotómetro utilizado.

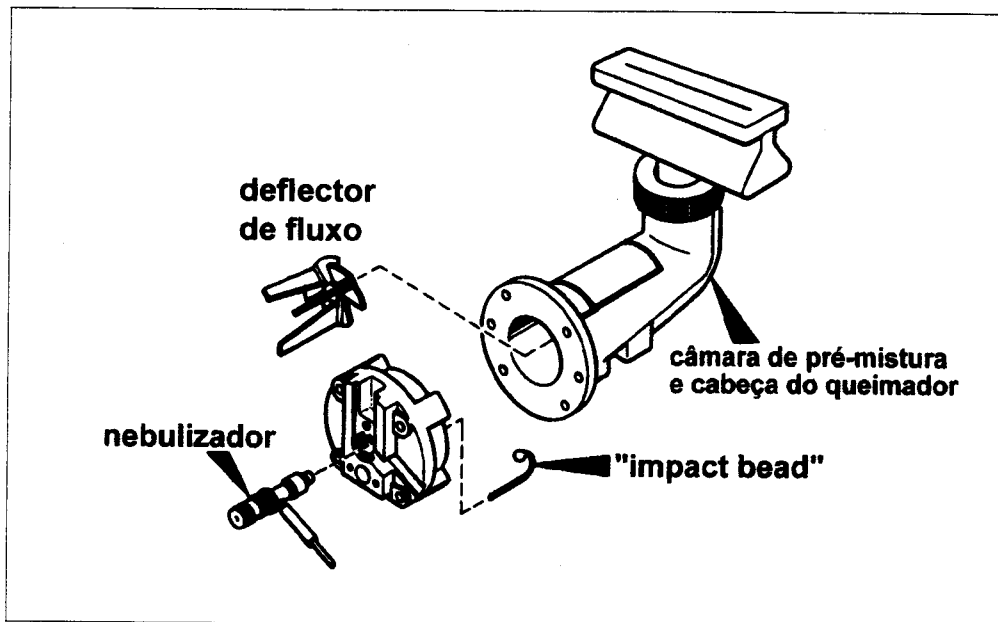


Figura 2.5. Representação do nebulizador, câmara de pré-mistura e cabeça do queimador do espectrofotómetro utilizado (*Perkin Elmer Corporation Ltd.*).

O sistema é constituído por três partes distintas: o nebulizador, a câmara de pré-mistura e a cabeça do queimador. A solução amostra é aspirada para o nebulizador devido à baixa pressão criada na extremidade do capilar pelo fluxo do gás oxidante (ar, neste caso). Devido à passagem deste gás a solução é transformada em gotas de diversos tamanhos. A mistura do gás oxidante com as gotas de líquido (aerossol) fluem depois para a câmara de pré-mistura onde se misturam ainda com o combustível (acetileno) e mais oxidante (ar), em proporções previamente ajustadas para a atomização ideal. Através de um deflector de fluxo, as gotas de maior dimensão (diâmetro $>10\mu\text{m}$) são empurradas para os lados da câmara, de onde fluem para um dreno que as recolhe num recipiente adequado a esse propósito. Apenas as gotas de tamanho inferior fluem junto com a mistura de ar-acetileno, para o queimador onde as altas temperaturas da chama as vaporizam e atomizam.

Quando um sistema do tipo descrito acima é utilizado, a chama é muito estável e a amostra tem pouca influência na estabilidade desta, excepto quando se utilizam solventes orgânicos ou quando a razão volume de solução amostra/gases de combustão ultrapassa a razão crítica 1:5000 (Lajunen, 1992).

A técnica de espectrofotometria de absorção atômica é um método relativo e não absoluto, ou seja, as determinações quantitativas são feitas por comparação das soluções amostra com soluções padrão. Estas comparações são baseadas na proporcionalidade que, sob certas condições, existe entre a concentração de analito nas soluções e a absorvância,

$$C = KA = K \log \frac{I_0}{I} \quad (2.6.)$$

Na equação 2.6., C é a concentração de analito (na unidade de concentração atribuída às soluções padrão), A a absorvância, I_0 é a intensidade de radiação incidente, I a intensidade de radiação transmitida e K é uma constante de proporcionalidade. No entanto, para a maioria dos elementos e, particularmente, para concentrações elevadas, a relação entre a absorvância e a concentração não é linear.

Existem várias razões para este desvio da linearidade em absorção atômica : radiação difusa; linhas espectrais de comprimentos de onda próximos, que passam pelo monocromador, mas que não podem ser absorvidas pelos átomos de analito; heterogeneidade de temperatura e espaço na chama que causam gradientes de átomos no feixe de radiação, variações na velocidade de aspiração de gases e da amostra, entre outros.

A complexidade de factores envolvidos tem tornado difícil o desenvolvimento de uma equação que relacione teoricamente absorvância e concentração. Devido a isto, as tentativas têm sido feitas com o objectivo de desenvolver equações empíricas

que relacionem as duas grandezas. Ao longo dos anos, várias equações têm sido propostas e, com o desenvolvimento de instrumentos de absorção atômica com microprocessadores incorporados, o uso destes algoritmos para correção automática da curva tornou-se uma realidade.

O espectrofotómetro utilizado neste trabalho tem incorporado um algoritmo patenteado pela *Perkin Elmer* (Barnett, 1984):

$$C = \frac{k_3 A^2 + k_1 A}{k_2 A - 1} \quad (2.7.)$$

A equação 2.7. contempla a utilização de um ou vários padrões para construir a curva de calibração. Se se utilizar apenas um padrão k_2 e k_3 consideram-se zero e a equação transforma-se na equação de uma recta. Quando são utilizados dois padrões apenas k_3 toma o valor de zero e se são utilizados três padrões usa-se a equação completa. Para a equação poder ser aplicada o padrão com concentração nula (branco) tem que ser lido em primeiro lugar, para depois poder ser, automaticamente, descontado em todas as outras leituras de padrões e amostras. Quando se faz a leitura de absorvância do primeiro padrão, este valor é registado e calculado um valor para k_1 . Se é medido um segundo padrão então é calculado novo valor para k_1 e um valor para k_2 . Estes valores são novamente ajustados se for feita a leitura de um terceiro padrão e, é calculado o valor correspondente a k_3 (manual do aparelho).

A escolha de um, dois ou três padrões para a construção da curva de calibração depende de a concentração prevista para as amostras ser inferior, ou não, à concentração até à qual a relação concentração-absorvância é linear para esse elemento. Se for inferior utiliza-se apenas um padrão correspondente à concentração até à qual se verifica a linearidade. Caso contrário, utilizam-se um segundo padrão

com concentração 3x a do primeiro ou, um terceiro, com concentração 2x a do segundo, se a concentração prevista para amostra exceder a do segundo padrão.

Na figura 2.6. apresentam -se os tipos de curva de calibração obtidos para um, dois e três padrões.

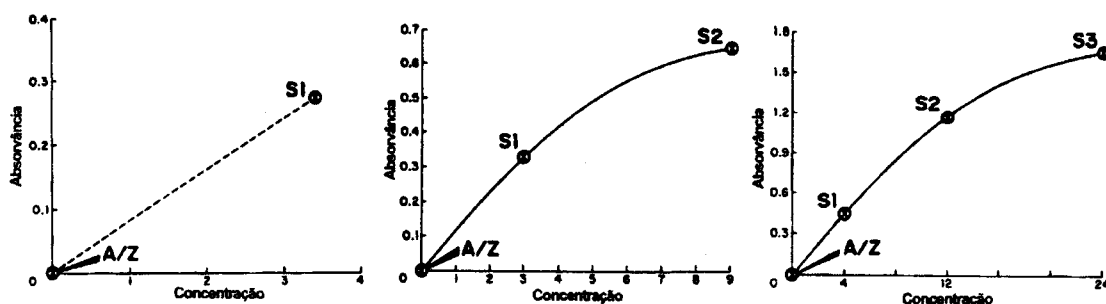


Figura 2.6. Curvas de calibração obtidas utilizando, respectivamente, um, dois e três padrões (*Perkin Elmer Corporation Ltd.*).

Na determinação das concentrações em magnésio nos extractos de solo utilizou-se uma curva de calibração construída com três padrões, pois grande parte das amostras tinha concentração superior à do segundo padrão. Em relação ao manganês, utilizou-se uma curva padrão linear uma vez que as amostras encontravam-se dentro dos limites de linearidade.

Um dos problemas importantes quando se utiliza a técnica de absorção atômica com chama é o das interferências. No entanto, as causas para a maioria delas são conhecidas e podem resumir-se em seis grupos distintos: interferências químicas, de ionização, de matriz, de emissão, espectrais e de absorção de radiação de fundo.

As interferências de natureza química ocorrem quando os compostos que contêm o elemento em análise não são completamente dissociados na chama fazendo com que o número de átomos, que absorvem radiação, diminua. Este tipo de

interferências pode ser eliminado usando uma chama de temperatura mais elevada ou adicionando à amostra um elemento que se fixe nesses compostos, libertando o elemento em análise.

As interferências de ionização surgem quando a chama tem energia suficiente para, além de atomizar, arrancar um electrão ao átomo ionizando-o. São eliminadas adicionando à amostra elementos mais facilmente ionizáveis (e.g. elementos do primeiro grupo da tabela periódica).

As interferências de matriz podem causar aumento ou supressão do sinal e surgem quando as amostras e os padrões tem características físicas (viscosidade, características de combustão ou tensão superficial) muito diferentes. O modo mais fácil de evitar este tipo de interferências será preparando padrões e amostras do modo mais semelhante possível.

Interferências de emissão ocorrem quando a concentração do elemento em análise é muito elevada e podem ser compensadas aumentando a intensidade de corrente da lâmpada, diluindo a amostra ou usando uma chama com menor temperatura.

Interferências espectrais surgem quando existe um elemento na amostra que absorve a um comprimento de onda muito próximo do do elemento a ser determinado. Eliminam-se diminuindo a largura da fenda ou seleccionando outro comprimento de onda para a leitura.

As interferências de absorção de radiação de fundo são causadas por a absorção de radiação por moléculas ou por a dispersão de radiação provocada por partículas existentes na chama. A maneira mais comum de eliminar a radiação de fundo é utilizar uma lâmpada que emite continuamente (de arco de deutério para a zona do

ultravioleta ou de tungsténio- iodo para o visível). Com este tipo de correcção da radiação de fundo, obtém-se continuamente uma compensação no comprimento de onda a que está a ser realizada a determinação.

No caso da determinação de magnésio e manganês, as interferências mais importantes são as de natureza química, pois as de outra natureza são eliminadas com optimização do aparelho e com a preparação adequada dos padrões e amostras. A confirmação de que o aparelho se encontra em condições adequadas para a análise de um determinado elemento, obtém-se fazendo a leitura de absorvância de um padrão *teste*. Este padrão tem uma determinada concentração (em mg.L^{-1}) que corresponde a uma absorvância de $0.2 \pm 20\%$. Para cada elemento e para cada comprimento de onda são fornecidas, no manual do aparelho, as respectivas concentrações características.

A determinação de magnésio é particularmente afectada pela presença de alumínio, silício, titânio e fósforo que diminuem o sinal de magnésio. A eliminação destas interferências, de natureza química, pode ser feita adicionando cloreto de estrôncio ou lântanio a amostras e padrões. Outra forma de o fazer será utilizar uma chama de protóxido de azoto mas, neste caso, poderão surgir interferências de ionização, que podem ser controladas adicionando um sal alcalino (*eg*, KCl com concentração de K^+ igual ou superior a 0.1% (m/v)).

Na determinação de manganês, há uma diminuição do sinal daquele elemento, na presença de silício, que se pode eliminar adicionando cálcio, sob a forma de cloreto ou carbonato (*eg*, solução a 0.2% (m/v) em cálcio). Além disso, a presença de outros elementos em excesso pode interferir com o manganês (*eg*, ferro em concentrações iguais ou superiores a 1000mg.L^{-1} pode aumentar o sinal).

2.4.2. Espectrofotometria de absorção atómica com câmara de grafite

Em grande parte das amostras de solução do solo, a determinação de manganês foi feita utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atómica com câmara de grafite, pois nessas amostras a concentração em manganês foi inferior aos limites de detecção de EAA chama. Este facto não é, no entanto, anormal já que Ure (1996), numa revisão feita sobre análises ao solo com diversas aplicações, refere a absorção atómica com câmara de grafite, como uma das duas técnicas analíticas apropriadas para a determinação de nutrientes na solução do solo.

A técnica de absorção atómica com câmara de grafite baseia-se, também, na absorção de radiação electromagnética, proveniente de uma fonte, pelos átomos de analito. A diferença, em relação à mesma técnica com chama, reside no modo como a atomização é realizada. Neste caso a atomização processa-se electrotermicamente, ou seja, devido a um aumento brusco da intensidade de corrente, para valores de várias centenas de amperes, há também um aumento rápido da temperatura da câmara de grafite (até valores de 2000-3000°C). A atomização processa-se num período de tempo muito curto, da ordem dos milésimos de segundo.

Neste trabalho, utilizou-se um espectrofotómetro de absorção atómica com câmara de grafite *Perkin Elmer Model 4100 ZL*. Este tipo de aparelho funciona de modo semelhante ao esquematizado na figura 2.4., mas a chama é substituída por uma câmara de grafite. O aparelho tem acoplado um computador pessoal que coordena a maioria das acções. A amostra (pequena gota, em geral, de alguns μL) é introduzida dentro da câmara através de um sistema automático de pipetagem. A atomização

processa-se dentro da câmara de grafite devido a um programa de altas temperaturas a que esta é sujeita. O programa de temperaturas compreende, em geral, quatro passos distintos: secagem, pirólise, atomização e limpeza da câmara para nova atomização.

A temperatura mais baixa serve para vaporizar o solvente durante o passo da secagem.

A pirólise consiste em eliminar o mais possível outros componentes da matriz da amostra. Para alguns elementos, adiciona-se a esta um modificador de matriz. O modificador é um sal que é adicionado à amostra em grande concentração e que aumenta a eficiência da análise. Actua transformando o elemento em análise num composto mais estável, permitindo temperaturas mais elevadas de pirólise, ou tornando a matriz mais volátil.

A temperatura de atomização converte o elemento em estudo em átomos isolados, que absorvem a radiação característica proveniente da lâmpada. É neste passo que é efectuada a determinação, na zona da amostra imediatamente acima da superfície aquecida.

A temperatura mais elevada da rampa de temperaturas é a de limpeza que serve para preparar a câmara de grafite para novas utilizações.

A utilização de câmara de grafite, em vez de chama, em absorção atómica aumenta grandemente a sensibilidade, porque a amostra está confinada num espaço muito pequeno e o tempo de residência dos átomos no percurso óptico é maior.

As vantagens da EAA com câmara de grafite são: a pequena quantidade de amostra que é necessária, o facto de permitir a análise de amostras sólidas e a sua grande sensibilidade. No caso do magnésio, os limites de detecção são para a chama $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e para a câmara de grafite é de $2 \times 10^{-5} \mu\text{g.L}^{-1}$; para o manganês os limites

de detecção são, respectivamente, 2 e $2 \times 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ para a chama e para a câmara de grafite (Skoog e Leary, 1992).

As desvantagens da câmara de grafite são: a sua menor precisão em relação à chama ou outros processos de atomização; a maior lentidão da técnica, devido a ter que ser cumprido o programa de temperaturas para cada atomização; e a gama de ordens de grandeza de concentração, em que pode ser aplicada, ser muito pequena (geralmente, menos de duas ordens de grandeza). Devido, principalmente, a esta última desvantagem, a técnica de absorção atômica com câmara de grafite só é utilizada, em geral, quando os limites de detecção fornecidos pelas atomizações por chama ou plasma não são adequados.

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Análise do solo

3.1.1 Características gerais

A amostra do solo em estudo foi recolhida na Herdade Experimental da Mitra-Évora, à profundidade de cerca de 25 cm, numa zona onde já tinha sido detectada a toxicidade de manganês para a cultura de trigo. É um solo litolítico normal (Pg), franco-arenoso, sem estrutura, com compacidade média, consistência ligeiramente dura, não pegajoso e pouco plástico (Teles Grilo, 1997).

A amostra de solo recolhida foi seca ao ar durante cerca de um mês e crivada a 2mm.

Foi determinado o pH do solo utilizando um milivoltímetro *Metrohm 632 pH meter*. Para o efeito, utilizou-se a relação solo/solução 1:2.5, deixou-se assentar a suspensão durante 5 min e as medições foram feitas depois de se deixar equilibrar o eléctrodo com a solução durante 2 min.

O pH foi determinado em água bidestilada, previamente fervida, e em KCl 3M. Utilizou-se um eléctrodo de vidro combinado, e calibrou-se o aparelho com soluções tampão pH 7 e pH 4.

A percentagem de matéria orgânica do solo foi determinada utilizando o método de *Anne* (Anne, 1945) e as restantes características gerais do solo, que se apresentam na tabela 3.1., foram adaptadas do estudo realizado a este mesmo solo por *Telles Grilo* (1997).

Tabela 3.1. Características gerais do solo.

Elementos grosseiros > 2mm (%)	9,6
Granulometria da terra fina (%)	
<i>Areia grossa</i>	55,4
<i>Areia fina</i>	28,4
<i>Lima</i>	9,3
<i>Argila</i>	6,9
Carbonatos (% CaCO ₃)	0,0
Matéria orgânica (%)	2,7
Humidade (%)	
<i>1/3 atm</i>	12,2
<i>15 atm</i>	4,4
pH	
<i>H₂O (1:2.5)</i>	5,27
<i>KCl (1:2.5)</i>	4,10
Bases de troca (meq/100g)	
<i>Ca</i>	0,81
<i>Mg</i>	0,19
<i>K</i>	0,07
<i>Na</i>	0,05
Capacidade de troca total (meq/100g)	4,28
Azoto total (%)	0,037
Carbono orgânico (%)	0,37

3.1.2. Extracção do solo da quantidade de magnésio e manganês disponíveis à planta.

Pesaram-se cerca de 5 g de amostra de solo, seco ao ar e crivado a 2mm, numa balança analítica *Mettler Pm 400*, em quintuplicado. Colocaram-se em balões de Erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se, a cada um, 125 mL de solução extractante. As suspensões foram depois agitadas numa placa de agitação *Heidolph Unimax 2010* a cerca de 120 rpm.

As soluções extractantes e os tempos de agitação utilizados foram os que se apresentam na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Soluções extractantes do solo utilizadas.

Solução	Concentrações	Tempos de Agitação (h)	Preparação
CaCl ₂ (aq)	0.01, 0.1 e 1.0 mol.L ⁻¹	1, 24 e 48	sal p.a. (97% puro)
KCl (aq)	0.1, 1.0 e 3.0 mol.L ⁻¹	1, 24 e 48	sal p.a. (99.5% puro)
H ₃ PO ₄ (aq)	0.033 mol.L ⁻¹	1, 24 e 48	solução p.a. 1.19 Kg.dm ⁻³ 85% (m/m)
NH ₄ CH ₃ COO (aq)	1.0 mol.L ⁻¹ pH 4 e 9	1, 24 e 48	solução p.a. NH ₃ 0.91 Kg.dm ⁻³ 25% (m/m) e solução p.a. CH ₃ COOH 1.05 Kg.dm ⁻³ 99.8% (m/m)
NH ₄ CH ₃ COO (aq)	1.0 mol.L ⁻¹ pH 7	1, 24 e 48	sal p.a. (98% puro)
H ₂ O bidestilada	-	1, 24 e 48	-
H ₂ O + HNO ₃ 0.5mol.L ⁻¹	1 e 2mL de HNO ₃ em 125mL solução	1, 24 e 48	solução p.a. 1.40 Kg.dm ⁻³ 65% (m/m)
DTPA (Lindsay e Norvell, 1978)	0.005mol.L ⁻¹ DTPA* + 0.1mol.L ⁻¹ TEA** + 0.01M CaCl ₂ pH 7.3	1, 24 e 48	DTPA sal p.a. (99% puro) TEA solução p.a. 1.12 Kg.dm ⁻³ 99% (m/m) CaCl ₂ sal p.a.

* Ácido dietilenotriaminopentacético

** Trietanolamina

As suspensões, depois de agitadas, foram filtradas sob acção da gravidade com filtro *Whatman 42*, rejeitando-se os primeiros 5-10mL de extracto.

As concentrações em magnésio e manganês nos extractos do solo foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama (EAAC).

3.1.3. Determinação das concentrações em magnésio e manganês nos extractos de solo

Na determinação de magnésio utilizaram-se, como já foi referido três padrões para a construção da curva de calibração. Os padrões foram preparados, em balões volumétricos de 100 mL, de acordo com a tabela 3.3.

Tabela 3.3. Preparação dos padrões para a determinação de magnésio por EAA chama.

	Branco	Padrão 1	Padrão 2	Padrão 3	Padrão teste
Solução Padrão MgSO ₄ (0.1g.L ⁻¹ Mg ²⁺) (mL)	0.0	0.5	1.5	3.0	0.3
Solução SrCl ₂ (1.5g.L ⁻¹ Sr ²⁺) (mL)	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
HNO ₃ conc. p.a. (mL)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Solução extractante (mL)	24.85	24.35	23.35	21.85	24.55
[Mg ²⁺] (mg.L ⁻¹)	0	0.5	1.5	3.0	0.3

As soluções amostra foram também preparadas em balões volumétricos de 100mL, de acordo com a tabela 3.4.

Tabela 3.4. Preparação das amostras de extracto de solo para a determinação de magnésio por EAA chama.

Extracto de solo (amostra) (mL)	25.0
Solução SrCl₂ (1.5g.L⁻¹ Sr²⁺) (mL)	74.85
HNO₃ conc. p.a. (mL)	0.15

A concentração em magnésio foi determinada ao comprimento de onda de 285.2 nm e com fenda 0.7.

A determinação da concentração em manganês nos extractos de solo foi feita utilizando uma curva de calibração, construída com apenas um padrão. Os padrões e amostras foram preparados em balões de 100mL de acordo com as tabela 3.5. e 3.6. Foram utilizados comprimento de onda de 279.5 nm e fenda 0.2.

Tabela 3.5. Preparação dos padrões para a determinação de manganês por EAA chama.

	Branco	Padrão 1	Padrão teste
Solução Padrão MnSO₄ (0.1g.L⁻¹ Mn²⁺) (mL)	0.0	2.0	2.5
Solução CaCO₃ 0.63g.L⁻¹ (mL)	25.0	25.0	25.0
HNO₃ conc. p.a. (mL)	0.15	0.15	0.15
Solução extractante (mL)	74.85	72.85	72.35
[Mn²⁺] (mg.L⁻¹)	0	2.0	2.5

Tabela 3.6. Preparação das amostras de extracto de solo para a determinação de manganês por EAA chama.

Extracto de solo (amostra) (mL)	50.0
Solução CaCO₃ 0.63g.L⁻¹ (mL)	25.0
HNO₃ conc. p.a. (mL)	0.15
H₂O bidestilada (mL)	24.85

Antes de se realizarem as leituras de concentração em magnésio e manganês, nas respectivos padrões e amostras, procedeu-se à optimização do aparelho de modo a obter-se uma absorvância de $0.2 \pm 20\%$ para padrão *teste* correspondente ao elemento.

3.2. Ensaio em vasos

3.2.1. Descrição do ensaio em vasos realizado

O ensaio em vasos foi realizado utilizando o solo em estudo e uma variedade de trigo sensível à toxicidade de manganês (almansor).

Apesar de se reconhecer que, a secagem do solo ao ar provoca um aumento da quantidade de manganês disponível (Fujimoto e Sherman, 1946), o solo utilizado no ensaio foi seco ao ar durante cerca de um mês e crivado a 2mm. A razão dessa escolha reside no facto de se ter tentado simular, o melhor possível, as condições de campo onde as camadas mais superficiais do solo tornam-se extremamente secas, principalmente no Alentejo devido ao clima que lhe é característico. Também com o mesmo objectivo, o ensaio foi montado em condições de praticamente “céu aberto”, ou seja, as condições de luminosidade, temperatura e humidade foram as naturais, existindo apenas uma protecção contra agentes físicos exteriores.

O ensaio consistiu em oito séries de cinco vasos. Nos três primeiras séries não foram semeadas plantas, serviram apenas para verificar se havia alteração da concentração em Mg(II) e Mn(II), na solução do solo, ao longo do tempo. Nas séries 4 e 5 o objectivo foi semelhante ao anterior mas, semeando planta. A série 6 serviu de controle para as seguintes, onde foram aplicados tratamentos ao solo: na série 7 aplicou-se carbonato de cálcio e na série 8 carbonato de cálcio adicionado de sulfato de magnésio

Em cada vaso foi colocado 1.5 Kg de solo e foram aplicados azoto (18mg.vaso^{-1}) sob a forma de nitrato de amónio e fósforo (7mg.vaso^{-1}), sob a forma de fosfato de potássio. A tabela 3.7. esquematiza o ensaio de vasos efectuado.

Tabela 3.7. Resumo do ensaio em vasos.

Série	Tratamento ao solo	Parâmetros a determinar
1 (sem planta)	nenhum	[Mg(II)] e [Mn(II)] solução do solo (inicial)
2 (sem planta)	nenhum	[Mg(II)] e [Mn(II)] solução do solo (2ª semana)
3 (sem planta)	nenhum	[Mg(II)] e [Mn(II)] solução do solo (4ª semana)
4 (com planta)	nenhum	[Mg(II)] e [Mn(II)] solução do solo (2ª semana)
5 (com planta)	nenhum	[Mg(II)] e [Mn(II)] solução do solo (4ª semana)
6 (com planta)	nenhum	Matéria seca de planta obtida [Mg(II)] e [Mn(II)] solução do solo [Mg ²⁺] e [Mn ²⁺] na planta
7 (com planta)	2g CaCO ₃ .(Kg solo seco) ⁻¹	Matéria seca de planta obtida [Mg(II)] e [Mn(II)] solução do solo [Mg ²⁺] e [Mn ²⁺] na planta
8 (com planta)	2g CaCO ₃ .(Kg solo seco) ⁻¹ e 1.2L solução 1.5mM MgSO ₄	Matéria seca de planta obtida [Mg(II)] e [Mn(II)] solução do solo [Mg ²⁺] e [Mn ²⁺] na planta

Depois de efectuados os respectivos tratamentos, foi adicionada a cada vaso cerca de 1.5L de água bidestilada, para que o solo atingisse a capacidade de campo.

Na série de vasos 1, depois de atingido o equilíbrio durante 24h, foram determinadas as concentrações de Mg(II) e Mn(II), na solução do solo. Os vasos das séries 2 e 3 foram protegidos, com película aderente (*parafilm*), para evitar a evaporação até à análise da solução do solo.

Nos vasos indicados foram, então, semeadas as plantas. Utilizaram-se nove sementes pré-germinadas de trigo (*Triticum aestivum* variedade almansor) por vaso, segundo o esquema da figura 3.1.

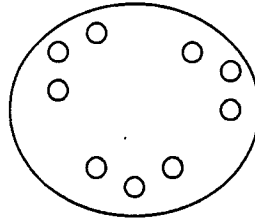


Figura 3.1. Esquema de colocação das sementes em cada vaso.

Os vasos foram regados, diariamente, com uma quantidade de água bidestilada suficiente para o manter o solo húmido, sem drenar.

Após duas semanas de crescimento foi extraída a solução do solo, nas séries de vasos 2 e 4.

O ensaio de vasos foi concluído após quatro semanas. Nessa data foi extraída a solução do solo dos restantes vasos e determinada a sua concentração em magnésio e manganês.

As folhas de planta foram cortadas, junto ao solo, para se proceder à sua secagem. Para tal, foi utilizada uma estufa *Pertcli*, a 60°C, e foram realizadas as pesagens necessárias, em balança analítica *Mettler AE 200*, para a obtenção de peso constante.

A matéria seca obtida foi, posteriormente, digerida por via húmida e determinadas as concentrações em magnésio e manganês.

3.2.2. Análise da solução nutritiva do solo

3.2.2.1. Obtenção da solução do solo

A solução do solo foi obtida utilizando o método de centrifugação rápida (Elkhatib *et al.*, 1987). Foram pesados cerca de 120g de solo húmido, de cada vaso, colocados numa célula especialmente desenhada para o efeito (figura 3.6.) e centrifugados à temperatura 10°C, durante 20 min, a 10⁴ r.p.m. (15g). Quando se obteve quantidade de solução inferior a $\cong 5\text{mL}$, voltou-se a centrifugar nova amostra e, adicionou-se à primeira.

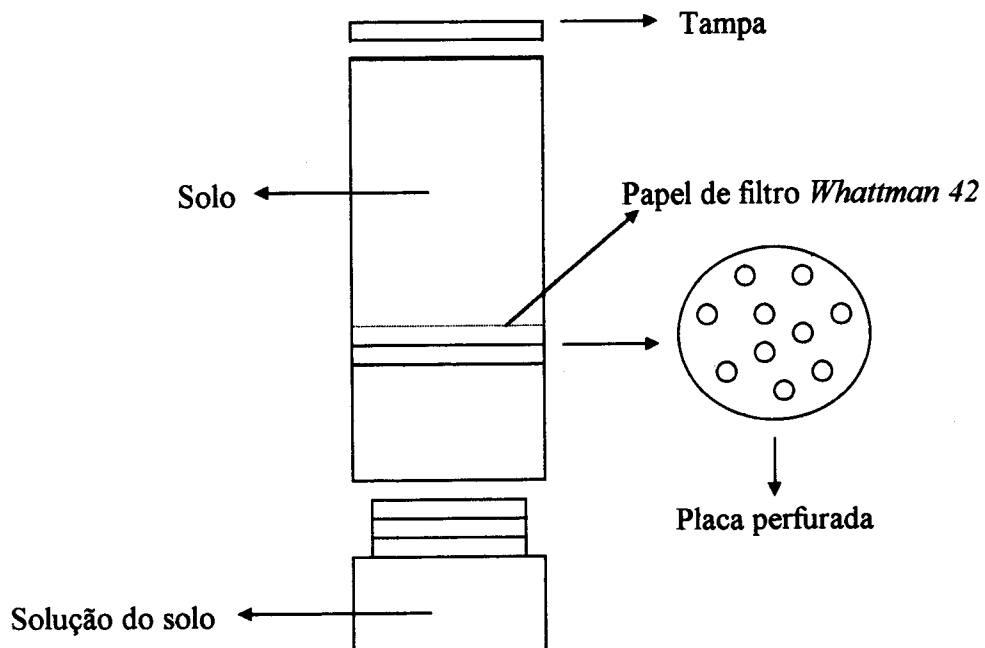


Figura 3.2. Célula utilizada para a centrifugação da solução do solo.

3.2.2.2. Determinação das concentrações em magnésio e manganês na solução do solo

As concentrações em magnésio e manganês na solução do solo foram determinadas por EAA de chama como descrito na secção 3.1.3. Na preparação dos padrões substituiu-se o extracto de solo por água bidestilada. Devido à reduzida quantidade de amostra de solução do solo disponível, a sua preparação, em balões volumétricos de 10 mL, foi a que se apresenta nas tabelas 3.8 e 3.9.

Tabela 3.8. Preparação das amostras de solução do solo para a determinação de magnésio por EAA chama.

Solução do solo (amostra) (mL)	2.0
Solução SrCl ₂ (1.5g L ⁻¹ Sr ²⁺) (mL)	7.5
HNO ₃ conc. p.a. (μL)	15.0
H ₂ O bidestilada (mL)	0.485

Tabela 3.9. Preparação das amostras de solução do solo para a determinação de manganês por EAA chama.

Solução do solo (amostra) (mL)	2.0
Solução CaCO ₃ 0.63g.L ⁻¹ (mL)	2.5
HNO ₃ conc. p.a. (μL)	15.0
H ₂ O bidestilada (mL)	5.485

Em grande parte das amostras de solução do solo, como já foi referido no enquadramento teórico, a concentração em manganês foi inferior aos limites de detecção de EAA chama, nas condições descritas. Devido a isto, nessas amostras, a determinação de manganês foi feita utilizando um espectrofotómetro de absorção atómica com câmara de grafite *Perkin Elmer Model 4100 ZL*.

Na determinação de manganês nas amostras de solução do solo, por EAA com câmara de grafite, foi utilizada a calibração linear. Para a construção da curva de calibração foram utilizados cinco padrões: 10, 20, 30, 40 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Os padrões foram preparados por pipetagem automática a partir de uma solução padrão com concentração 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Mn^{2+} .

O modificador de matriz utilizado foi uma solução de Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, visto que é este o modificador aconselhado para a determinação de manganês (Lajunen, 1992). A rampa de temperaturas foi a que se apresenta na tabela 3.10. O volume de amostra pipetado foi 20 μL .

Tabela 3.10. Rampa de temperaturas para a determinação de Mn por EAA câmara de grafite.

Passo	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (s)
Secagem 1	110	1
Secagem 2	130	5
Pirólise	1300	10
Atomização	1900	3
Limpeza	2400	1

3.2.3. Análise da planta

3.2.3.1. Digestão das amostras de planta

As amostras de planta, depois de secas e levadas a peso constante, foram digeridas por via húmida utilizando ácido nítrico (Zarcinas *et al.*, 1987).

Utilizou-se cerca de 0.25g de matéria seca por tubo de digestão. Adicionou-se 5 mL de ácido nítrico concentrado p.a. a cada tubo e colocou-se no digestor (*Tecator 1007 Digestor Sistem*). Iniciou-se o programa de temperaturas (tabela 3.11), tendo o cuidado de agitar regularmente para evitar o depósito de material, parcialmente digerido, nas paredes do tubo.

Tabela 3.11. Programa de temperaturas para a digestão das amostras de planta.

Passo n°	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	2	ambiente
2	3	60
3	1	100
4	1	120
5	1	190

Uma vez terminado o programa de temperaturas deixou-se arrefecer os tubos completamente (durante a noite), adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico concentrado p.a. e tornou-se a digerir durante 30 min a 80°C, agitando periodicamente. Em seguida, adicionou-se cerca de 20 mL de água bidestilada e voltou-se a aquecer a 80°C durante 30 min. Deixou-se novamente arrefecer e transferiu-se a solução resultante

para balões volumétricos de 25 mL , completando o volume com água bidestilada. Para cada série de amostras foi também digerido um branco, para ser utilizado na preparação dos padrões para EAA chama.

As soluções resultantes da digestão, depois de deixadas em repouso durante pelo menos 3h, foram preparadas para a determinação de Mg^{2+} e Mn^{2+} por EAA de chama.

3.2.3.2. *Determinação das concentrações em magnésio e manganês nas amostras de planta.*

As concentrações em magnésio e manganês nas amostras de planta foram determinadas como descrito na secção 3.1.3. Na preparação dos padrões substituiu-se o extracto de solo pelo branco preparado durante a digestão. As amostras foram preparadas em balões de 10mL como se apresenta nas tabelas 3.12. e 3.13.

Tabela 3.12. Preparação das amostras de planta para a determinação de magnésio por EAA chama.

Solução resultante da digestão da planta (mL)	2.0
Solução SrCl ₂ (1.5 g.L ⁻¹ Sr ²⁺) (mL)	7.5
HNO ₃ conc. p.a. (μL)	15.0
Branco da digestão (mL)	0.485

Tabela 3.13. Preparação das amostras de planta para a determinação de manganês por EAAC .

Solução resultante da digestão da planta (mL)	2.0
Solução CaCO ₃ 0.63g.L ⁻¹ (mL)	2.5
HNO ₃ conc. p.a. (μL)	15.0
Branco da digestão (mL)	5.485

Para algumas amostras, a concentração em magnésio ultrapassou o valor da concentração do último padrão e, por isso, foi necessário voltar a diluir a amostra com um factor de diluição de 1:5.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Análise do solo

4.1.1. Concentração em Mg^{2+} extractável no solo

Os valores médios de concentração em magnésio extractável no solo, em $mg.Kg^{-1}$ (ppm), obtidos utilizando as várias soluções extractantes são os que se apresentam na tabela 4.1. Para uma mesma coluna, os valores seguidos de letra igual não são significativamente diferentes ($p \leq 0,01$) e os seguidos de letra diferente são significativamente diferentes (ANOVA- *Microsoft Excel versão 7.0 1995*). Os valores de concentração obtidos em quintuplicado, bem como o respectivo tratamento estatístico apresentam-se em anexo. As letras de uma dada coluna não têm qualquer relação com as semelhantes em colunas diferentes.

As representações gráficas da quantidade de magnésio extraída *versus* condições de extracção, para cada solução aquosa, representam-se nas figuras 4.1 a 4.6.

Tabela 4.1. Quantidades de Mg^{2+} no solo obtidas com diferentes condições de extracção

[Mg^{2+}] ($mg \cdot Kg^{-1}$)											
CaCl ₂		KCl		H ₃ PO ₄		NH ₄ CH ₃ COO 1.0 mol.L ⁻¹		H ₂ O		DTPA	
0.01 mol.L ⁻¹		0.1 mol.L ⁻¹		0.033 mol.L ⁻¹		pH 4.00		Sem adição de ácido pH 6.05			
1h	11.96 ^a	1h	8.34 ^a	1h	14.99 ^a	1h	10.95 ^c	1h	5.94 ^a	1h	9.09 ^a
24h	11.88 ^a	24h	11.50 ^c	24h	22.26 ^b	24h	13.96 ^e	24h	9.62 ^b	24h	10.61 ^b
48h	11.53 ^a	48h	24.33 ^e	48h	38.16 ^c	48h	15.41 ^f	48h	9.73 ^b	48h	10.39 ^b
0.1 mol.L ⁻¹		1.0 mol.L ⁻¹				pH 7.00		+ 1mL HNO ₃ 0.5 mol.L ⁻¹ pH 4.05			
1h	11.26 ^a	1h	10.25 ^b			1h	10.79 ^c	1h	10.18 ^b		
24h	13.53 ^a	24h	11.81 ^c			24h	13.43 ^e	24h	12.17 ^c		
48h	12.17 ^a	48h	13.70 ^d			48h	12.39 ^d	48h	12.23 ^c		
1.0 mol.L ⁻¹		3.0 mol.L ⁻¹				pH 9.00		+ 2mL HNO ₃ 0.5 mol.L ⁻¹ 3.40			
1h	22.97 ^b	1h	30.57 ^f			1h	3.33 ^a	1h	10.11 ^b		
24h	115.35 ^d	24h	405.14 ^g			24h	5.92 ^b	24h	10.24 ^b		
48h	25.55 ^c	48h	409.03 ^g			48h	5.40 ^b	48h	13.10 ^c		

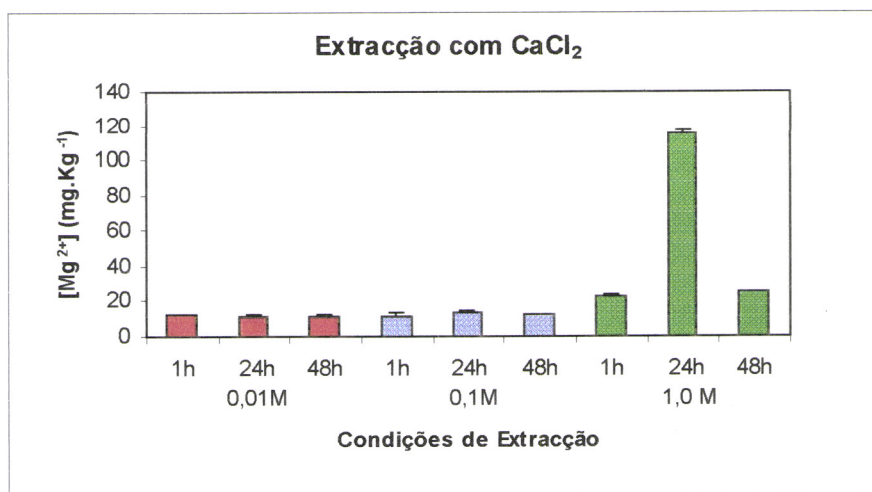


Figura 4.1. Representação gráfica da quantidade de magnésio extraída com soluções de CaCl₂ (concentrações 0.01, 0.10 e 1.00 mol.L⁻¹ e tempos de agitação 1, 24 e 48h).

No caso da extracção com CaCl₂ (figura 4.1.) parece haver um aumento da quantidade de magnésio extraída, quando se aumenta a concentração de 0.1 para 1.0mol.L⁻¹. Para igual concentração de extractante não parece haver aumento

significativo da extracção de magnésio, com o aumento do tempo de agitação, excepto no caso da concentração de CaCl_2 mais elevada (1.0 mol.L^{-1}). Para esta concentração, ao aumentar-se o tempo de agitação de 1 para 24h há um grande aumento na quantidade extraída, que deixa de ser tão relevante quando se aumenta o tempo de agitação para 48h. Este aumento da extracção de Mg^{2+} quando se extraiu o solo com CaCl_2 1.0 mol.L^{-1} com agitação 24 h é bastante estranho, pois o valor de concentração obtido é completamente dísparo em relação aos outros valores obtidos, para o mesmo extractante, mas utilizando outras condições de extracção. Parece ter ocorrido qualquer erro experimental nesta extracção, erro esse que se repetiu em todas as réplicas (ver anexo), pois a variância é muito pequena nesta série de resultados.

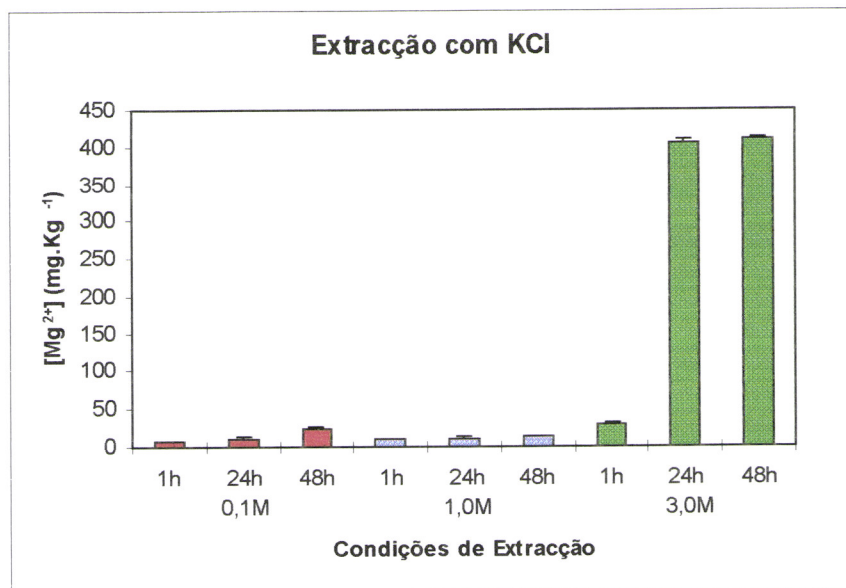
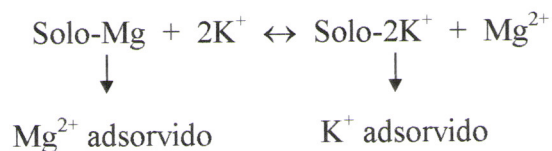


Figura 4.2. Representação gráfica da quantidade de magnésio extraída com soluções de KCl (concentrações 0.1, 1.0 e 3.0 mol.L^{-1} e tempos de agitação 1, 24 e 48h).

Quando se utiliza cloreto de potássio (figura 4.2.), parece haver um aumento da quantidade de magnésio extraída com o aumento da concentração de solução

extractante, que é mais acentuado para a concentração 3.0 mol.L^{-1} . Como os extractantes químicos actuam por troca, dos catiões do extractante, com os que estão adsorvidos no complexo de troca do solo e, uma vez que, esta troca é estequiométrica será talvez necessária uma grande concentração de K^+ para deslocar o equilíbrio



e assim manter a electroneutralidade da dupla camada eléctrica do complexo de troca.

Uma outra razão para o aumento da quantidade de Mg^{2+} extraída, com soluções de KCl muito concentradas pode ser, eventualmente, a força iónica. O aumento da força iónica, da solução extractante, pode favorecer a extracção de Mg^{2+} .

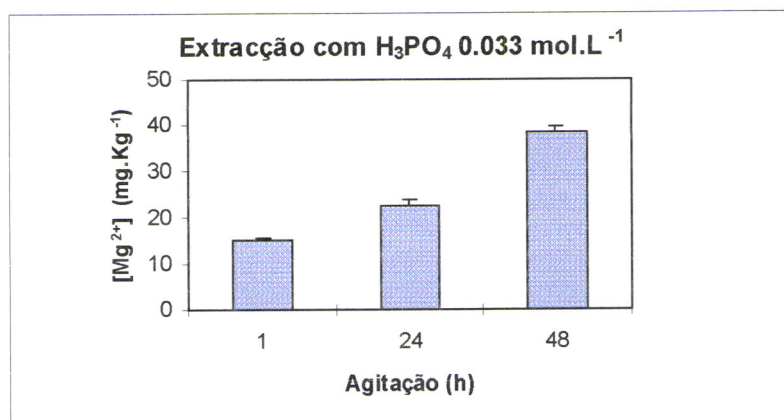


Figura 4.3. Representação gráfica da quantidade de magnésio extraída com solução de H_3PO_4 0.033 mol.L^{-1} e tempos de agitação 1, 24 e 48h.

No caso da extracção com ácido fosfórico, há nitidamente um aumento da quantidade extraída com o aumento do tempo de agitação, como se pode verificar na figura 4.3.

Estes resultados parecem querer indicar que, no caso da troca de H^+ com outros cátions do complexo de troca do solo, será vantajoso um aumento do tempo de equilíbrio, entre a solução extractante e o solo em estudo.

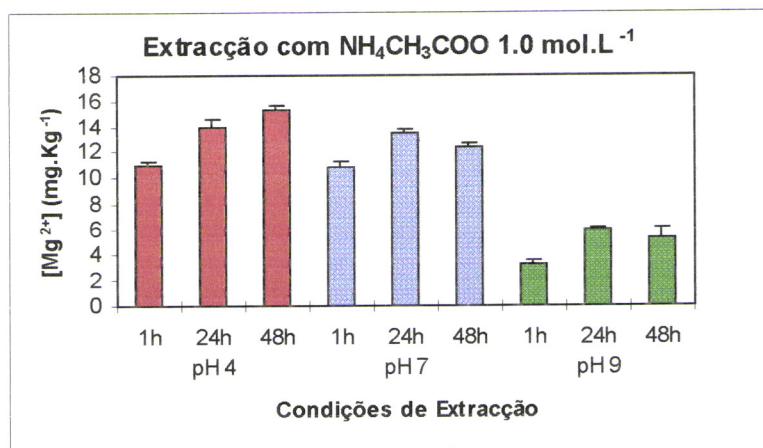


Figura 4.4. Representação gráfica da quantidade de magnésio extraída com soluções de NH_4CH_3COO 1.0 mol.L⁻¹ pH 4, 7 e 9 e tempo de agitação 1, 24 e 48h.

Um dos extractantes mais utilizados em laboratórios de química agrícola é o acetato de amónio 1.0 mol.L⁻¹ pH 7. É utilizado para a determinação de sódio, potássio, cálcio, magnésio, manganês e também para a determinação da capacidade de troca em solos neutros e ácidos (Allen, 1989).

A quantidade de Mg^{2+} extraída do solo quando se utiliza este extractante parece aumentar com o aumento do tempo de agitação, para os três valores de pH estudados (figura 4.4.) sendo este aumento mais significativo quando se utiliza acetato de amónio pH 4.

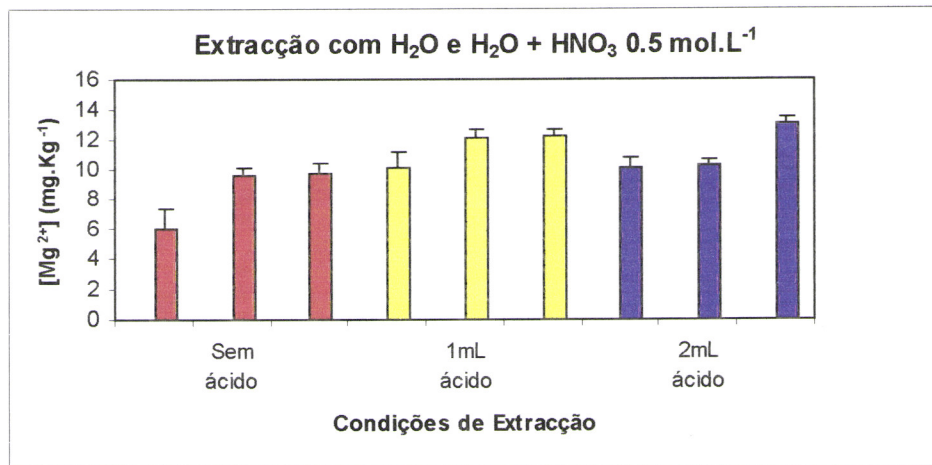


Figura 4.5. Representação gráfica da quantidade de magnésio extraída com H₂O e H₂O + HNO₃ 0.5 mol.L⁻¹ (adição de 1 e 2 mL de ácido a 125mL H₂O bidestilada e tempos de agitação 1, 24 e 48h).

O objectivo da utilização de água e água acidulada para a determinação de Mg²⁺ e Mn²⁺ no solo, foi o de verificar se havia aumento da extracção, com a diminuição do pH da solução extractante.

Os resultados obtidos parecem confirmar que, para que a troca dos iões H⁺ se efectue, há vantagem em aumentar o tempo de agitação da suspensão (figura 4.5.). Não parece haver grande aumento da concentração de magnésio extraída, com o aumento da concentração em H⁺ visto que, os valores obtidos quando se adiciona ácido nítrico não são significativamente diferentes dos obtidos sem adição de ácido, excepto quando os tempos de agitação são maiores. O aumento da força iónica, da solução extractante, não parece aumentar a extracção de Mg²⁺ deste solo. Pelo contrário, o aumento do tempo de agitação parece ser um factor importante nesta extracção.

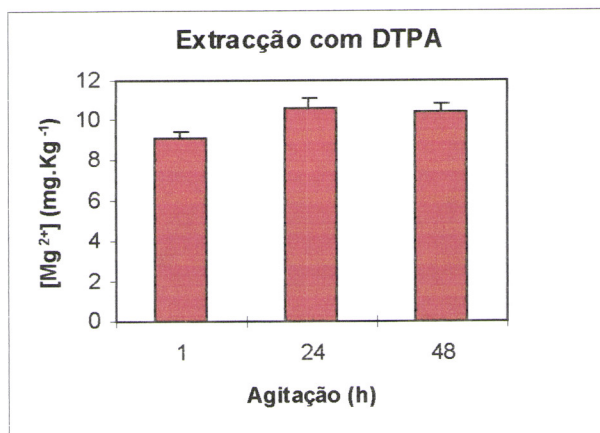


Figura 4.6. Representação gráfica da quantidade de magnésio extraída com solução de DTPA (Lindsay e Norvell, 1978) com agitação 1, 24 e 48h.

A extracção do Mg^{2+} do solo utilizando um agente complexante (DTPA) parece aumentar com o tempo de agitação e é significativa quando se aumenta o tempo de agitação de 1 para 24h. No entanto, deixa de existir um aumento significativo quando se aumenta o tempo de extracção para 48h, como se observa na figura 4.6.

Estes resultados são concordantes com os obtidos por *Lindsay & Norvell* (1978), no trabalho em que estes propuseram o uso de soluções de DTPA como extractantes, para vários catiões do solo. Neste estudo, os autores concluíram que apesar de haver um aumento da quantidade de catiões extraída, do solo, com o aumento do tempo de agitação, a velocidade de extracção diminuía muito a partir da primeira hora, excepto para o Mn^{2+} que continuava a ser extraído com o decorrer do tempo.

O magnésio pode ter um comportamento semelhante àqueles catiões, ou seja, a maior quantidade do catião ser libertada do solo nas primeiras horas de agitação.

As quantidades de Mg^{2+} extraídas utilizando as diferentes soluções extractantes parecem ser de ordem de grandeza semelhante, com exceção do KCl mais concentrado que extrai quantidades muito maiores e do H_3PO_4 que, apesar de se ter testado apenas uma concentração, parece extrair maior quantidade de Mg^{2+} do solo do que os outros extractantes.

4.1.2. Concentração em Mn^{2+} extractável no solo

Os valores médios de concentração em manganês extractável no solo, em $mg.Kg^{-1}$ (ppm), obtidos utilizando as várias soluções extractantes são os que se apresentam na tabela 4.2. Para uma mesma coluna, os valores seguidos de letra igual não são significativamente diferentes ($p \leq 0,01$) e os seguidos de letra diferente são significativamente diferentes (ANOVA- *Microsoft Excel versão 7.0 1995*). Os valores de concentração obtidos em quintuplicado, bem como o respectivo tratamento estatístico apresentam-se em anexo. As letras de uma dada coluna não têm qualquer relação com as semelhantes em colunas diferentes.

As representações gráficas da quantidade de manganês extraída *versus* condições de extracção, para cada solução aquosa, representam-se nas figuras 4.7. a 4.12.

Tabela 4.2. Quantidades de Mn^{2+} no solo obtidas com diferentes condições de extracção

[Mn^{2+}] ($mg.Kg^{-1}$)											
CaCl ₂		KCl		H ₃ PO ₄		NH ₄ CH ₃ COO 1.0 mol.L ⁻¹		H ₂ O		DTPA	
0.01 mol.L ⁻¹		0.1 mol.L ⁻¹		0.033 mol.L ⁻¹		pH 4.00		Sem adição de ácido pH 6.05			
1h	5.78 ^c	1h	4.61 ^a	1h	24.52 ^a	1h	0.89 ^a	1h	n.d.	1h	1.58 ^a
24h	8.32 ^d	24h	6.26 ^b	24h	98.73 ^b	24h	32.14 ^d	24h	n.d.	24h	7.70 ^b
48h	7.51 ^d	48h	8.48 ^c	48h	126.44 ^c	48h	34.35 ^d	48h	n.d.	48h	10.64 ^c
0.1 mol.L ⁻¹		1.0 mol.L ⁻¹				pH 7.00		+ 1mL HNO ₃ 0.5 mol.L ⁻¹ pH 4.05			
1h	5.04 ^b	1h	4.26 ^a			1h	1.47 ^b	1h	5.33 ^a		
24h	9.39 ^e	24h	5.73 ^b			24h	3.35 ^c	24h	21.12 ^c		
48h	9.46 ^e	48h	9.98 ^d			48h	2.86 ^c	48h	28.38 ^d		
1.0 mol.L ⁻¹		3.0 mol.L ⁻¹				pH 9.00		+ 2mL HNO ₃ 0.5 mol.L ⁻¹ pH 3.40			
1h	4.19 ^a	1h	4.65 ^a			1h	n.d.	1h	5.72 ^b		
24h	8.77 ^e	24h	16.62 ^e			24h	n.d.	24h	34.13 ^e		
48h	11.19 ^f	48h	18.25 ^f			48h	n.d.	48h	53.29 ^f		

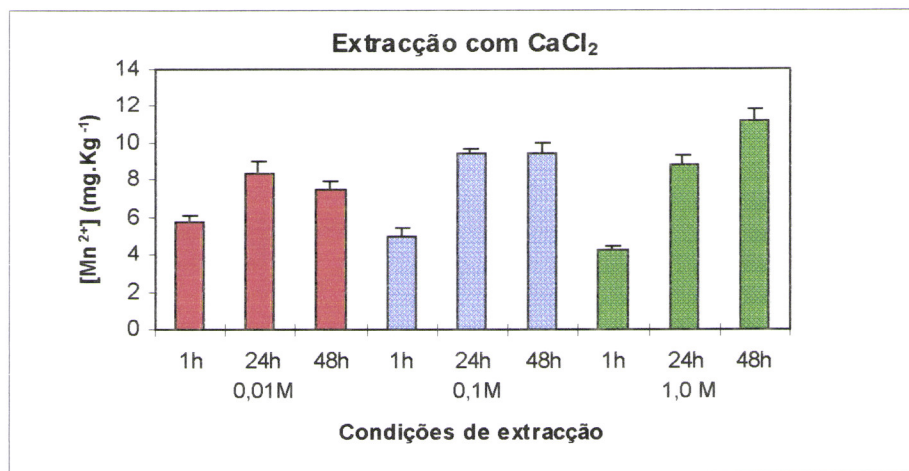


Figura 4.7. Representação gráfica da quantidade de manganês extraída com soluções de CaCl₂ (concentrações 0.01, 0.10 e 1.00 mol.L⁻¹ e tempos de agitação 1, 24 e 48h).

A quantidade de Mn²⁺ libertada do solo, por soluções de CaCl₂, parece aumentar quer com o aumento da concentração da solução extractante, quer com o aumento do tempo de extracção (figura 4.7.). No entanto, deixa de existir diferença significativa quando se aumenta a agitação de 24 para 48h, excepto no caso da concentração 1.0 mol.L⁻¹ em que esta diferença é ainda bastante significativa.

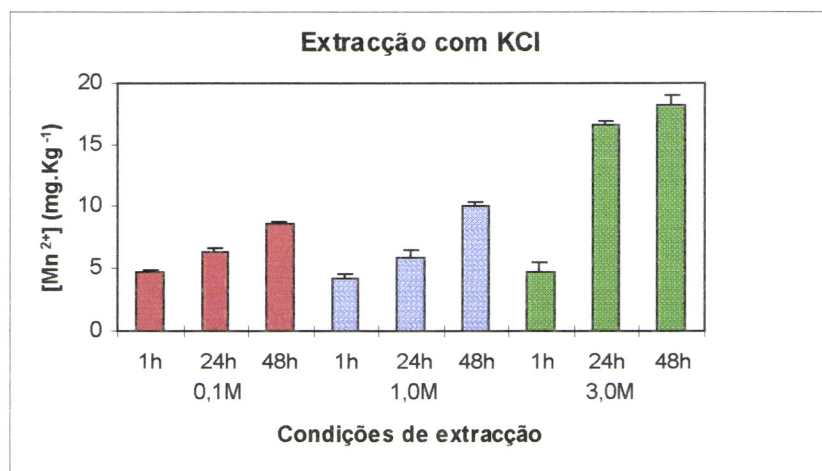


Figura 4.8. Representação gráfica da quantidade de manganês extraída com soluções de KCl (concentrações 0.1, 1.0 e 3.0 mol.L⁻¹ e tempos de agitação 1, 24 e 48h).

A quantidade de manganês extractável no solo, determinada com soluções de KCl, parece aumentar com a concentração do sal, sendo este aumento particularmente significativo para agitação 48h. Para uma mesma concentração, há também um aumento da extracção com o tempo de agitação (figura 4.8.). Os resultados obtidos para a quantidade de Mn^{2+} extraída do solo estão de acordo com os obtidos por *Tu et al* (1995) num trabalho realizado com o objectivo de avaliar a quantidade de Mn extraída por sais de potássio. Com este estudo, efectuado a vários solos diferentes, estes autores concluíram que a libertação de Mn^{2+} do solo por soluções de KCl era maior para solos ácidos do que para alcalinos. Além disso, as quantidades de Mn^{2+} extraídas eram maiores quando se aumentava, quer a concentração do sal, quer o tempo de agitação. A maior extracção ocorreu para concentração 3.0 mol.L^{-1} , agitação 48h e com um solo ácido, o que se verificou também para o solo utilizado no estudo aqui descrito.

Inicialmente atribuiu-se a grande libertação de Mn^{2+} , dos solos, por soluções de KCl concentradas à redução, dos óxidos de manganês a ião Mn^{2+} , pelo ião Cl^- (Westermann *et al*, 1971). No entanto, esta redução não é possível pois, o potencial do ião Cl^- não é suficientemente elevado, mesmo para concentração 1.0 mol.L^{-1} em KCl e pH 1 (Tu *et al*, 1995). A razão desta elevada extracção residirá no facto de, como sugerido por *Krishnamurti e Huang* (1992), com o aumento da força iónica haver formação de complexos Mn-Cl em solução.

O aumento da extracção com o tempo de agitação pode ser devido à continua libertação de manganês, das fases pouco adsorvido e facilmente solúvel (Tu *et al*, 1995).

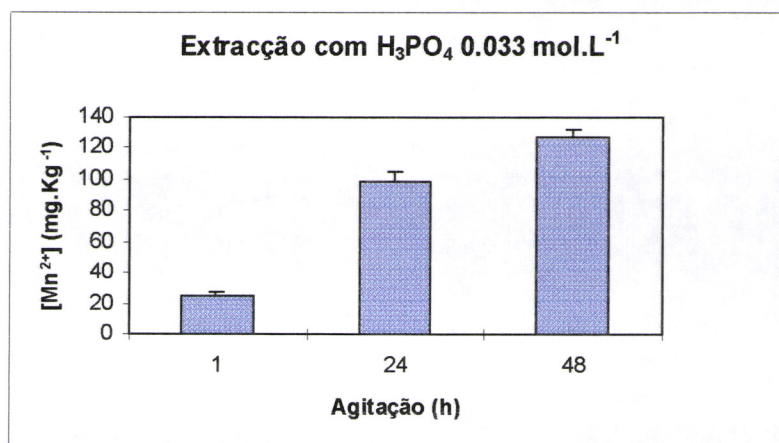


Figura 4.9. Representação gráfica da quantidade de manganês extraída com solução de H₃PO₄ 0.033 mol.L⁻¹ e tempos de agitação 1, 24 e 48h.

A extracção de Mn²⁺ deste solo, utilizando H₃PO₄ (figura 4.9.), aumentou significativamente com o tempo de agitação. Parece confirmar-se que a troca de catiões, neste caso Mn²⁺, adsorvidos no complexo de troca do solo, por iões H⁺, é favorecida pelo aumento do tempo de equilíbrio entre o solo e a solução extractante.

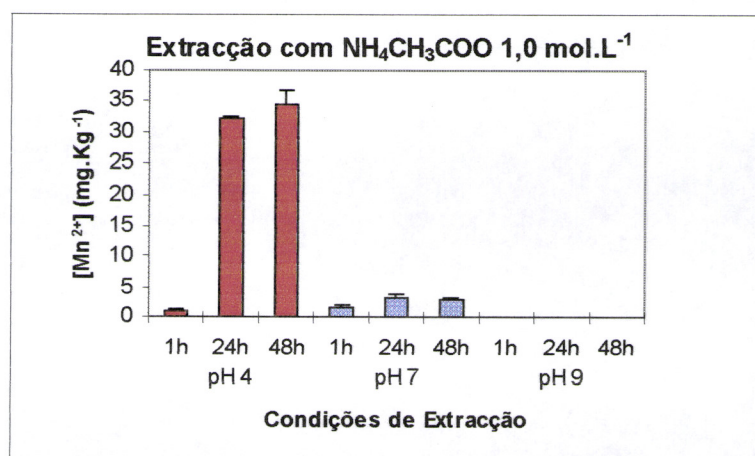


Figura 4.10. Representação gráfica da quantidade de manganês extraída com soluções de NH₄CH₃COO 1.0 mol.L⁻¹ pH 4, 7 e 9 e tempo de agitação 1, 24 e 48h.

Apesar de o acetato de amónio 1.0 mol.L^{-1} pH 7 ser também muito utilizado para a determinação de Mn^{2+} nos solos, porque permite a determinação no mesmo extracto de vários outros catiões, a quantidade extraída é relativamente pequena quando comparada com a mesma solução, com pH 4. Além disso, com este pH há um aumento significativo da extracção com o aumento do tempo de agitação (figura 4.10.). Apesar de se ter efectuado a extracção a pH 9, não foi detectado Mn^{2+} nesses extractos com a instrumentação utilizada (secção 3.1.3.2.).

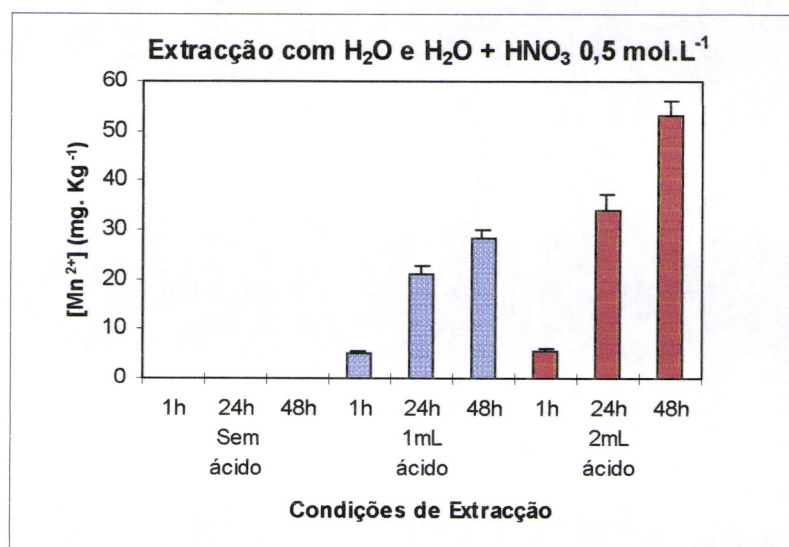


Figura 4.11. Representação gráfica da quantidade de manganês extraída com H₂O e H₂O + HNO₃ 0.5 mol.L⁻¹ (adição de 1 e 2 mL de ácido a 125mL H₂O bidestilada e tempos de agitação 1, 24 e 48h).

A figura 4.11. representa a variação da concentração de Mn^{2+} extraída do solo com a diminuição do pH do meio extractante.

O ião Mn^{2+} é adsorvido à superfície de argilas constituindo assim o complexo de troca do solo. Esta adsorção pode também verificar-se na superfície de matéria orgânica (Page, 1962; McBride, 1982).

Main e Schmidt (1935) sugeriram que o ião Mn^{2+} poderia formar complexos com grupos α -OH e ácidos bicarboxílicos o que foi posteriormente confirmado por *McBride* (1982). Este último utilizou-se técnicas de ressonância de *spin* electrónico e chegou à conclusão que o ião Mn^{2+} forma complexos com compostos orgânicos naturais e sintéticos. Uma vez que, a estabilidade destes complexos diminui com a diminuição do pH, pode ser esta uma das causas do aumento da extracção de Mn^{2+} dos solos, com a diminuição do pH da solução extractante (*Tu et al.*, 1995)

Os resultados apresentados na tabela 4.2. e ilustrados na figura 4.11. confirmam os obtidos por *Tu et al* (1995). Há um aumento muito significativo, da extracção de Mn^{2+} do solo utilizado, quando se diminui o pH. Além disso, para um mesmo pH, continua a verificar-se o aumento da quantidade extraída com o aumento do tempo de agitação, o que confirma que a troca de iões H^+ , por outros catiões do solo, é favorecida pelo tempo de extracção.

Na extracção efectuada com água bidestilada não foi detectado Mn^{2+} nos extractos, com a instrumentação utilizada. Estes resultados não são concordantes com os efectuados por *Tu et al* (1995) que, ao utilizarem água bidestilada como extractante em solos ácidos, obtiveram concentrações de Mn^{2+} acima dos limites de detecção de EAAC para este ião nas condições descritas.

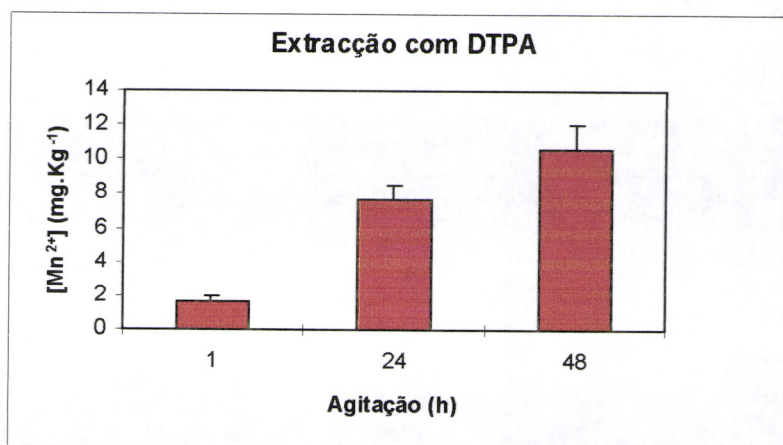


Figura 4.12. Representação gráfica da quantidade de manganês extraída com solução de DTPA (Lindsay e Norvell, 1978) com agitação 1, 24 e 48h.

O método utilizado na extracção de Mn^{2+} com DTPA foi proposto por *Lindsay e Norvell* (1978). Este trabalho evidenciou a capacidade de extracção deste agente complexante, para micronutrientes do solo, nomeadamente, Zn, Cu, Fe e Mn. Foram testadas várias condições de extracção com variação da concentração, temperatura e tempo de agitação. As quantidades de Mn^{2+} extraídas variaram entre 1.2 e 32.0 $mg.Kg^{-1}$. A determinação de Mn^{2+} extractável com DTPA foi, entre os micronutrientes estudados, a mais afectada pela variação do tempo de agitação. Ao aumentar-se o tempo de agitação havia um aumento significativo da quantidade do catião extraída, talvez devido a processos de redução ocorridos durante a agitação.

Os resultados apresentados na tabela 4.2. e no gráfico 4.12. confirmam, para o solo estudado, os resultados obtidos por *Lindsay e Norvell*. Houve um aumento muito significativo da quantidade de Mn^{2+} extraída, com o aumento do tempo de agitação e os valores de concentração obtidos estão dentro do intervalo de valores indicado por aqueles autores.

A quantidade de Mn^{2+} extraída, do solo em estudo, parece ser favorecida pela utilização de soluções extractantes com pH ácido, pois os extractantes em que se obteve maiores concentrações do ião foram H_3PO_4 , NH_4CH_3COO pH 4 e água acidulada pH 3.4.

4.1.3. Razão Mg^{2+}/Mn^{2+} no solo

Como foi proposto por *Goss e Carvalho* (1992) o crescimento saudável do trigo e, conseqüentemente, o aumento da produção, parece depender da razão Mg^{2+}/Mn^{2+} na planta e não da quantidade absoluta do catião causador de toxicidade. Devido a isto, parece vantajoso determinar-se a razão dos dois iões no solo obtida com cada condição de extracção. Na tabela 4.13. apresentam-se os valores médios da razão Mg^{2+}/Mn^{2+} no solo obtidos com cada condição de extracção. Para uma mesma coluna, os valores seguidos de letra igual não são significativamente diferentes ($p \leq 0,01$) e os seguidos de letra diferente são significativamente diferentes (ANOVA-*Microsoft Excel versão 7.0 1995*). Os valores da razão entre os dois iões obtidas em quintuplicado, bem como o respectivo tratamento estatístico apresentam-se em anexo. As letras de uma dada coluna não têm qualquer relação com as semelhantes em colunas diferentes.

Tabela 4.3. Razão das concentrações Mg^{2+}/Mn^{2+} nos solos (concentrações em $mg.Kg^{-1}$) obtida para as várias condições de extracção.

$[Mg^{2+}] / [Mn^{2+}]$ (concentrações em $mg.Kg^{-1}$)											
CaCl₂		KCl		H₃PO₄		NH₄CH₃COO 1.0 mol.L⁻¹		H₂O		DTPA	
0.01 mol.L⁻¹		0.1 mol.L⁻¹		0.033 mol.L⁻¹		pH 4		Sem adição de ácido pH 6.05			
1h	2.07 ^c	1h	1.82 ^b	1h	0.62 ^c	1h	14.76 ^d	1h	-	1h	6.15 ^c
24h	1.44 ^b	24h	1.84 ^b	24h	0.23 ^a	24h	0.43 ^a	24h	-	24h	1.39 ^b
48h	1.53 ^b	48h	2.87 ^e	48h	0.30 ^b	48h	0.45 ^a	48h	-	48h	0.99 ^a
0.1 mol.L⁻¹		1.0 mol.L⁻¹				pH 7		+ 1mL HNO₃ 0.5 mol.L⁻¹ pH 4.05			
1h	2.23 ^c	1h	2.42 ^d			1h	7.69 ^c	1h		1.95 ^d	
24h	1.44 ^b	24h	2.08 ^c			24h	4.05 ^b	24h		0.58 ^b	
48h	1.29 ^a	48h	1.37 ^a			48h	4.37 ^b	48h		0.44 ^c	
1.0 mol.L⁻¹		3.0 mol.L⁻¹				pH 9		+ 2mL HNO₃ 0.5 mol.L⁻¹ pH 3.40			
1h	5.50 ^e	1h	6.73 ^f			1h	-	1h		1.75 ^d	
24h	13.20 ^f	24h	24.39 ^g			24h	-	24h		0.30 ^b	
48h	2.29 ^d	48h	22.44 ^h			48h	-	48h		0.24 ^a	

A variabilidade da razão das concentrações dos dois iões, obtida com os diversos extractantes, parece ser menor do que as concentrações de cada ião isoladas. Além disso, parece existir uma tendência geral para a diminuição da razão com o tempo de agitação da suspensão, excepto para o KCl.

O objectivo principal deste trabalho foi, como já foi referido, a tentativa de aferição de métodos de determinação de magnésio e manganês no solo que pudesse prever a toxicidade de Mn na planta. Foram testados vários extractantes químicos e várias condições de extracção para os dois catiões. Os resultados obtidos, para as concentrações de Mg^{2+} e Mn^{2+} , foram substancialmente diferentes para os vários extractantes e condições de extracção. No entanto, o mais importante seria eleger qual o melhor método para , a partir da quantidade no solo, prever a quantidade dos dois catiões absorvidos pela variedade de planta estudada. Para tal, será necessário

relacionar os valores obtidos para as concentrações dos dois catiões e da sua razão no solo, com cada condição de extracção e tentar, assim, aferir o melhor método. A secção seguinte discute os resultados obtidos para a planta, no ensaio em vasos realizado.

4.2. Ensaio em vasos

4.2.1. Análise da solução nutritiva do solo

4.2.1.1. Concentração em magnésio na solução nutritiva do solo

As valores médios das concentrações em magnésio obtidas na solução do solo apresentam-se nas tabela 4.4. e 4.5. Valores seguidos de letras diferentes são significativamente diferentes, com o grau de confiança indicado.

Tabela 4.4. Concentração em Mg(II) na solução nutritiva do solo ao longo do tempo com e sem planta.

Série	Tempo (semana)	Conc. Mg(II) (mg L ⁻¹ solução do solo)
1	0 (inicial)	1.06 ^a
2	2 (sem planta)	0.85 ^a
3	4 (sem planta)	1.15 ^a
4	2 (com planta)	4.79 ^a
5	4 (com planta)	7.89 ^a

Tabela 4.5. Concentração em Mg(II) na solução nutritiva do solo para os diferentes tratamentos efectuados ao solo

Série	Tratamento	Conc. Mg(II) (mg L ⁻¹ solução do solo)
6	Sem tratamento	15.07 ^b
7	CaCO ₃	4.45 ^{a***}
8	CaCO ₃ + MgSO ₄	17.26 ^b

P ≤ 0.05, ** P ≤ 0.01 e * P ≤ 0.001**

O objectivo das séries 1,2 e 3 foi o de verificar se haveria alteração da concentração dos dois catiões em estudo, na solução do solo e sem a presença de

planta, ao longo do tempo. No caso do magnésio os resultados obtidos, nestas séries, não são significativamente diferentes (figura 4.13.), ou seja, a sua concentração não variou ao longo das quatro semanas do ensaio.

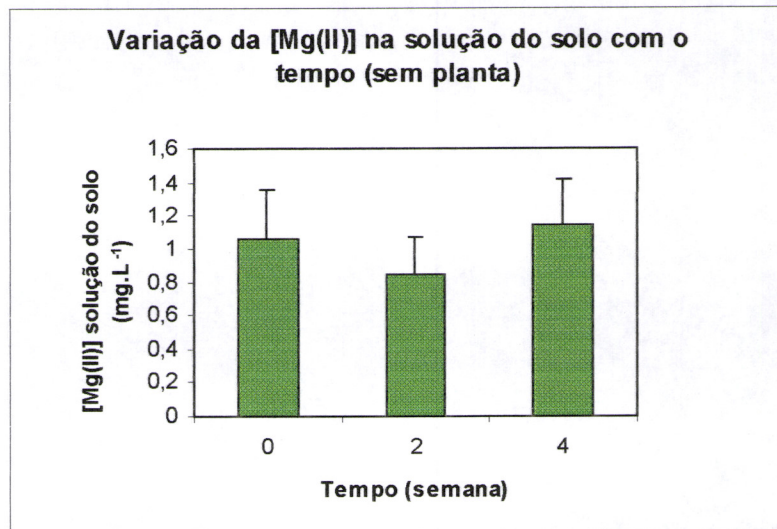


Figura 4.13. Variação da concentração em magnésio (mg.L^{-1}), na solução do solo sem planta, ao longo do tempo.

No caso das séries 4 e 5, em que o objectivo foi semelhante ao das séries anteriores mas, com a presença de planta (figura 4.14), também não se registaram diferenças significativas da concentração em magnésio em relação à série 1 (controle). No entanto, apesar de estas diferenças não serem significativas, parece existir um ligeiro aumento da concentração do ião, a confirmar com estudos posteriores durante um período de tempo mais longo.

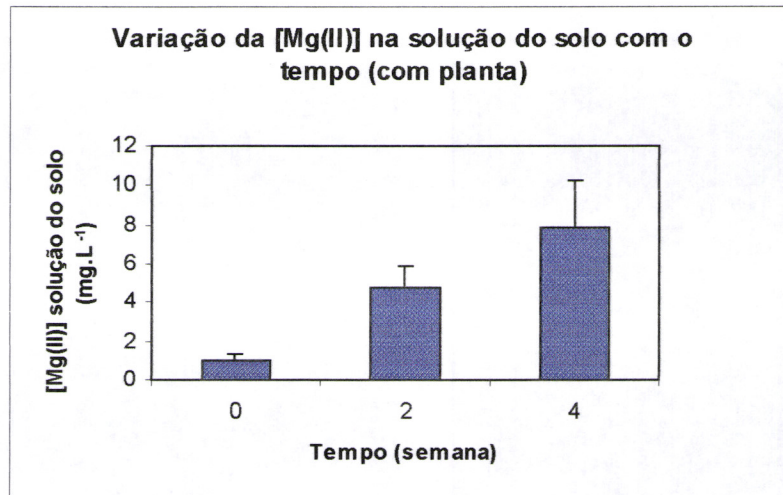


Figura 4.14. Variação da concentração em magnésio (mg.L^{-1}), na solução do solo com planta, ao longo do tempo.

Nas séries de vasos 6, 7 e 8 pretendeu verificar-se a variação da concentração em magnésio, na solução do solo, com a aplicação de tratamentos ao solo. Assim, a série 6 serviu de controle, ou seja, não foi aplicado qualquer tratamento. Na série 7 aplicou-se carbonato de cálcio e na série 8 carbonato de cálcio e sulfato de magnésio.

A concentração de magnésio na solução do solo diminuiu muito significativamente com a aplicação de carbonato de cálcio (figura 4.16). Estes resultados são concordantes com os obtidos por Goss *et al* (1992). Estes autores obtiveram uma diminuição, de um factor de 10, da concentração em magnésio na solução do solo, com a aplicação de carbonato de cálcio (550 mg.Kg^{-1}) a um solo onde foi também plantada uma variedade de trigo.

Esta diminuição da quantidade de magnésio na solução do solo, na presença de cálcio, pode ser devida a uma diminuição da solubilização do Mg(II) com o aumento da concentração de outros iões em solução. Uma outra razão para esta diminuição da quantidade de magnésio poderá ser uma maior absorção deste catião, pela planta, na

presença de cálcio, diminuindo assim a sua concentração na solução do solo. É possível que exista uma competição, entre os dois cátions, pelos sítios activos das membranas das raízes, em que o ião Mg^{2+} esteja, eventualmente, em vantagem.

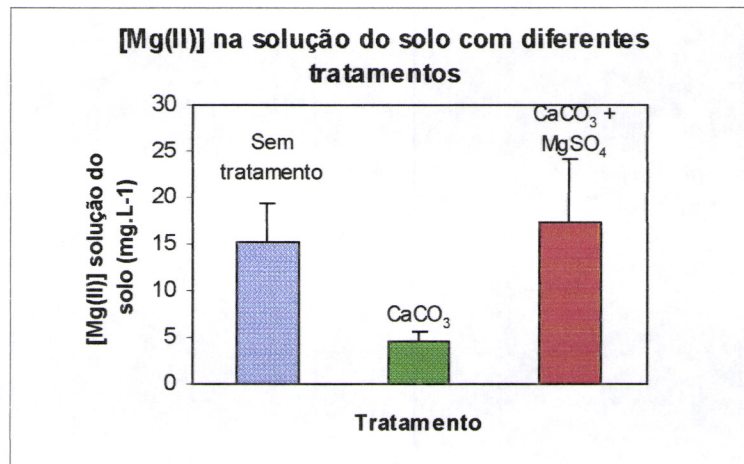


Figura 4.15. Variação da concentração em magnésio ($mg.L^{-1}$), na solução do solo, com a aplicação de carbonato de cálcio e carbonato de cálcio adicionado de sulfato de magnésio ao solo.

Os resultados obtidos com na série 7 confirmam, de certa forma, os obtidos na série 8. Apesar de se ter adicionado magnésio, a sua concentração, na solução do solo, não aumenta significativamente em relação ao tratamento 7 provavelmente, devido à adição simultânea de cálcio, neste tratamento do solo.

4.2.1.2. Concentração em manganês na solução nutritiva do solo

As valores das concentrações em manganês obtidas na solução do solo apresentam-se na tabela 4.6 e 4.7. Mais uma vez, valores seguidos de letras diferentes são significativamente diferentes, com o grau de confiança indicado. O grau de confiança, indicado nos valores de concentração correspondentes às séries 7 e 8, diz respeito à diferença entre esses tratamentos e o controle, indicando-se também, entre parêntesis, o grau de confiança da diferença entre os dois tratamentos aplicados ao solo (séries 7 e 8). As séries 2, 3, 4 e 5 foram comparadas, estatisticamente, com a série 1 uma vez que, pretendia verificar-se a variação da concentração ao longo do tempo, e foi esta a série cuja solução do solo foi extraída no início do ensaio.

Tabela 4.6. Concentração em Mn(II) na solução nutritiva do solo ao longo do tempo com e sem planta.

Série	Tempo (semana)	Conc. Mn(II) (mg L ⁻¹ solução do solo)
1	0 (inicial)	1.04 ^a
2	2 (sem planta)	4.40 ^{b***}
3	4 (sem planta)	1.66 ^a
4	2 (com planta)	8.76 ^{c**}
5	4 (com planta)	11.36 ^{c**}

P ≤ 0.05, ** P ≤ 0.01 e * P ≤ 0.001**

Tabela 4.7. Concentração em Mn(II) na solução nutritiva do solo para os diferentes tratamentos efectuados ao solo

Série	Tratamento	Conc. Mn(II) (mg L ⁻¹ solução do solo)
6	Sem tratamento	25.64 ^c
7	CaCO ₃	3.18 ^{b**(*)}
8	CaCO ₃ + MgSO ₄	0.58 ^{a**(*)}

P ≤ 0.05, ** P ≤ 0.01 e * P ≤ 0.001**

A análise dos resultados obtidos nas séries 1, 2 e 3 evidenciam um aumento muito significativo da concentração de Mn(II), na solução do solo, nas primeiras duas semanas, voltando a diminuir, para valores semelhantes aos iniciais, na quarta semana. Estes resultados são de alguma maneira anómalos, uma vez que, como não foi semeada planta nestes vasos, e como estes estavam cobertos com película aderente, não existiu acção de agentes exteriores ao solo. Um aumento da quantidade de Mn, na solução do solo, deverá ter sido devida a alterações na solubilidade deste elemento no solo. O aumento da solubilidade terá, provavelmente, sido originada por alterações das condições de oxidação/redução do solo provocadas, eventualmente, por diminuição do arejamento do solo naquele período de tempo, voltando ao normal depois de decorridas quatro semanas.

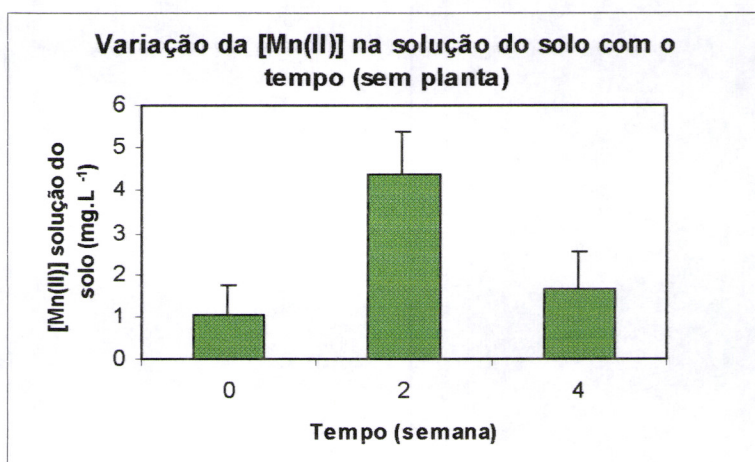


Figura 4.16. Variação da concentração em manganês (mg.L^{-1}), na solução do solo sem planta, ao longo do tempo.

Em relação aos resultados obtidos nas séries 4 e 5, há um aumento significativo da quantidade de Mn (II), na solução do solo, nas primeiras duas semanas mas, que se mantém nas últimas duas semanas (figura 4.17).

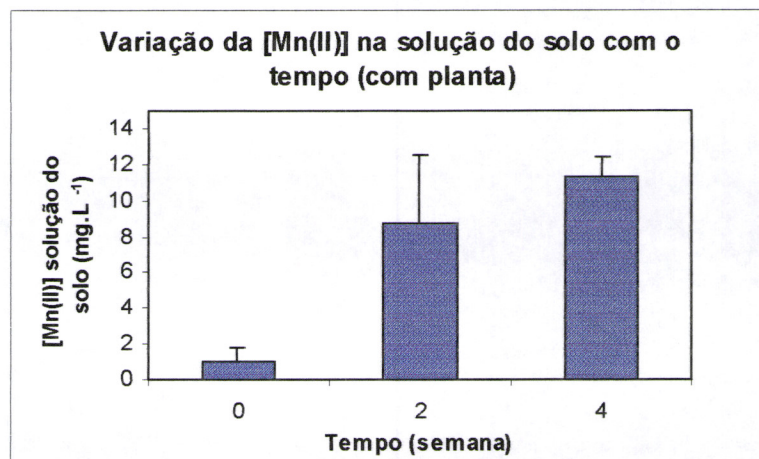


Figura 4.17. Variação da concentração em manganês (mg.L^{-1}), na solução do solo com planta, ao longo do tempo.

O aumento da quantidade de Mn(II) na solução, na presença de planta, pode ser também devido à alteração do equilíbrio de solubilidade do catião, entre a solução do solo e os sítios de troca do complexo do solo. A razão porque este aumento não é semelhante ao verificado sem planta, ou seja, há um aumento depois de duas semanas mas não volta a diminuir, pode ser devido à própria presença da planta. Na zona imediatamente circundante das raízes, o pH do solo costuma ter valores mais ácidos do que noutras zonas do solo. Como a planta cresceu no vaso, praticamente todo o solo dentro desta está em redor da raiz, e portanto, a pH mais baixo provocando um aumento da solubilidade de manganês. Como a presença da planta é uma constante durante as quatro semanas estas condições de solubilidade não são alteradas e, portanto, a quantidade de Mn(II) não volta a diminuir.

A figura 4.18 representa a variação da concentração em Mn(II) , na solução do solo, com aplicação de tratamento ao solo.

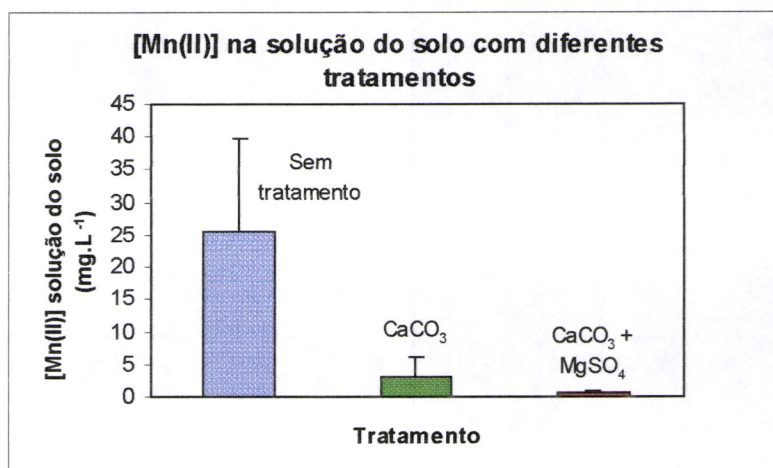


Figura 4.18. Variação da concentração em manganês (mg.L^{-1}), na solução do solo, com a aplicação de carbonato de cálcio e carbonato de cálcio adicionado de sulfato de magnésio ao solo.

Na série de vasos em que foi aplicado carbonato de cálcio aos solos, verificou-se uma diminuição significativa da concentração do ião na solução. A aplicação de carbonato de cálcio produz dois efeitos: o aumento do pH e o aumento da concentração em cálcio. Os resultados obtidos são concordantes com o facto, já referido, de que a pH elevado a quantidade de Mn no estado de oxidação II é pequena, estando este sob outras formas mais oxidadas e que não predominam na solução do solo.

Quando se aplicou carbonato de cálcio e sulfato de magnésio houve também uma diminuição significativa da quantidade de Mn(II) na solução do solo. Além disso, a diminuição foi mais acentuada do que a provocada pelo tratamento com CaCO_3 , embora a diferença tenha sido pouco significativa.

4.2.1.3. Razão das concentrações Mg(II)/Mn(II) na solução nutritiva do solo

Os valores médios da razão das concentrações (em mg.L^{-1}) Mg(II) / Mn(II) na solução do solo apresentam-se nas tabelas 4.8 e 4.9. Os resultados são apresentados da forma descrita na secção 4.2.1.2.

Tabela 4.8. Razão das concentrações Mg(II) / Mn(II) na solução nutritiva do solo ao longo do tempo com e sem planta.

Série	Tempo (semana)	[Mg(II)] / [Mn(II)] solução do solo (concentrações em mg.L^{-1})
1	0 (inicial)	1.93 ^a
2	2 (sem planta)	0.21 ^a
3	4 (sem planta)	1.04 ^a
4	2 (com planta)	0.59 ^a
5	4 (com planta)	0.84 ^a

Tabela 4.9. Razão das concentrações Mg(II) / Mn(II) na solução nutritiva do solo para os vários tratamentos efectuados ao solo.

Série	Tratamento	[Mg(II)] / [Mn(II)] solução do solo (concentrações em mg.L^{-1})
6	Sem tratamento	0.74 ^a
7	CaCO ₃	2.67 ^{b(*)}
8	CaCO ₃ + MgSO ₄	34.69 ^{c(*)}

P ≤ 0.05, ** P ≤ 0.01 e * P ≤ 0.001**

O valor da razão Mg(II)/Mn(II), na solução do solo, não foi significativamente alterada ao longo do tempo quer na presença, quer na ausência de planta (figuras 4.19. e 4.20).

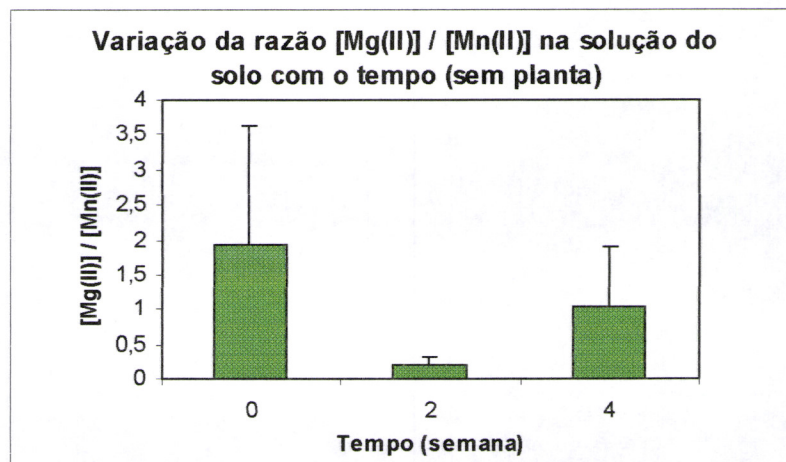


Figura 4.19. Variação da razão das concentrações Mg(II) / Mn(II) (concentrações em mg.L^{-1}), na solução do solo sem planta, ao longo do tempo.

Apesar de se ter verificado aumento da quantidade de Mn, na solução do solo nas primeiras duas semanas, esse aumento não produziu alterações na razão dos dois íons, no mesmo período de tempo

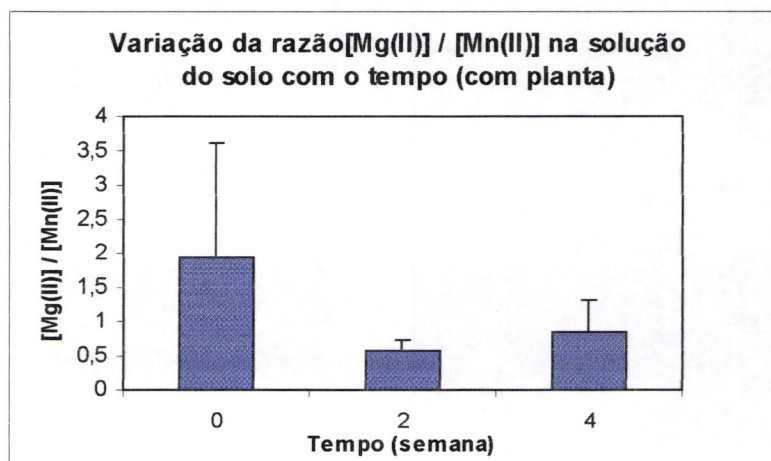


Figura 4.20. Variação da razão das concentrações Mg(II) / Mn(II) (concentrações em mg.L^{-1}), na solução do solo com planta, ao longo do tempo.

As alterações da quantidade de Mn(II) na solução do solo, na presença de planta, não alteraram também a razão dos dois íons na solução.

Os valores obtidos para a razão Mg(II)/Mn(II) na solução do solo com os tratamentos efectuados ao solo ilustram-se na figura 4.21.

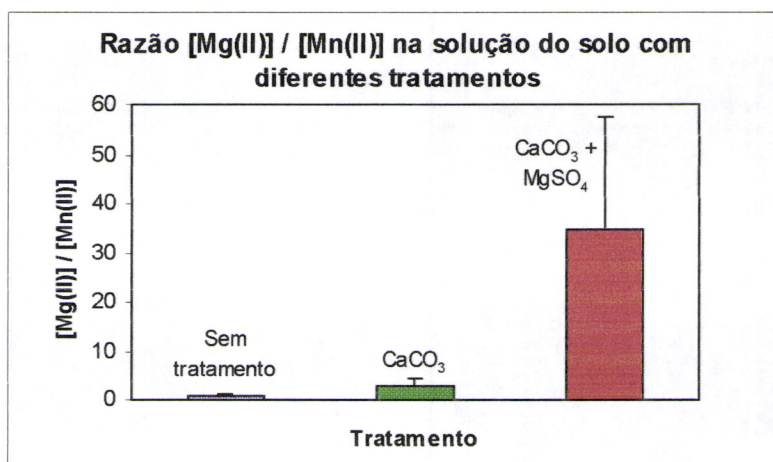


Figura 4.21. Variação da razão das concentrações Mg(II) / Mn(II) (concentrações em mg.L⁻¹), na solução do solo, com a aplicação de carbonato de cálcio e carbonato de cálcio adicionado de sulfato de magnésio ao solo.

Os valores obtidos estão em conformidade com os obtidos para as concentrações em Mg(II) e Mn(II). Quando se aplicou CaCO₃ houve uma diminuição da quantidade de Mg(II) mas, como também se registou uma diminuição da quantidade de Mn(II), a razão dos dois íons aumentou, pouco significativamente, em relação à série de vasos sem tratamento. Na série em que foram aplicados os dois tratamentos esse aumento foi um pouco mais significativo pois, além de ter havido diminuição da quantidade de Mn(II), a adição de sulfato de magnésio aumentou a quantidade de Mg(II) na solução.

4.2.2. Análise da planta

4.2.2.1. Concentração interna de magnésio

Os valores médios obtidos para a concentração interna em Mg^{2+} na planta (em $mg.g^{-1}$) apresentam-se na tabela 4.10. e na figura 4.22.

Tabela 4.10. Concentração interna em Mg^{2+} na planta.

Série	Conc. Mg^{2+} ($mg.g^{-1}$)
6	2.22 ^a
7	2.22 ^a
8	3.95 ^{b**}

* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$ e *** $P \leq 0.001$

Com a aplicação de carbonato de cálcio ao solo não se verificou variação significativa da quantidade de magnésio, absorvida pela planta.

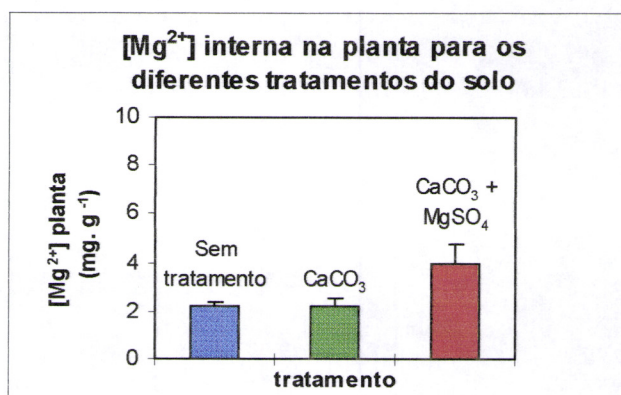


Figura 4.22. Variação da concentração interna em Mg^{2+} na planta, com a aplicação de carbonato de cálcio e carbonato de cálcio adicionado de sulfato de magnésio ao solo.

Estes resultados confirmam que, a diminuição da concentração em magnésio na solução do solo, com este mesmo tratamento, não foi devida a um aumento da absorção de Mg^{2+} pela planta. Esta diminuição da concentração de $Mg(II)$ na solução do solo pode ser, simplesmente, devida ao facto de , na presença de uma maior quantidade de iões em solução por adição de carbonato de cálcio, não seja possível a solubilização total de todos eles por saturação da solução.

A adição de $CaCO_3 + MgSO_4$, no tratamento aplicado à série de vasos 8, provocou um aumento significativo da quantidade de Mg^{2+} na planta, como seria de esperar devido ao aumento da quantidade de Mg^{2+} adicionado ao solo. Devido a este aumento de absorção pela planta, a quantidade de magnésio na solução do solo, nestes vasos depois de se ter retirado a planta, manteve-se semelhante aos vasos em que se não tinha adicionado sulfato de magnésio.

A aplicação de carbonato de cálcio ao solo deve, por isso, ser acompanhada de um tratamento com magnésio, para evitar uma possível deficiência deste ião na planta (Thompson and Troeh, 1978), que neste caso não se verificou.

4.2.2.2. Concentração interna em manganês na planta

As concentrações internas em Mn^{2+} na planta apresentam-se na tabela 4.11 e ilustram-se na figura 4.23. Valores seguidos de letra diferente são significativamente diferentes do controle (série 6), com o grau de confiança indicado. Apresenta-se também, entre parêntesis, o grau de confiança da diferença da concentração em Mn, entre os dois tratamentos aplicados ao solo.

Tabela 4.11. Concentração interna em Mn^{2+} na planta.

Série	Conc. Mn^{2+} ($mg.g^{-1}$)
6	1.19 ^c
7	0.50 ^{b**}
8	0.22 ^{a***(****)}

* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$ e *** $P \leq 0.001$

A aplicação de carbonato de cálcio diminuiu muito significativamente a quantidade de Mn^{2+} absorvido pela planta porque com este tratamento diminui, como já foi referido, o pH do solo diminuindo a quantidade de Mn^{2+} disponível à planta, facto que foi confirmado pela diminuição da quantidade daquele ião na solução do solo. Além disso, a presença do ião Ca^{2+} pode também diminuir a absorção de manganês pelas plantas (Löhnis, 1960 e Foy, 1983).

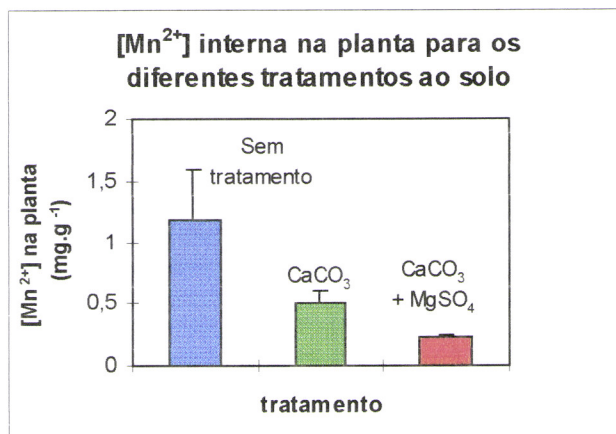


Figura 4.23. Variação da concentração interna em Mn²⁺ na planta, com a aplicação de carbonato de cálcio e carbonato de cálcio adicionado de sulfato de magnésio ao solo.

A adição de CaCO₃ + MgSO₄ ao solo provocou uma diminuição muito significativa da quantidade de Mn²⁺ absorvida pela planta., quer em relação ao controle quer ao outro tratamento efectuado. Estes resultados parecem confirmar a existência de uma competição entre, Mg²⁺ e Mn²⁺, pelos sitios activos das raízes, que provoca uma diminuição da quantidade de Mn²⁺ absorvida, como foi sugerido por Goss e Carvalho (1992). A adição conjunta dos dois tratamentos diminui a quantidade de Mn²⁺ absorvido, pela variedade de trigo estudada. Haverá naturalmente vantagem na aplicação de calcareo dolomítico a solos onde se cultive trigo, como foi sugerido por Carvalho *et al* (1991) para o trevo subterrâneo (*Trifolium Subterraneum* L.). No entanto, a calagem do solo pode também diminuir a disponibilidade de outros catiões no solo provocando toxicidade. Um outra forma ,para a resolução do problema da toxicidade de manganês para o trigo neste solo, será um estudo exaustivo das variedades tolerantes ou que discriminem o catião a nível da raiz.

4.2.2.3. Razão das concentrações de Mg^{2+}/Mn^{2+} internas na planta

Os valores para a razão das concentrações (em $mg.g^{-1}$) Mg^{2+}/Mn^{2+} internas na planta apresentam-se na tabela 4.12 e na figura 4.24. Os resultados são descritos da forma indicada na secção 4.2.2.2.

Tabela 4.12. Razão das concentrações de Mg^{2+}/Mn^{2+} internas na planta.

Série	$[Mg^{2+}] / [Mn^{2+}]$ (concentrações em $mg.g^{-1}$)
6	1.98 ^a
7	4.67 ^{b**}
8	17.87 ^{c***} (****)

* $P \leq 0.05$, ** $P \leq 0.01$ e *** $P \leq 0.001$

Como seria de prever, registou-se um aumento significativo da razão Mg^{2+}/Mn^{2+} na planta, com a aplicação de carbonato de cálcio pois, este tratamento diminuiu, como já se referiu, a quantidade de Mn^{2+} absorvida pela planta.

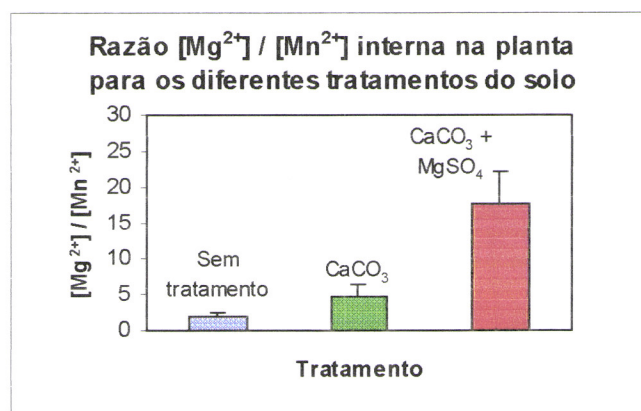


Figura 4.24. Variação da razão das concentrações (em $mg.g^{-1}$) Mg^{2+}/Mn^{2+} na planta, com a aplicação de carbonato de cálcio e carbonato de cálcio adicionado de sulfato de magnésio ao solo.

O aumento da razão, entre os dois cátions, foi ainda mais significativo quando se aplicou o tratamento conjunto de carbonato de cálcio e sulfato de magnésio. Este aumento deve-se por um lado, à diminuição da quantidade de Mn^{2+} absorvida provocada pela aplicação de $CaCO_3$ e $MgSO_4$ e por outro, ao aumento da quantidade de Mg^{2+} provocada pela adição de $MgSO_4$.

4.2.2.4. Quantidade de matéria seca obtida

Na tabela 4.13. apresentam-se os valores da quantidade de matéria seca de planta obtida por vaso. A série seis serviu de controle uma vez que, nesta série de vasos não foi aplicado nenhum tratamento ao solo. Os valores seguidos de letra diferente são significativamente diferentes, com o grau de confiança indicado.

Tabela 4.13. Quantidade de matéria seca por vaso.

Série	Matéria seca (g/vaso)
6	0.1567 ^a
7	0.2062 ^{b**}
8	0.2777 ^{c**}

* P ≤ 0.05, ** P ≤ 0.01 e *** P ≤ 0.001

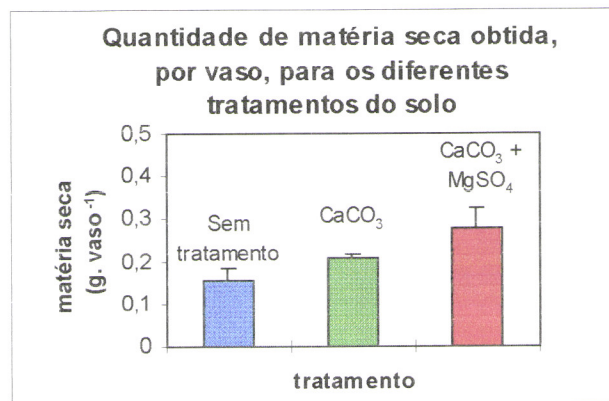


Figura 4.25. Quantidade de matéria seca obtida por vaso nos diferentes tratamentos aplicados ao solo (nada, carbonato de cálcio e carbonato de cálcio adicionado de sulfato de magnésio).

Nos vasos em que se aplicou CaCO_3 (série 8) houve um aumento significativo da produção de matéria seca. Este aumento da produção, para esta variedade de trigo, parece estar realmente relacionada com a toxicidade de Mn pois, com a aplicação daquele tratamento ao solo conseguiu-se uma efectivamente uma diminuição da quantidade do catião absorvido pela planta. Os resultados obtidos para a produção de matéria seca, com o segundo tratamento, são ainda mais elevados, o que vem confirmar que, o aumento da razão das concentrações de $\text{Mg}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ na planta, origina um aumento muito significativo da produção desta variedade de trigo. A razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ parece ser realmente, como sugerido por Le Bot *et al*, um bom indicador para o tratamento da toxicidade de manganês. Estes autores chegaram à conclusão que, quando esta razão diminuía, na planta, para valores inferiores a 20:1 o crescimento era significativamente diminuído, para a variedade de trigo por estes estudada (*Triticum aestivum* L. cv Mara). No entanto, para a variedade de trigo utilizada neste estudo (*Triticum aestivum* L. cv Almansor) a razão na planta na série 8 foi inferior (17.87) mas, não se verificaram sintomas de toxicidade e o crescimento aumentou significativamente, devido ao tratamento efectuado ao solo. Sugere-se, para estudos posteriores, a montagem de um ensaio com esta variedade onde se apliquem várias concentrações de carbonato de cálcio e sulfato de magnésio ao solo, de forma a tentar determinara a razão, abaixo da qual, a planta começa a demonstrar sintomas de toxicidade e a diminuir o seu crescimento.

4.3. Comparação dos resultados obtidos, para as concentrações de magnésio e manganês, no solo e na solução do solo com obtidos para a planta

4.3.1. Comparação dos valores obtidos no solo com os obtidos na planta

Com o objectivo de prever, qual o melhor método de avaliar a quantidade de Mg^{2+} e Mn^{2+} no solo, que pudesse prever a toxicidade de Mn na variedade de trigo estudada, compararam-se os referidos resultados.

As tabelas 4.14., 4.15. e 4.16. resumem as regressões lineares efectuadas para comparar os resultados obtidos para magnésio, manganês e razão Mg^{2+}/Mn^{2+} , com cada condição de extracção utilizada no solo, e os obtidos para a planta. Foram omitidas as condições extrantes para as quais, não se obteve qualquer relação das concentrações no solo, com as correspondentes na planta.

Tabela 4.14. Regressões lineares de concentrações em Mg^{2+} extractável no solo (em $mg.Kg^{-1}$) versus concentrações em Mg^{2+} na planta (em $mg.g^{-1}$). $x = [Mg^{2+}]$ solo; $y = [Mg^{2+}]$ planta.

Extractante	Agitação (h)	Equação de regressão	r^2 ($P \leq 0.05$)
$CaCl_2$ 0.01 mol.L ⁻¹	24	$y = 0.1082x + 0.9327$	0.35
	48	$y = 0.0352x + 1.8159$	0.04
$CaCl_2$ 0.1 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.0402x + 1.7691$	0.55
	24	$y = 0.0678x + 1.3046$	0.16
	48	$y = 0.0474x + 1.6448$	0.09
KCl 1.0 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.1907x + 0.2681$	0.31
	24	$y = 0.174x + 0.1671$	0.36
	48	$y = 0.0617x + 1.376$	0.02
KCl 3.0 mol.L ⁻¹	48	$y = 0.0054x$	0.23
H_3PO_4 0.033 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.1482x$	0.32
	48	$y = 0.0274x + 10175$	0.09
DTPA	48	$y = 0.0987x + 1.196$	0.10
NH_4CH_3COO 1.0 mol.L ⁻¹ pH 9	48	$y = 0.1227x + 1.5597$	0.36
H_2O	24	$y = 0.221x + 0.0958$	0.60
$H_2O + 1 mL HNO_3$ 0.5 mol.L ⁻¹	24	$y = 0.0738x + 1.3237$	0.07
$H_2O + 2 mL HNO_3$ 0.5 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.1589 + 0.6158$	0.65
	24	$y = 0.1319x + 0.8706$	0.15
	48	$y = 0.1352x + 0.4502$	0.14

Os coeficientes de determinação (r^2) obtidos não são muito elevados, o que prova a dificuldade de se aferir um método de determinação do catião, disponível à planta, no solo. No entanto, quando se utilizou como condição de extracção a solução $H_2O + 2mL HNO_3$ com agitação 1h, o coeficiente obtido foi 0.65 (figura 4.26.). Entre as condições estudadas, esta parece ser a mais adequada para a determinação da quantidade de Mg^{2+} , neste solo, disponível a esta variedade de trigo.

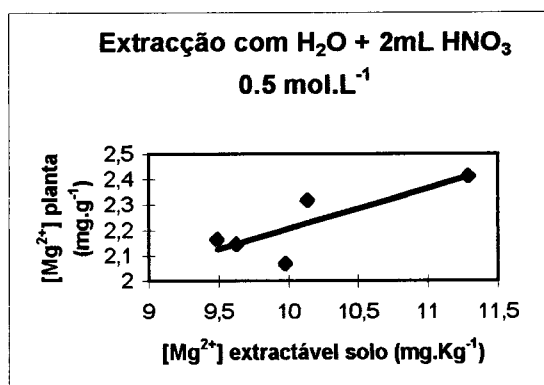


Figura 4.26. Recta de regressão para [Mg²⁺] extractável no solo (em mg.Kg⁻¹) versus [Mg²⁺] na planta (em mg.g⁻¹) utilizando como condição de extracção H₂O + 2 mL HNO₃ 0.5 mol.L⁻¹ com agitação durante 1h. A recta de regressão foi $y = 0.1589 + 0.6158x$ com $R^2 = 0.65$ e erro padrão 0.0955.

Na tabela 4.16. apresentam-se as regressões lineares, e respectivos coeficientes de determinação (r^2), obtidos para a previsão de Mn²⁺ na planta a partir da determinação no solo, utilizando as várias condições de extracção. Novamente, foram omitidas as extracções em que não se obteve relação entre a quantidade de Mn²⁺ no solo e na planta.

Tabela 4.16. Regressões lineares de concentrações em Mn^{2+} extractável no solo (em $mg.Kg^{-1}$) versus concentrações em Mn^{2+} na planta (em $mg.g^{-1}$). $x = [Mn^{2+}]$ solo; $y = [Mn^{2+}]$ planta.

Extractante	Agitação (h)	Equação de regressão	r^2 ($P \leq 0.05$)
$CaCl_2$ 0.01 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.2063x$	0.10
$CaCl_2$ 0.1 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.2373x$	0.18
$CaCl_2$ 1.0 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.2851x$	0.12
KCl 0.1 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.2594x$	0.17
KCl 1.0 mol.L ⁻¹	24	$y = 0.209x$	0.28
KCl 3.0 mol.L ⁻¹	48	$y = 0.0653x$	0.10
DTPA	48	$y = 0.051x + 0.6455$	0.13
NH_4CH_3COO 1.0 mol.L ⁻¹ pH 4	1	$y = 0.1141x + 1.087$	0.10
	48	$y = 0.0331x + 0.00527$	0.03
NH_4CH_3COO 1.0 mol.L ⁻¹ pH 7	24	$y = 0.1928x + 0.5427$	0.04
	48	$y = 0.4119x + 0.0117$	0.06
$H_2O + 1$ mL HNO_3 0.5 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.2237x$	0.09
	24	$y = 0.0567x$	0.21
$H_2O + 2$ mL HNO_3 0.5 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.2058x$	0.09

Como se pode observar na tabela 4.16 as relações entre a quantidade no solo, utilizando as condições de extracção estudadas, e a quantidade na planta não têm coeficientes de determinação (r^2) muito elevados. O maior coeficiente obtido foi 0.28, quando se utilizou a condição de extracção KCl 1.0 mol.L⁻¹ agitação 24h.

A determinação de manganês nos solos, utilizando extractantes químicos, não parece ser um bom indicador da quantidade disponível para a planta. Provavelmente terá que se utilizar a determinação na solução do solo para fazer esta previsão.

Os valores obtidos para a razão Mg^{2+}/Mn^{2+} no solo, utilizando as várias condições de extracção, também não originaram coeficientes de determinação (r^2) elevados, quando comparados com os valores da planta (tabela 4.17). O valor mais elevado foi 0.35 utilizando como condição de extracção KCl 1.0 mol.L⁻¹ agitação 24h.

Tabela 4.17. Regressões lineares da razão das concentrações Mg^{2+}/Mn^{2+} extractáveis no solo (em $mg.Kg^{-1}$) versus razão das concentrações Mg^{2+}/Mn^{2+} na planta (em $mg.g^{-1}$).
 $x = [Mg^{2+}] / [Mn^{2+}]$ solo; $y = [Mg^{2+}] / [Mn^{2+}]$ planta.

Extractante	Agitação (h)	Equação de regressão	r^2 ($P \leq 0.05$)
$CaCl_2$ 0.01 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.9588x$	0.25
$CaCl_2$ 1.0 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.3604x$	0.17
	24	$y = 0.0862x + 0.8435$	0.03
KCl 1.0 mol.L ⁻¹	24	$y = 0.955x$	0.35
	48	$y = 1.4423x$	0.07
KCl 3.0 mol.L ⁻¹	48	$y = 0.0884x$	0.13
NH_4CH_3COO 1.0 mol.L ⁻¹ pH 4	1	$y = 0.0091 + 1.8477$	0.02
	48	$y = 4.2253x + 0.0791$	0.12
NH_4CH_3COO 1.0 mol.L ⁻¹ pH 7	24	$y = 0.3751x + 0.4619$	0.13
	48	$y = 0.1618x + 1.274$	0.04
$H_2O + 1 mL HNO_3$ 0.5 mol.L ⁻¹	1	$y = 0.6017x + 0.8285$	0.13
	24	$y = 3.445x$	0.24

Os resultados obtidos evidenciam a dificuldade, referida por muitos autores (Reisenauer, 1988), em aferir um método de determinação da quantidade de nutrientes no solo, que possa prever a quantidade destes, absorvida pela planta. Neste estudo, apenas se conseguiu um coeficiente de determinação (r^2) superior a 50% para a determinação de magnésio, o que parece indicar que provavelmente a solução do solo, será um meio mais promissor para este tipo de previsões em solos ácidos e para a cultura do trigo.

4.3.1. Comparação dos valores obtidos na solução do solo com os obtidos na planta

Apesar do objectivo da aplicação de tratamentos ao solo (séries 6, 7 e 8), e da determinação das quantidades dos catiões na solução do solo, ter sido o de verificar o efeito destes na quantidade absorvida pela planta, relacionou-se também os valores das concentrações em Mg(II) e Mn(II) na solução com os valores correspondentes na planta. As regressões lineares obtidas apresentam-se na tabela 4.18. e na figura 4.27.

Tabela 4.18. Regressões lineares das concentrações em Mg(II), Mn(II) e razão Mg(II)/Mn(II) na solução do solo (em mg.L^{-1}) versus concentrações em Mg^{2+} , Mn^{2+} e razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ na planta (em mg.g^{-1}). $x = [\text{Mg(II)}]$, $[\text{Mn(II)}]$ ou razão Mg(II)/Mn(II) solução do solo; $y = [\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Mn}^{2+}]$ ou razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ planta.

	Equação de regressão	r^2 ($P \leq 0.05$)	Erro padrão
Magnésio	$y = 0.092x + 1.6667$	0.401	7.50
Manganês	$y = 0.0354x + 0.2879$	0.965	3.63
Razão Mg/Mn	$y = 0.4436x + 2.5432$	0.988	2.91

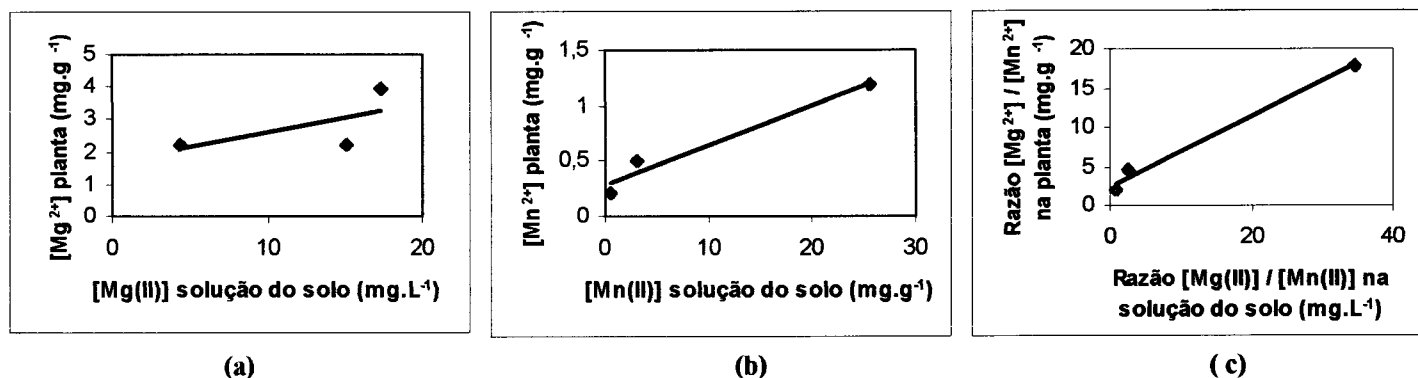


Figura 4.27. Representação gráfica da $[\text{Mg(II)}]$ (a), $[\text{Mn(II)}]$ (b) e razão $[\text{Mg(II)}] / [\text{Mn(II)}]$ (c) na solução do solo (em mg.L^{-1}) versus concentrações correspondentes na planta (em mg.g^{-1})

Os valores obtidos para r^2 neste caso são bastante elevados quer para a concentração em Mn(II) quer para a razão Mg(II)/Mn(II). No entanto, o valor mais elevado, 0.988, obteve-se para a razão Mg(II)/Mn(II) o que confirma que a determinação desta razão na solução do solo pode ser um indicador da mesma razão na planta e, conseqüentemente, do aparecimento de toxicidade de Mn, como o sugerido por Le Bot *et al.* No entanto, estes resultados devem ser confirmados com a utilização de mais amostras e com a determinação das quantidades de Mg(II), Mn(II) e razão Mg(II)/Mn(II) na solução do solo antes, durante e depois do crescimento da planta. Para um estudo posterior, como o sugerido na secção 4.2.2.4., será talvez vantajoso, a utilização da razão Mg(II)/Mn(II) determinada na solução do solo em vez de no próprio solo, como previsão para a quantidade dos dois catiões absorvida pela planta. Além disso, deverão ser testadas diferentes condições de manuseamento e condicionamento da amostra, antes da extracção da solução do solo, e diferentes métodos e condições de extracção.

Uma vez que os resultados obtidos neste trabalho dizem respeito apenas a um tipo de planta, deverá também aplicar-se o estudo da relação entre a razão Mg(II)/Mn(II) na solução do solo e na planta a diferentes grupos de plantas.



CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

- Os valores obtidos para as concentrações em Mg^{2+} e Mn^{2+} no solo, variaram bastante, com os vários extractantes químicos e condições de extracção.

- Apesar da EAAC ser uma das técnicas instrumentais de análise apropriadas para a determinação de nutrientes no solo disponíveis à planta (Ure, 1996), as regressões das relações entre os valores de concentração em Mg^{2+} , Mn^{2+} e sua razão, nos solos com os correspondentes na planta, têm coeficientes de determinação (r^2) muito baixos. Apenas na extracção do Mg^{2+} , com $H_2O + 2 \text{ mL } HNO_3 \text{ } 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$ agitação 1h, se obteve um coeficiente superior a 50% ($r^2 = 0.65$). Os métodos de extracção testados não parecem ser os mais adequados, para a determinação de magnésio e manganês disponíveis à planta como previsão para a toxicidade de manganês.

- Estes resultados confirmam a dificuldade, referida por muitos autores (Heisenhauer, 1988), em conseguir aferir um método de determinação de nutrientes, em especial o manganês, no solo disponíveis à planta.

- As regressões das relações entre as concentrações de $Mn(II)$ e razão $Mg(II)/Mn(II)$, na solução do solo e na planta, revelaram coeficientes de determinação muito elevados ($r^2 = 0.965$ para o $Mn(II)$, e $r^2 = 0.988$ para a razão). Assim, esta parece ser uma via com maior potencial para a previsão de toxicidade de manganês. No entanto, estes valores devem ser confirmados, em estudos posteriores, com maior quantidade de amostras, e para diferentes fases de crescimento da planta (antes, durante e depois do crescimento).

- Não se verificou variação significativa da concentração de Mg(II) e da razão Mg(II)/Mn(II), na solução do solo ao longo do tempo, com e sem planta, ao contrário da concentração em Mn(II) que aumentou, muito significativamente, nas primeiras duas semanas, em ambos os casos. Este aumento deve-se a alterações da solubilidade do Mn nos solos, no primeiro caso, devido, provavelmente, a alterações das condições redox do solo e no segundo, devido à presença das raízes da planta que poderá ter afectado o pH do solo e, conseqüentemente, a solubilidade do manganês. Esta variação temporal da quantidade de manganês na solução do solo deverá ser tida em conta, no planeamento experimental de estudos futuros em que se utilize esta solução, para fazer a previsão de toxicidade de manganês.

- A adição de carbonato de cálcio ao solo aumentou, significativamente, a quantidade de matéria seca de planta obtida.

Na solução do solo, a aplicação daquele tratamento diminuiu a quantidade de Mg(II) muito significativamente e a quantidade de Mn(II) significativamente, e aumentou a razão Mg(II)/Mn(II) pouco significativamente.

Na planta, não se verificou aumento significativo da quantidade de Mg^{2+} mas, a quantidade de Mn^{2+} diminuiu significativamente, aumentando também, apesar de pouco significativamente, a razão Mg^{2+}/Mn^{2+} .

- A aplicação de carbonato de cálcio, adicionado de sulfato de magnésio, aumentou significativamente a produção de matéria seca, quer em relação ao controlo quer em relação à adição de apenas carbonato de cálcio.

Na solução do solo, o referido tratamento não aumentou significativamente a concentração de Mg(II), provavelmente devido a um aumento da quantidade

absorvida pela planta; a quantidade de Mn(II) diminuiu significativamente e a razão Mg(II)/Mn(II) aumentou pouco significativamente mas, mais do que no tratamento só com carbonato de cálcio.

Na planta, este tratamento aumentou significativamente a quantidade de Mg²⁺ e diminuiu, muito significativamente, a quantidade de Mn²⁺ e a razão Mg²⁺/Mn²⁺, quer em relação aos vasos com solo sem tratamento, quer em relação aos com tratamento de carbonato de cálcio.

- Em resumo, o tratamento do solo com calcário dolomítico parece diminuir a toxicidade de manganês para o trigo (*Triticum aestivum* var. Almansor). A previsão da persistência, ou não, de sintomas na planta após a aplicação do referido tratamento, parece ser mais promissora utilizando a solução do solo para determinar as quantidades de magnésio, manganês e sua razão, do que a extracção do próprio solo, pelo menos nas condições de extracção utilizadas neste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA

- Adams, F., (1974). *Soil solution*. Carson, E.,W., (Ed.), *The Plant Root and Its Environment*, 441-481, Charlottesville: University Press of Virginia.
- Allen,S.E. (Edit.), (1989). *Chemical Analysis of Ecological Materials*. Blackwell Scientific Publications. Second edition, 7-45.
- Barnett,W.B., (1984). *A calibration algorithm for atomic absorption*. *Spectrochimica Acta*, **39B**:829-836.
- Beaty, R.D., (1988). *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry*. Perkin Elmer Corporation, Ltd.
- Bould, C., Bradfield, E.G. & Clarke, G.M., (1960). *J.Sci. Food Agric.*, **11**:229.
- Bromfield, S.M., (1979). *Manganous ion oxidation at pH values below 5.0 by cell free substances from Streptomyces sp. Cultures*. *Soil Biol. Biochem.* **11**:115-118.
- Brown, J.C., Devine, T.E., (1980). *Inheritance of tolerance or resistanceto manganese toxicity in soybeans*. *Agronomy Journal*, **72**:898-904.
- Burnell, J.N., (1988). *The biochemistry of manganese in plants*. In *Manganese in soil and plants*, Graham, R.J. *et al* (eds.), 125-137.
- Carvalho, M.J.G.P.R., (1987). *Factores Limitantes e Técnicas Culturais da Produção de Trigo no Alentejo*. Tese de Doutoramento, Universidade de Évora.
- Carvalho, M.J.G.P.R., Carvalho, R.J.M. e Lutticken, R., (1991). *Toxicidade de manganês em trevo subterrâneo (Trifolium Subterraneum L.) em solos Pg. Efeito da aplicação de cálcio e magnésio*. *Pastagens e Forragens*, **12**:133-139.

-
- Cox, F.R., (1987). *Micronutrient soil tests: correlation and calibration*. In *Soil testing: sampling, correlation, calibration and interpretation*. Brown, J.R. (ed), SSSA special publication number 21, Soil Science of America, Inc., 97-118.
 - Cresser, M.S. & Parsons, J.W., (1979). *Anal. Chim. Acta*, **109**:431.
 - Davies, J.G., (1996). *Soil pH and magnesium effects on manganese toxicity in peanuts*. *Journal of Plant Nutrition* **19(3&4)**:535-550.
 - Elamin, O.,M., and Wilcox, G.E., (1986 a). *Effect of magnesium and manganese nutrition on muskmelon growth and manganese toxicity*. *HortScience* **111(4)**: 582-587.
 - Elamin, O.,M., and Wilcox, G.E., (1986 b). *Effect of magnesium and manganese nutrition on watermelon growth and manganese toxicity*. *HortScience* **111(4)**: 588-593.
 - Elkhatib, E.A., Hern, J.L. and Staley, T.E., (1987). *A rapid centrifugation method for obtaining soil solution*. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **51**:578-583.
 - Foy, C.D., (1983). *The physiology of plant adaptation to mineral stress*. *Iowa State Journal of Research*, **57-4**:355-391.
 - Foy, C.D., (1984). *Physiological effects of hydrogen, aluminium and manganese toxicities in acid soils*. *Soil Acidity and Lyming- Agronomy Monograph n°12* (second edition), 57-97.
 - Foy, C.D., Chaney, R.L. and White, M.C., (1978). *The physiology of metal toxicity in plants*. *Annu. Rev. Plant Physiol.* **29**:511-566.
 - Foy, C.D., Webb, H.W. and Jones, J.E., (1981). *Adaption of cotton genotypes to an acid, manganese toxic soil*. *Agronomy Journal* **72**:107-111.
 - Fujimoto, C.K. and Sherman, G.D., (1946). *Effect od drying, heating and wetting on the level of exchangeable manganese in Hawaiian soils*. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **10**:107-117

- Geering, H.R., Hodgson, F. and Sdano, C., (1969). *Micronutrient cation complexes in soil solution: IV. The Chemical state of manganese in soil solution*. Soil Sci. Amer. Proc., **33**:81-85.
- Goss, M.J. and Carvalho, M.J.G.P., (1988). *Causes of variation in yields of wheat under dryland farming in Alentejo region of Portugal and some future prospects*. Proceedings of the International Conference on Dryland Farming, **14**:445-448.
- Goss, M.J. and Carvalho, M.J.G.P.R., (1992). *Manganese toxicity: The significance of magnesium for the sensitivity of wheat plants*. Plant and Soil **139**:91-98.
- Horst, W.J. and Marschner, H., (1978). *Effect of silicon on manganese tolerance of bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.)*. Plant and Soil **50**:287-303.
- Horst, W.J., (1988). *The physiology of manganese toxicity*. . Graham R.D. et al (eds.), Manganese in soils and plants, 175-188.
- Humt, J., (1982). Commun. Soil Sci. Plant Anal., **13**:49.
- Kamprath, E.J., Foy, C.D., (1972). *Lime-fertilizer-plant interactions in acid soils*. In R.W. Olsen et al (ed.) Fertilizer technology and use, 2nd ed., Soil Sci. Soc. of Am., 105-151, Madison, Wis.
- Krishnamurti, G.S.R. and Huang, P.M., (1992). *Dynamics of potassium chloride induced manganese released in different soil orders*. Soil Sci. Soc. Am. J. **56**:1115-1123.
- Lajunen, L.H.J., (1992). *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. The Royal Society of Chemistry. 31-151.
- Le Bot, J. et al (1990). *The significance of the magnesium to manganese ratio in plant tissues for growth and alleviation of manganese toxicity in tomato (*Lycopersicon esculentum*) and wheat (*Triticum aestivum*) plants*. Plant and Soil, **124**:205-210.

- Lindsay, W.L. & Norvell, W.A., (1978). *Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper*. Soil Sci. Soc. Am. J. **42**:421-428.
- Löhnis, M.P., (1960). *Effect of magnesium and calcium supply on the uptake of manganese by various crop plants*. Plant and Soil, **12-4**:339-376.
- Maas, E.V., Moore, D.P. and Mason, B.J., (1969). *Influence of calcium and magnesium on manganese absorption*. Plant Physiology **44**: 796-800.
- Main, R.K. and Schmidt, C.L.A., (1935). *Combinations of divalent manganese with proteins, amino acids and related compounds*. J. Gen. Physiol. **19**:127-147.
- McBride, M.B., (1982). *Electron spin resonance investigation of Mn²⁺ complexation in natural and synthetic organics*. Soil Sci. Soc. Am. J. **46**:1137-1143.
- McCay-Buis, T.S., Huber, D.M., Graham, R.D., Philips, J.D., Miskin, K.E., (1995). *Manganese seed content and take-all for cereals*. Journal of Plant Nutrition, **18(8)**:1711-1721.
- Mgema, W.G., Clark, R.B., (1993). *Screening sorghum for tolerance to excess manganese in solution culture*. Plant and Soil, **155/156**:493-496.
- Mgema, W.G., Clark, R.B., (1995). *Sorghum genotypic differences in tolerance to excess manganese*. Journal of Plant Nutrition, **18(5)**:983-993.
- Norvell, W.A., (1988). *Inorganic reactions of manganese in soils*. In R.D. Graham et al (eds.), *Manganese in soils and plants*, 37-58.
- Page, E.R., (1962). *Studies in soil and plant manganese II. The relationships of soil pH to manganese availability*. Plant and Soil **16**:247-257.
- Reisenauer, H.M., (1988). *Determination of plant-available soil manganese*. Graham R.D. et al (eds.), *Manganese in soils and plants*, 87-98.

-
- Ross, D.S., Wilmot, T.R. and Larsen, J., (1994). *Testing sugarbush soils: effects of sample storage and drying*. Commun. Soil Sci. Plant Anal., **25(17&18)**:2899-2908.
 - Rufty, T.W., Miner, G.S. and Raper, C.D., Jr, (1979). *Temperature effects on growth and manganese tolerance in tobacco*. Agronomy Journal, **71**:638-644.
 - Shuman, L.M., (1980). *Effects of soil temperature, moisture and air-drying on extractable manganese, iron, copper and zinc*. Soil Science **130(6)**:336-343.
 - Simon, J.E., Wilcox, G.E., Simini, M., Elamin, O.M., and Decoteau, D.R., (1986). *Identification of manganese toxicity and magnesium deficiency on melons grown in low-pH soils*. HortScience **21(6)**: 1383-1386.
 - Skoog, D.A. and Leary, J.J., (1992). *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, fourth edition, 196-233.
 - Smith, V.R., (1979). Commun. Soil Sci. Plant Anal., **10**:1067.
 - Tan, K.H., (1994). *Environmental soil science*. Marcel Dekker, Inc, 159-177.
 - Telles Grilo, (1997). *Caracterização do solo da Herdade Experimental da Mitra-Évora*. (Por Publicar)
 - Thompson, L.M., Troeh, F.R., (1978). *Soils and Soil Fertility*. McGraw-Hill Inc., fourth edition, 305-319.
 - Tome, J.B., Dechen, A.R., Atkinson, (1996). *Effects of moist storage and different drying temperatures on the extractability of iron, copper, manganese and zinc in soil samples*. Commun. Soil Sci. Plant Anal., **27(11&12)**:2591-2611.
 - Tu, S., Racz, G.J. and Cho, C.M., (1995). *Extraction of manganese from soils with potassium salts*. Soil Sci. Soc. Am. J. **59**:1280-1288.
 - Ure, A.M., (1996). *Single extraction schemes for soil analysis and related applications*. The Science of Total Environment, **178**:3-10.

- Viro, P.J., (1955). *Use of ethylenediaminetetracetic acid in soil analysis: I Experimental*. Soil Science **79(6)**:459-465.
- Westermann, D.T., Jackson, T.L. and Moore, D.P., (1971). *The effect of potassium salts on extractable soil manganese*. Soil Sci. Soc. Am. Proc. **35**:43-46.
- Williams, D.E. and Vlamis, J., (1957). *The effect of silicon on yield and manganese uptake and distribution in the leaves of barley plants grown on culture solution*. Plant Physiol. **32**:404-409.
- Wissemeier, A.H. & Horst, W.J., (1992). *Effect of light intensity on manganese toxicity symptoms and callose formation in cowpea (Vigna unguiculata (L.) Walp.)*. Plant and Soil, **143**:299-309.
- Wolt, J., (1994). *Soil Solution Chemistry. Applications to Environmental Science and Agriculture*. John Wiley & Sons, Inc., 95-120.
- Zarcinas, B.A., Cartwright, B. & Spouncer, L.R. (1987). *Nitric acid digestion and multi-element analysis of plant material by inductively coupled plasma spectrometry*. Commun. in Soil Sci.Plant Anal. **18(1)**:131-146.

ANEXO

TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS.

1. Tratamento dos resultados obtidos para a concentração de Mg^{2+} extractável no solo.

1.1. Extração com cloreto de cálcio.

Extractante	Conc. Mg^{2+} (ppm)				
	A	B	C	D	E
CaCl₂ 0,01M					
1h	12,45	11,71	12	11,94	11,71
24h	11,08	12,49	11,13	11,94	12,74
48h	12,3	12,2	11,33	11,44	10,36
CaCl₂ 0,1M					
1h	10,84	15,76	9,82	10,49	9,37
24h	13,76	13,52	12,65	14,78	12,93
48h	12,5	12,4	12,03	12,07	11,84
CaCl₂ 1,0M					
1h	23,57	22,74	22,92	22,51	23,13
24h	116,09	116,05	116,69	112,52	115,4
48h	25,85	25,25	25,81	25,6	25,22

Anova: factor único CaCl₂ 0,01M (Tempos de agitação diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	59,81	11,962	0,09177
Linha 2	5	59,38	11,876	0,57943
Linha 3	5	57,63	11,526	0,61468

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,53332	2	0,26666	0,62212648	0,55325159	3,88529031
Dentro dos grupos	5,14352	12	0,42862667			
Total	5,67684	14				

Anova: factor único CaCl₂ 0,1M (Tempos de agitação diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	56,28	11,256	6,66623
Linha 2	5	67,64	13,528	0,68747
Linha 3	5	60,84	12,168	0,07507

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	13,07221333	2	6,53610667	2,63951098	0,11219475	3,88529031
Dentro dos grupos	29,71508	12	2,47625667			
Total	42,78729333	14				

Anova: factor único CaCl₂ 1,0M (Tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	114,87	22,974	0,16313
Linha 2	5	576,75	115,35	2,71115
Linha 3	5	127,73	25,546	0,08973

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	27674,49829	2	13837,2491	14005,2657	6,1666E-21	3,88529031
Dentro dos grupos	11,85604	12	0,98800333			
Total	27686,35433	14				

Anova: factor único CaCl₂ Agitação 1h (concentrações diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	59,81	11,962	0,09177
Linha 2	5	56,28	11,256	6,66623
Linha 3	5	114,87	22,974	0,16313

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	431,7901733	2	215,895087	93,5808546	4,7847E-08	3,88529031
Dentro dos grupos	27,68452	12	2,30704333			
Total	459,4746933	14				

Anova: factor único CaCl₂ Agitação 24h (concentrações diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	59,38	11,876	0,57943
Linha 2	5	67,64	13,528	0,68747
Linha 3	5	576,75	115,35	2,71115

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	35128,86244	2	17564,4312	13246,0109	8,6142E-21	3,88529031
Dentro dos grupos	15,9122	12	1,32601667			
Total	35144,77464	14				

Anova: factor único **CaCl₂ Agitação 48h (concentrações diferentes)**

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	57,63	11,526	0,61468
Linha 2	5	60,84	12,168	0,07507
Linha 3	5	127,73	25,546	0,08973

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	626,5724133	2	313,286207	1205,75078	1,4738E-14	3,88529031
Dentro dos grupos	3,11792	12	0,25982667			
Total	629,6903333	14				

1.2. Extração com cloreto de potássio.

Extractante	Conc. Mg ²⁺ (ppm)				
	A	B	C	D	E
KCl 0,1M					
1h	9,62	8,28	8,29	7,59	7,91
24h	11,88	11,47	11,13	10,92	12,08
48h	26,13	24,01	23,7	24,22	23,57
KCl 1,0M					
1h	10,17	10,91	10,32	9,97	9,86
24h	11,2	12,21	12,31	11,89	11,44
48h	13,41	13,42	13,62	14,12	13,92
KCl 3,0M					
1h	30,48	29,98	32,2	29,9	30,27
24h	409,19	401,36	405,49	408,6	401,04
48h	403,59	412,93	412,2	411,69	404,75

Anova: factor único **KCl 0,1M (tempos de agitação diferentes)**

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	41,69	8,338	0,59797
Linha 2	5	57,48	11,496	0,23873
Linha 3	5	121,63	24,326	1,08223

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	716,99668	2	358,49834	560,465999	1,4121E-12	3,88529031
Dentro dos grupos	7,67572	12	0,63964333			
Total	724,6724	14				

Anova: factor único KCl 1,0M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	51,23	10,246	0,16933
Linha 2	5	59,05	11,81	0,23135
Linha 3	5	68,49	13,698	0,09842

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	29,87824	2	14,93912	89,7963534	6,0369E-08	3,88529031
Dentro dos grupos	1,9964	12	0,16636667			
Total	31,87464	14				

Anova: factor único KCl 1,0M (agitação 1 e 24h)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	51,23	10,246	0,16933
Linha 2	5	59,05	11,81	0,23135

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6,11524	1	6,11524	30,5243087	0,00055717	5,31764499
Dentro dos grupos	1,60272	8	0,20034			
Total	7,71796	9				

Anova: factor único KCl 1,0M (agitação 24 e 48h)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	59,05	11,81	0,23135
Linha 2	5	68,49	13,698	0,09842

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	8,91136	1	8,91136	54,0459108	7,9817E-05	5,31764499
Dentro dos grupos	1,31908	8	0,164885			
Total	10,23044	9				

Anova: factor único KCl 3,0M (tempos de agitação diferentes)**RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	152,83	30,566	0,88798
Linha 2	5	2025,68	405,136	14,89873
Linha 3	5	2045,16	409,032	20,06162

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	472590,628	2	236295,314	19774,5876	7,7888E-22	3,88529031
Dentro dos grupos	143,39332	12	11,9494433			
Total	472734,021	14				

Anova: factor único KCl 3,0M (agitação 1 e 24h)**RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	152,83	30,566	0,88798
Linha 2	5	2025,68	405,136	14,89873

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	350756,712	1	350756,712	44436,9615	2,8705E-16	5,31764499
Dentro dos grupos	63,14684	8	7,893355			
Total	350819,859	9				

Anova: factor único KCl 3,0M (agitação 1 e 24h)**RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	2025,68	405,136	14,89873
Linha 2	5	2045,16	409,032	20,06162

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	37,94704	1	37,94704	2,17086156	0,17887074	5,31764499
Dentro dos grupos	139,8414	8	17,480175			
Total	177,78844	9				

Anova: factor único KCl Agitação 1h (concentrações diferentes)**RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	41,69	8,338	0,59797
Linha 2	5	51,23	10,246	0,16933
Linha 3	5	152,83	30,566	0,88798

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1517,71141	2	758,855707	1375,33657	6,716E-15	3,88529031
Dentro dos grupos	6,62112	12	0,55176			
Total	1524,33253	14				

Anova: factor único KCl Agitação 24h (concentrações diferentes)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	57,48	11,496	0,23873
Linha 2	5	59,05	11,81	0,23135
Linha 3	5	2025,68	405,136	14,89873

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	516096,484	2	258048,242	50371,156	2,8543E-24	3,88529031
Dentro dos grupos	61,47524	12	5,12293667			
Total	516157,959	14				

Anova: factor único KCl Agitação 48h (concentrações diferentes)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	121,63	24,326	1,08223
Linha 2	5	68,49	13,698	0,09842
Linha 3	5	2045,16	409,032	20,06162

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	507334,387	2	253667,194	35824,8709	2,2048E-23	3,88529031
Dentro dos grupos	84,96908	12	7,08075667			
Total	507419,356	14				

1.3. Extração com ácido fosfórico 0,1N.

Extractante	Conc. Mg ²⁺ (ppm)				
	A	B	C	D	E
H₃PO₄ 0,1N					
1h	14,43	15,43	15,33	14,84	14,93
24h	23,91	20,23	21,8	22,14	23,23
48h	38,61	39,02	38,94	38,85	35,38

Anova: factor único H₃PO₄ 0,1N (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	74,96	14,992	0,16222
Linha 2	5	111,31	22,262	2,00257
Linha 3	5	190,8	38,16	2,43875

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1403,92588	2	701,96294	457,44988	4,7086E-12	3,88529031
Dentro dos grupos	18,41416	12	1,53451333			
Total	1422,34004	14				

Anova: factor único H₃PO₄ 0,1N (agitação 1 e 24h)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	74,96	14,992	0,16222
Linha 2	5	111,31	22,262	2,00257

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	132,13225	1	132,13225	122,073966	4,0126E-06	5,31764499
Dentro dos grupos	8,65916	8	1,082395			
Total	140,79141	9				

Anova: factor único H₃PO₄ 0,1N (agitação 24 e 48h)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	111,31	22,262	2,00257
Linha 2	5	190,8	38,16	2,43875

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	631,86601	1	631,86601	284,539736	1,5463E-07	5,31764499
Dentro dos grupos	17,76528	8	2,22066			
Total	649,63129	9				

1.4. Extração com acetato de amónio 1M.

Extractante	Agitação	Conc. Mg ²⁺ (ppm)					
		A	B	C	D	E	
NH ₄ CH ₃ COO 1M							
	pH 4	1h	10,98	11,11	11,26	10,53	10,85
		24h	14,02	13,91	12,99	14,2	14,68
48h		15,57	15,1	15,75	15,07	15,54	
pH 7	1h	10,87	10,51	11,58	10,55	10,43	
	24h	13,76	13,64	13,38	12,79	13,6	
	48h	12,13	12,49	12,77	12,16	12,39	
pH 9	1h	3,49	3,42	3,42	2,99	3,35	
	24h	5,93	5,54	6,01	5,89	6,24	
	48h	4,69	6,4	5,58	4,84	5,47	

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1M pH 4 (tempos de agitação diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	54,73	10,946	0,07723
Linha 2	5	69,8	13,96	0,38075
Linha 3	5	77,03	15,406	0,09243

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	51,7778533	2	25,8889267	141,107138	4,6037E-09	3,88529031
Dentro dos grupos	2,20164	12	0,18347			
Total	53,9794933	14				

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1M pH 7 (tempos de agitação diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	53,94	10,788	0,22402
Linha 2	5	67,17	13,434	0,14848
Linha 3	5	61,94	12,388	0,06872

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	17,7590533	2	8,87952667	60,3748244	5,4562E-07	3,88529031
Dentro dos grupos	1,76488	12	0,14707333			
Total	19,5239333	14				

Anova: factor único $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1M pH 9 (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	16,67	3,334	0,03943
Linha 2	5	29,61	5,922	0,06397
Linha 3	5	26,98	5,396	0,46373

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	18,71044	2	9,35522	49,4871723	1,5986E-06	3,88529031
Dentro dos grupos	2,26852	12	0,18904333			
Total	20,97896	14				

Anova: factor único $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1M agitação 1h (pH diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	54,73	10,946	0,07723
Linha 2	5	53,94	10,788	0,22402
Linha 3	5	16,67	3,334	0,03943

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	189,21604	2	94,60802	833,110426	1,3366E-13	3,88529031
Dentro dos grupos	1,36272	12	0,11356			
Total	190,57876	14				

Anova: factor único $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1M agitação 24h (pH diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	69,8	13,96	0,38075
Linha 2	5	67,17	13,434	0,14848
Linha 3	5	29,61	5,922	0,06397

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	202,193773	2	101,096887	511,278928	2,4353E-12	3,88529031
Total	204,566573	14				

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1M agitação 48h (pH diferentes)**RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	77,03	15,406	0,09243
Linha 2	5	61,94	12,388	0,06872
Linha 3	5	26,98	5,396	0,46373

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	263,660813	2	131,830407	632,90747	6,8593E-13	3,88529031
Dentro dos grupos	2,49952	12	0,20829333			
Total	266,160333	14				

1.5. Extração com H₂O e H₂O + HNO₃ 0,5M.

Extractante	Conc. Mg (ppm)				
	A	B	C	D	E
H₂O					
1h	7.44	4.98	7.41	4.97	4.92
24h	9.25	9.95	8.98	10.15	9.76
48h	9.78	9.98	10.23	8.57	10.07
H₂O+ 1mL HNO₃					
1h	9,71	9,71	9,26	10,47	11,74
24h	11,87	12,53	11,71	11,86	12,89
48h	12,15	12,53	11,71	11,86	12,89
H₂O+ 2mL HNO₃					
1h	9,98	11,29	9,63	10,14	9,49
24h	10,33	10,41	9,51	10,52	10,43
48h	13,32	13,3	12,43	13,37	13,09

Anova: factor único H₂O

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	29,72	5,944	1,82843
Linha 2	5	48,09	9,618	0,23897
Linha 3	5	48,63	9,726	0,44403

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	46,3557733	2	23,1778867	27,6868796	3,1926E-05	6,92659796
Dentro dos grupos	10,04572	12	0,83714333			
Total	56,4014933	14				

Anova: factor único

H₂O Ag. 24 e 48h

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	48,09	9,618	0,23897
Linha 2	5	48,63	9,726	0,44403

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,02916	1	0,02916	0,08538799	0,7775592	11,2586349
Dentro dos grupos	2,732	8	0,3415			
Total	2,76116	9				

Anova: factor único

H₂O Ag. 24 e 48h e H₂O + 1mL ácido ag. 1h

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	48,09	9,618	0,23897
Linha 2	5	48,63	9,726	0,44403
Linha 3	5	50,89	10,178	0,95147

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,88261333	2	0,44130667	0,80999957	0,46776206	6,92659796
Dentro dos grupos	6,53788	12	0,54482333			
Total	7,42049333	14				

Anova: factor único

H₂O + 1mL HNO₃ 0,5M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	50,89	10,178	0,95147
Linha 2	5	60,86	12,172	0,26142
Linha 3	5	61,14	12,228	0,23482

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	13,63612	2	6,81806	14,1286445	0,00070149	3,88529031
Dentro dos grupos	5,79084	12	0,48257			
Total	19,42696	14				

Anova: factor único

H₂O + 1mL HNO₃ 0,5M (agitação 24 e 48h)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	60,86	12,172	0,26142
Linha 2	5	61,14	12,228	0,23482

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,00784	1	0,00784	0,03159761	0,86333216	5,31764499
Dentro dos grupos	1,98496	8	0,24812			
Total	1,9928	9				

Anova: factor único

H₂O + 2mL HNO₃ 0,5M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	50,53	10,106	0,50623
Linha 2	5	51,2	10,24	0,1711
Linha 3	5	65,51	13,102	0,15257

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	28,6416933	2	14,3208467	51,7683335	1,2554E-06	3,88529031
Dentro dos grupos	3,3196	12	0,27663333			
Total	31,9612933	14				

Anova: factor único H₂O + 2mL HNO₃ 0,5M (agitação 1 e 24h)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	50,53	10,106	0,50623
Linha 2	5	51,2	10,24	0,1711

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,04489	1	0,04489	0,13254986	0,72523736	5,31764499
Dentro dos grupos	2,70932	8	0,338665			
Total	2,75421	9				

Anova: factor único H₂O + HNO₃ 0,5M agitação 1h (volumes diferentes de ácido)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	50,89	10,178	0,95147
Linha 2	5	50,53	10,106	0,50623

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,01296	1	0,01296	0,01778144	0,89721223	5,31764499
Dentro dos grupos	5,8308	8	0,72885			
Total	5,84376	9				

Anova: factor único H₂O + HNO₃ 0,5M agitação 24h (volumes diferentes de ácido)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	60,86	12,172	0,26142
Linha 2	5	51,2	10,24	0,1711

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	9,33156	1	9,33156	43,1497272	0,00017499	5,31764499
Dentro dos grupos	1,73008	8	0,21626			
Total	11,06164	9				

Anova: factor único H₂O + HNO₃ 0,5M agitação 48h (volumes diferentes de ácido)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	61,14	12,228	0,23482
Linha 2	5	65,51	13,102	0,15257

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,90969	1	1,90969	9,85926327	0,01380635	5,31764499
Dentro dos grupos	1,54956	8	0,193695			
Total	3,45925	9				

1.6. Extração com DTPA.

Extractante	Conc. Mg²⁺ (ppm)				
	A	B	C	D	E
1h	9,12	9,19	9,06	8,67	9,40
24h	11,00	10,8	10,25	9,97	11,02
48h	10,69	10,84	10,4	10,36	9,68

Anova: factor único DTPA (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	45,44	9,088	0,07107
Linha 2	5	53,04	10,608	0,22387
Linha 3	5	51,97	10,394	0,19938

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6,76972	2	3,38486	20,5425231	0,00013343	3,88529031
Dentro dos grupos	1,97728	12	0,16477333			
Total	8,747	14				

Anova: factor único DTPA (agitação 1 e 24h)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	45,44	9,088	0,07107
Linha 2	5	53,04	10,608	0,22387

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,776	1	5,776	39,1672883	0,00024349	5,31764499
Dentro dos grupos	1,17976	8	0,14747			
Total	6,95576	9				

Anova: factor único DTPA (agitação 24 e 48h)**RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	53,04	10,608	0,22387
Linha 2	5	51,97	10,394	0,19938

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,11449	1	0,11449	0,54100413	0,48302099	5,31764499
Dentro dos grupos	1,693	8	0,211625			
Total	1,80749	9				

2. Tratamento dos resultados obtidos para a concentração de Mn^{2+} extráctavel no solo.

2.1. Extracção com cloreto de cálcio.

Extractante	Conc. Mn^{2+} (ppm)				
	A	B	C	D	E
CaCl₂ 0,01M					
1h	5,97	5,98	5,5	5,47	5,98
24h	8,19	7,26	8,44	8,8	8,89
48h	7,81	7,5	7,46	7,89	6,91
CaCl₂ 0,1M					
1h	4,93	5,42	4,91	4,5	5,43
24h	9,69	8,94	9,25	9,49	9,57
48h	9,99	9,5	9,7	9,4	8,73
CaCl₂ 1,0M					
1h	4,33	4,36	3,86	4,4	3,98
24h	9,31	8,94	8,99	8,79	7,81
48h	11,75	10,44	10,92	10,96	11,87

Anova: factor único CaCl₂ 0,01M (Tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	28,9	5,78	0,07265
Linha 2	5	41,58	8,316	0,42753
Linha 3	5	37,57	7,514	0,14923

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	16,8020933	2	8,40104667	38,8092884	5,7637E-06	3,88529031
Dentro dos grupos	2,59764	12	0,21647			
Total	19,3997333	14				

Anova: factor único CaCl₂ 0,01M (agitação 1 e 24h)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	28,9	5,78	0,07265
Linha 2	5	41,58	8,316	0,42753

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	16,07824	1	16,07824	64,2898157	4,2964E-05	5,31764499
Dentro dos grupos	2,00072	8	0,25009			
Total	18,07896	9				

Anova: factor único CaCl₂ 0,01M (agitação 24 e 48h)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	41,58	8,316	0,42753
Linha 2	5	37,57	7,514	0,14923

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,60801	1	1,60801	5,57601082	0,04586092	5,31764499
Dentro dos grupos	2,30704	8	0,28838			
Total	3,91505	9				

Anova: factor único CaCl₂ 0,1M (tempos de agitação diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	25,19	5,038	0,15427
Linha 2	5	46,94	9,388	0,08862
Linha 3	5	47,32	9,464	0,21913

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	64,1962533	2	32,0981267	208,420371	4,8008E-10	3,88529031
Dentro dos grupos	1,84808	12	0,15400667			
Total	66,0443333	14				

Anova: factor único CaCl₂ 0,1M (agitação 1 e 24h)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	25,19	5,038	0,15427
Linha 2	5	46,94	9,388	0,08862

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	47,30625	1	47,30625	389,528181	4,5214E-08	5,31764499
Dentro dos grupos	0,97156	8	0,121445			
Total	48,27781	9				

Anova: factor único CaCl₂ 0,1M (agitação 24 e 48h)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	46,94	9,388	0,08862
Linha 2	5	47,32	9,464	0,21913

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,01444	1	0,01444	0,0938424	0,76716898	5,31764499
Dentro dos grupos	1,231	8	0,153875			
Total	1,24544	9				

Anova: factor único CaCl₂ 1,0M (tempos de agitação diferentes)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	20,93	4,186	0,06138
Linha 2	5	43,84	8,768	0,32272
Linha 3	5	55,94	11,188	0,36607

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	126,465213	2	63,2326067	252,873109	1,5502E-10	3,88529031
Dentro dos grupos	3,00068	12	0,25005667			
Total	129,465893	14				

Anova: factor único CaCl₂ 1,0M (agitação 1 e 24h)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	20,93	4,186	0,06138
Linha 2	5	43,84	8,768	0,32272

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	52,48681	1	52,48681	273,297631	1,8095E-07	5,31764499
Dentro dos grupos	1,5364	8	0,19205			
Total	54,02321	9				

Anova: factor único CaCl₂ 1,0M (agitação 24 e 48h)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	43,84	8,768	0,32272
Linha 2	5	55,94	11,188	0,36607

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	14,641	1	14,641	42,5122316	0,00018416	5,31764499
Dentro dos grupos	2,75516	8	0,344395			
Total	17,39616	9				

Anova: factor único CaCl₂ agitação 1h (concentrações diferentes)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	28,9	5,78	0,07265
Linha 2	5	25,19	5,038	0,15427
Linha 3	5	20,93	4,186	0,06138

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6,36217333	2	3,18108667	33,1018384	1,3053E-05	3,88529031
Dentro dos grupos	1,1532	12	0,0961			
Total	7,51537333	14				

Anova: factor único CaCl_2 agitação 24h (concentrações diferentes)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	41,58	8,316	0,42753
Linha 2	5	46,94	9,388	0,08862
Linha 3	5	43,84	8,768	0,32272

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,89648	2	1,44824	5,17925304	0,02390181	3,88529031
Dentro dos grupos	3,35548	12	0,27962333			
Total	6,25196	14				

Anova: factor único CaCl_2 agitação 48h (concentrações diferentes)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	37,57	7,514	0,14923
Linha 2	5	47,32	9,464	0,21913
Linha 3	5	55,94	11,188	0,36607

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	33,7882533	2	16,8941267	69,0091363	2,6195E-07	3,88529031
Dentro dos grupos	2,93772	12	0,24481			
Total	36,7259733	14				

2.2. Extração com cloreto de potássio.

Extractante	Conc. Mn ²⁺ (ppm)				
	A	B	C	D	E
KCl 0,1M					
1h	4,44	4,87	4,39	4,9	4,45
24h	6,3	5,86	6,29	5,96	6,9
48h	8,91	8,3	8,15	8,4	8,66
KCl 1,0M					
1h	3,97	3,97	4,42	4,49	4,44
24h	5,47	6,48	6,4	4,95	5,35
48h	9,79	9,94	10,29	9,45	10,44
KCl 3,0M					
1h	3,47	4,42	4,92	4,98	5,46
24h	16,76	16,29	16,39	16,46	17,18
48h	17,87	18,93	18,85	17,13	18,49

Anova: factor único KCl 0,1M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	23,05	4,61	0,06365
Linha 2	5	31,31	6,262	0,16552
Linha 3	5	42,42	8,484	0,09123

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	37,79044	2	18,89522	176,921536	1,2454E-09	3,88529031
Dentro dos grupos	1,2816	12	0,1068			
Total	39,07204	14				

Anova: factor único KCl 1,0M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	21,29	4,258	0,06977
Linha 2	5	28,65	5,73	0,45795
Linha 3	5	49,91	9,982	0,15657

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	88,3507733	2	44,1753867	193,669585	7,3627E-10	3,88529031
Dentro dos grupos	2,73716	12	0,22809667			
Total	91,0879333	14				

Anova: factor único KCl 3,0M (tempos de agitação diferentes)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	23,25	4,65	0,5708
Linha 2	5	83,08	16,616	0,13013
Linha 3	5	91,27	18,254	0,56968

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	551,561693	2	275,780847	651,138068	5,7939E-13	3,88529031
Dentro dos grupos	5,08244	12	0,42353667			
Total	556,644133	14				

Anova: factor único KCl agitação 1h (concentrações diferentes)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	23,05	4,61	0,06365
Linha 2	5	21,29	4,258	0,06977
Linha 3	5	23,25	4,65	0,5708

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,46528	2	0,23264	0,99105393	0,39962402	3,88529031
Dentro dos grupos	2,81688	12	0,23474			
Total	3,28216	14				

Anova: factor único KCl agitação 24h (concentrações diferentes)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	31,31	6,262	0,16552
Linha 2	5	28,65	5,73	0,45795
Linha 3	5	83,08	16,616	0,13013

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	376,65556	2	188,32778	749,7125	2,5048E-13	3,88529031
Dentro dos grupos	3,0144	12	0,2512			
Total	379,66996	14				

Anova: factor único KCl agitação 48h (concentrações diferentes)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	42,42	8,484	0,09123
Linha 2	5	49,91	9,982	0,15657
Linha 3	5	91,27	18,254	0,56968

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	276,87148	2	138,43574	508,033493	2,5291E-12	3,88529031
Dentro dos grupos	3,26992	12	0,27249333			
Total	280,1414	14				

2.3. Extração com ácido fosfórico 0,1N.

Extractante	Conc. Mn ²⁺ (ppm)				
	A	B	C	D	E
H₃PO₄ 0,1N					
1h	22,4	22,41	27,69	25,23	24,88
24h	93,96	89,65	101,6	105,23	103,19
48h	131,91	122,62	125,6	133,64	118,41

Anova: factor único H₃PO₄ 0,1N (tempos de agitação diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	122,61	24,522	4,90727
Linha 2	5	493,63	98,726	43,89443
Linha 3	5	632,18	126,436	40,38493

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	27767,5685	2	13883,7843	467,013416	4,1655E-12	3,88529031
Dentro dos grupos	356,74652	12	29,7288767			
Total	28124,315	14				

2.4. Extracção com acetato de amónio 1M.

Extractante	Agitação	Conc. Mn ²⁺ (ppm)					
		A	B	C	D	E	
NH ₄ CH ₃ COO 1M							
	pH 4	1h	0,5	0,99	1,48	0,97	0,49
		24h	32,09	31,56	32,47	32,49	32,08
48h		35,48	35,1	36,39	34,29	30,48	
pH 7	1h	1,47	0,99	1,45	1,49	1,95	
	24h	3,9	3,48	2,97	2,91	3,48	
	48h	2,99	2,95	2,41	2,97	2,96	
pH 9	1h	0	0	0	0	0	
	24h	0	0	0	0	0	
	48h	0	0	0	0	0	

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1,0M pH 4 (tempos de agitação diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	4,43	0,886	0,16913
Linha 2	5	160,69	32,138	0,14347
Linha 3	5	171,74	34,348	5,24537

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3502,12841	2	1751,06421	945,163903	6,3005E-14	3,88529031
Dentro dos grupos	22,23188	12	1,85265667			
Total	3524,36029	14				

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1,0M pH 7 (tempos de agitação diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	7,35	1,47	0,1154
Linha 2	5	16,74	3,348	0,16857
Linha 3	5	14,28	2,856	0,06238

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	9,48324	2	4,74162	41,0707666	4,2894E-06	3,88529031
Dentro dos grupos	1,3854	12	0,11545			
Total	10,86864	14				

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1,0M agitação 1h (pH 4 e 7)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	4,43	0,886	0,16913
Linha 2	5	7,35	1,47	0,1154

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,85264	1	0,85264	5,99332232	0,04005361	5,31764499
Dentro dos grupos	1,13812	8	0,142265			
Total	1,99076	9				

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1,0M agitação 24h (pH 4 e 7)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	160,69	32,138	0,14347
Linha 2	5	16,74	3,348	0,16857

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2072,16025	1	2072,16025	13281,3758	3,5917E-14	5,31764499
Dentro dos grupos	1,24816	8	0,15602			
Total	2073,40841	9				

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1,0M agitação 48h (pH 4 e 7)
RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	171,74	34,348	5,24537
Linha 2	5	14,28	2,856	0,06238

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2479,36516	1	2479,36516	934,243384	1,4258E-09	5,31764499
Dentro dos grupos	21,231	8	2,653875			
Total	2500,59616	9				

2.5. Extração com H₂O e H₂O + HNO₃ 0,5M.

Extractante	Conc. Mn ²⁺ (ppm)				
	A	B	C	D	E
H₂O+ 1mL HNO₃					
1h	5,48	5,48	5,22	5,48	4,99
24h	20,44	22,78	19,69	19,92	22,77
48h	29,64	28,48	25,84	28,6	29,32
H₂O+ 2mL HNO₃					
1h	5,49	5,89	5,78	5,93	5,5
24h	34,1	34,04	29,92	38,61	33,96
48h	51,73	51,8	50,53	56,67	55,74

Anova: factor único H₂O + 1 mL HNO₃ 0,5M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	26,65	5,33	0,0488
Linha 2	5	105,6	21,12	2,35635
Linha 3	5	141,88	28,376	2,24528

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1388,48625	2	694,243127	447,857377	5,3382E-12	3,88529031
Dentro dos grupos	18,60172	12	1,55014333			
Total	1407,08797	14				

Anova: factor único H₂O + 2 mL HNO₃ 0,5M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	28,59	5,718	0,04447
Linha 2	5	170,63	34,126	9,45808
Linha 3	5	266,47	53,294	7,42453

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	5729,83744	2	2864,91872	507,751849	2,5374E-12	3,88529031
Dentro dos grupos	67,70832	12	5,64236			
Total	5797,54576	14				

Anova: factor único $H_2O + HNO_3$, 0,5M agitação 1h (volumes diferentes de ácido)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	26,65	5,33	0,0488
Linha 2	5	28,59	5,718	0,04447

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,37636	1	0,37636	8,07033344	0,02178402	5,31764499
Dentro dos grupos	0,37308	8	0,046635			
Total	0,74944	9				

Anova: factor único $H_2O + HNO_3$, 0,5M agitação 24h (volumes diferentes de ácido)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	105,6	21,12	2,35635
Linha 2	5	170,63	34,126	9,45808

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	422,89009	1	422,89009	71,5887419	2,9112E-05	5,31764499
Dentro dos grupos	47,25772	8	5,907215			
Total	470,14781	9				

Anova: factor único $H_2O + HNO_3$, 0,5M agitação 48h (volumes diferentes de ácido)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	141,88	28,376	2,24528
Linha 2	5	266,47	53,294	7,42453

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1552,26681	1	1552,26681	321,054252	9,6475E-08	5,31764499
Dentro dos grupos	38,67924	8	4,834905			
Total	1590,94605	9				

2.6. Extração com DTPA.

Extractante	Conc. Mn^{2+} (ppm)				
	A	B	C	D	E
1h	1,99	1,45	0,98	1,48	1,99
24h	6,84	7,79	8,92	7,96	6,98
48h	12,15	10,94	9,81	11,51	8,8

Anova: factor único DTPA (tempos de agitação diferentes)**RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	7,89	1,578	0,18077
Linha 2	5	38,49	7,698	0,70552
Linha 3	5	53,21	10,642	1,80037

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	213,796053	2	106,898027	119,365338	1,2018E-08	3,88529031
Dentro dos grupos	10,74664	12	0,89555333			
Total	224,542693	14				

3. Tratamento dos resultados obtidos para a razão das concentrações de Mg^{2+}/Mn^{2+} extracíveis no solo.

3.1. Extração com cloreto de cálcio.

Extractante	[Mg ²⁺] / [Mn ²⁺]				
	A	B	C	D	E
CaCl₂ 0,01M					
1h	2,09	1,96	2,18	2,18	1,96
24h	1,35	1,72	1,32	1,36	1,43
48h	1,57	1,63	1,52	1,45	1,50
CaCl₂ 0,1M					
1h	2,20	2,91	2,00	2,33	1,73
24h	1,42	1,51	1,37	1,56	1,35
48h	1,25	1,31	1,24	1,28	1,36
CaCl₂ 1,0M					
1h	5,44	5,22	5,94	5,12	5,81
24h	12,47	12,98	12,98	12,80	14,77
48h	2,20	2,42	2,36	2,34	2,12

Anova: factor único CaCl₂ 0,01M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	10,3664486	2,07328973	0,01260392
Linha 2	5	7,18186445	1,43637289	0,02695452
Linha 3	5	7,66955043	1,53391009	0,00469116

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,17684493	2	0,58842246	39,8934149	4,9935E-06	3,88529031
Dentro dos grupos	0,17699837	12	0,01474986			
Total	1,3538433	14				

Anova: factor único CaCl₂ 0,1M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	11,1632417	2,23264834	0,19445689
Linha 2	5	7,20841851	1,4416837	0,00813815
Linha 3	5	6,43700599	1,2874012	0,00215092

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2,57153382	2	1,28576691	18,839447	0,00019864	3,88529031
Dentro dos grupos	0,81898385	12	0,06824865			
Total	3,39051768	14				

Anova: factor único CaCl_2 1,0M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	27,5243051	5,50486101	0,13006315
Linha 2	5	66,0071883	13,2014377	0,81824607
Linha 3	5	11,442586	2,2885172	0,0148641

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	314,456654	2	157,228327	489,719728	3,1441E-12	3,88529031
Dentro dos grupos	3,85269332	12	0,32105778			
Total	318,309347	14				

3.2. Extração com cloreto de potássio.

Extractante	[Mg ²⁺] / [Mn ²⁺]				
	A	B	C	D	E
KCl 0,1M					
1h	2,17	1,70	1,89	1,55	1,78
24h	1,89	1,96	1,77	1,83	1,75
48h	2,93	2,89	2,91	2,88	2,72
KCl 1,0M					
1h	2,56	2,75	2,33	2,22	2,22
24h	2,05	1,88	1,92	2,40	2,14
48h	1,37	1,35	1,32	1,49	1,33
KCl 3,0M					
1h	8,78	6,78	6,54	6,00	5,54
24h	24,41	24,64	24,74	24,82	23,34
48h	22,58	21,81	21,87	24,03	21,89

Anova: factor único KCl 0,1M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	9,08176238	1,81635248	0,05359853
Linha 2	5	9,19546693	1,83909339	0,00721457
Linha 3	5	14,3384488	2,86768976	0,00700706

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3,60639625	2	1,80319813	79,7638046	1,1724E-07	3,88529031
Dentro dos grupos	0,27128066	12	0,02260672			
Total	3,87767691	14				

Anova: factor único KCl 1,0 M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	12,085876	2,4171752	0,05361694
Linha 2	5	10,3955667	2,07911334	0,04274362
Linha 3	5	6,87099406	1,37419881	0,00480613

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,83165011	2	1,41582505	41,9849157	3,8219E-06	3,88529031
Dentro dos grupos	0,40466678	12	0,03372223			
Total	3,23631689	14				

Anova: factor único KCl 3,0 M (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	33,6593547	6,73187093	1,5473005
Linha 2	5	121,96043	24,3920859	0,36709594
Linha 3	5	112,189162	22,4378325	0,89552597

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	937,299213	2	468,649607	500,351474	2,7682E-12	3,88529031
Dentro dos grupos	11,2396896	12	0,9366408			
Total	948,538903	14				

Anova: factor único KCl agitação 1h (concentrações diferentes)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	9,08176238	1,81635248	0,05359853
Linha 2	5	12,085876	2,4171752	0,05361694
Linha 3	5	33,6593547	6,73187093	1,5473005

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	71,8998481	2	35,9499241	65,1850897	3,5857E-07	3,88529031
Dentro dos grupos	6,6180639	12	0,55150532			
Total	78,517912	14				

Anova: factor único KCl agitação 24h (concentrações diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	9,19546693	1,83909339	0,00721457
Linha 2	5	10,3955667	2,07911334	0,04274362
Linha 3	5	121,96043	24,3920859	0,36709594

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1677,60638	2	838,803189	6033,7721	9,6113E-19	3,88529031
Dentro dos grupos	1,66821652	12	0,13901804			
Total	1679,27459	14				

Anova: factor único KCl agitação 48h (concentrações diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	14,3384488	2,86768976	0,00700706
Linha 2	5	6,87099406	1,37419881	0,00480613
Linha 3	5	112,189162	22,4378325	0,89552597

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1381,49611	2	690,748053	2283,8694	3,2363E-16	3,88529031
Dentro dos grupos	3,62935667	12	0,30244639			
Total	1385,12546	14				

3.3. Extração com ácido fosfórico 0,1N.

Extractante	[Mg ²⁺] / [Mn ²⁺]				
	A	B	C	D	E
H₃PO₄ 0,1N					
1h	0,64	0,69	0,55	0,59	0,60
24h	0,25	0,23	0,21	0,21	0,23
48h	0,29	0,32	0,31	0,29	0,30

Anova: factor único H₃PO₄ 0,1N (tempos de agitação diferentes)
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	3,07462685	0,61492537	0,00274178
Linha 2	5	1,13020723	0,22604145	0,0002964
Linha 3	5	1,51044901	0,3020898	0,00013796

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,42480025	2	0,21240013	200,620313	5,9961E-10	3,88529031
Dentro dos grupos	0,0127046	12	0,00105872			
Total	0,43750486	14				

3.4. Extracção com acetato de amónio 1,0M.

Extractante	Agitação	[Mg ²⁺] / [Mn ²⁺]					
		A	B	C	D	E	
NH ₄ CH ₃ COO 1M	pH 4	1h	21,96	11,22	7,61	10,86	22,14
		24h	0,44	0,44	0,40	0,44	0,46
		48h	0,44	0,43	0,43	0,44	0,51
	pH 7	1h	7,39	10,62	7,99	7,08	5,35
		24h	3,53	3,92	4,51	4,40	3,91
		48h	4,06	4,23	5,30	4,09	4,19
	pH 9	1h	-	-	-	-	-
		24h	-	-	-	-	-
		48h	-	-	-	-	-

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1M pH 4 (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	73,7888576	14,7577715	46,313944
Linha 2	5	2,17236915	0,43447383	0,0004428
Linha 3	5	2,25117867	0,45023573	0,00112587

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	683,104475	2	341,552238	22,1234022	9,4298E-05	3,88529031
Dentro dos grupos	185,262051	12	15,4385042			
Total	868,366526	14				

Anova: factor único NH₄CH₃COO 1M pH 7 (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	38,4261812	7,68523624	3,64759496
Linha 2	5	20,2560308	4,05120617	0,15891493
Linha 3	5	21,8695966	4,37391932	0,27226036

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	40,4585635	2	20,2292817	14,8789565	0,00056319	3,88529031
Dentro dos grupos	16,315081	12	1,35959008			
Total	56,7736445	14				

3.5. Extração com H₂O e H₂O + HNO₃ 0,5M.

Extractante	[Mg ²⁺] / [Mn ²⁺]				
	A	B	C	D	E
H₂O+ 1mL HNO₃					
1h	1,77	1,77	1,77	1,91	2,35
24h	0,58	0,55	0,59	0,60	0,57
48h	0,41	0,44	0,45	0,41	0,44
H₂O+ 2mL HNO₃					
1h	1,82	1,92	1,67	1,71	1,73
24h	0,3	0,31	0,32	0,27	0,31
48h	0,26	0,26	0,25	0,24	0,23

Anova: factor único H₂O + 1 mL HNO₃ (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	4	7,80913352	1,952283381	0,075473231
Linha 2	4	2,3062393	0,576559824	0,000498857
Linha 3	4	1,74744821	0,436862051	0,000258374

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	5,6115101	2	2,805755052	110,418656	4,6526E-07	4,25649205
Dentro dos grupos	0,2286914	9	0,025410154			
Total	5,8402015	11				

Anova: factor único H₂O + 2 mL HNO₃ (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	4	7,01830207	1,754575518	0,012329547
Linha 2	4	1,20325858	0,300814646	0,000386164
Linha 3	4	0,97351686	0,243379216	0,000104744

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	valor-P	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,867245	2	2,933622508	686,4707832	1,4517E-10	4,25649205
Dentro dos grupos	0,0384614	9	0,004273485			
Total	5,9057064	11				

3.6. Extração com DTPA.

Extractante	[Mg ²⁺] / [Mn ²⁺]				
	A	B	C	D	E
1h	4,58	6,34	9,24	5,86	4,72
24h	1,61	1,39	1,15	1,25	1,58
48h	0,88	0,99	1,06	0,9	1,1

Anova: factor único DTPA (tempos de agitação diferentes)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	30,74747	6,149493953	3,54730828
Linha 2	5	6,9749922	1,394998442	0,04001799
Linha 3	5	4,9309242	0,986184843	0,00929214

ANOVA

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Entre grupos	82,3868618	2	41,19343091	34,3601346
Dentro dos grupos	14,3864737	12	1,198872805	
Total	96,7733355	14		

4. Tratamento dos resultados obtidos para a concentração de Mg(II) na solução nutritiva do solo

Tratamento	Conc. Mg(II) (mg L ⁻¹ solução do solo)				
	A	B	C	D	E
1	0,89	1,35	0,64	1,16	1,28
2	0,67	0,95	0,67	0,75	1,19
3	1,41	1,29	1,23	1,12	0,69
4	4,28	6,61	3,93	4,15	4,97
5	16,7	14,07	5,10	1,84	1,75
6	16,86	11,44	12,02	21,85	13,18
7	6,36	4,30	3,80	4,06	3,71
8	14,50	12,65	17,80	12,40	28,95

Anova: factor único Todos os tratamentos
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	5,32	1,064	0,08693
Linha 2	5	4,23	0,846	0,05008
Linha 3	5	5,74	1,148	0,07652
Linha 4	5	23,94	4,788	1,18852
Linha 5	5	39,46	7,892	49,47367
Linha 6	5	75,35	15,07	18,806
Linha 7	5	22,23	4,446	1,19818
Linha 8	5	86,3	17,26	47,35925

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	788,484617	6	131,414103	12,9782734	5,5792E-07	2,44526177
Dentro dos grupos	283,5196	28	10,1257			
Total	1072,00422	34				

Anova: factor único Trat 1, 2 e 3
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	5,32	1,064	0,08693
Linha 2	5	4,23	0,846	0,05008
Linha 3	5	5,74	1,148	0,07652

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,24297333	2	0,12148667	1,70683276	0,22266497	3,88529031
Dentro dos grupos	0,85412	12	0,07117667			
Total	1,09709333	14				

Anova: factor único

Trat. 1,4 e 5

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	5,32	1,064	0,08693
Linha 2	5	23,94	4,788	1,18852
Linha 3	5	39,46	7,892	49,47367

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	116,874293	2	58,4371467	3,45447251	0,06532564	3,88529031
Dentro dos grupos	202,99648	12	16,9163733			
Total	319,870773	14				

Anova: factor único

Trat. 6 e 7

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	75,35	15,07	18,806
Linha 2	5	22,23	4,446	1,19818

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	282,17344	1	282,17344	28,2114478	0,0007184	5,31764499
Dentro dos grupos	80,01672	8	10,00209			
Total	362,19016	9				

Anova: factor único

Trat 6 e 8

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	86,3	17,26	47,35925
Linha 2	5	75,35	15,07	18,806

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	11,99025	1	11,99025	0,36243345	0,56382653	5,31764499
Dentro dos grupos	264,661	8	33,082625			
Total	276,65125	9				

Anova: factor único

Trat. 7 e 8

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	86,3	17,26	47,35925
Linha 2	5	22,23	4,446	1,19818

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	410,49649	1	410,49649	16,9076695	0,00338179	5,31764499
Dentro dos grupos	194,22972	8	24,278715			
Total	604,72621	9				

5. Tratamento dos resultados obtidos para a concentração de Mn(II) na solução nutritiva do solo.

Conc. Mn(II) (mg/L solução do solo)					
Tratamento	A	B	C	D	E
1	1,6	1,6	0,2	1,5	0,3
2	5,2	5,5	3,7	4,4	3,2
3	1,5	1,2	0,5	2,4	2,7
4	6,6	11,3	5,6	6,2	14,1
5	44,3	10,2	12,5	11,4	12,4
6	39,2	11,1	29,6	37,8	10,5
7	1,7	8,3	1,1	4	0,8
8	0,9	0,4	0,5	0,7	0,4

Anova: factor único

Todos os tratamentos

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	5,2	1,04	0,523
Linha 2	5	22	4,4	0,945
Linha 3	5	8,3	1,66	0,803
Linha 4	5	43,8	8,76	14,043
Linha 5	5	56,8	11,36	1,213
Linha 6	5	128,2	25,64	197,013
Linha 7	5	15,9	3,18	9,767
Linha 8	5	2,9	0,58	0,047

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2974,08375	7	424,869107	7,76843138	1,7213E-05	2,31273845
Dentro dos grupos	1750,136	32	54,69175			
Total	4724,21975	39				

Anova: factor único

Tratamento 1,2 3

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	5,2	1,04	0,52
Linha 2	5	22	4,4	0,95
Linha 3	5	8,3	1,66	0,8

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	31,96933333	2	15,985	21,1	0,0001	3,88529
Dentro dos grupos	9,084	12	0,757			
Total	41,05333333	14				

Anova: factor único**Trat. 1,4****RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	5,2	1,04	0,523
Linha 2	5	43,8	8,76	14,043

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	148,996	1	148,996	20,458053	0,00194206	5,31764499
Dentro dos grupos	58,264	8	7,283			
Total	207,26	9				

Anova: factor único**Trat.4,5****RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	43,8	8,76	14,043
Linha 2	5	56,8	11,36	1,213

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	220,9	1	16,9	2,215521	0,174950	5,31764499
Dentro dos grupos	913,744	8	7,628			
Total	1134,644	9				



Anova: factor único

Trat. 1, 4 e 5

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	5,2	1,04	0,523
Linha 2	5	43,8	8,76	14,043
Linha 3	5	90,8	18,16	214,393

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	735,088	2	367,544	4,81584913	0,02914364	3,88529031
Dentro dos grupos	915,836	12	76,3196667			
Total	1650,924	14				

Anova: factor único

Trat 6 e 7

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	128,2	25,64	197,013
Linha 2	5	15,9	3,18	9,767

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1261,129	1	1261,1	12,19779	0,0082	5,31764
Dentro dos grupos	827,12	8	103,39			
Total	2088,249	9				

Anova: factor único

Trat.6 e 8

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	128,2	25,64	197,013
Linha 2	5	2,9	0,58	0,047

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1570,009	1	1570	15,93432	0,004	5,31764
Dentro dos grupos	788,24	8	98,53			
Total	2358,249	9				

Anova: factor único

Trat. 7 e 8

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	2,9	0,58	0,047
Linha 2	5	15,9	3,18	9,767

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	16,9	1	16,9	3,44406	0,1006	5,31764
Dentro dos grupos	39,256	8	4,907			
Total	56,156	9				

6. Tratamento dos resultados obtidos para a razão [Mg(II)] / [Mn(II)] na solução nutritiva do solo.

		[Mg(II)] / [Mn(II)]				
Tratamento	A	B	C	D	E	
1	0,56	0,84	3,20	0,77	4,27	
2	0,13	0,17	0,18	0,17	0,37	
3	0,94	1,08	2,46	0,47	0,26	
4	0,65	0,59	0,70	0,67	0,35	
5	0,38	1,38	0,41	1,31	0,73	
6	0,43	1,03	0,41	0,58	1,26	
7	3,74	0,52	3,46	1,06	4,64	
8	16,11	31,63	35,60	17,71	72,38	

Anova: factor único Todos os tratamentos
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	9,64	1,928	2,8700925
Linha 2	5	1,025	0,205	0,0091435
Linha 3	5	5,198	1,0396	0,7426523
Linha 4	5	2,958	0,5916	0,0196118
Linha 5	5	4,207	0,8414	0,2321253
Linha 6	5	3,699	0,7398	0,1458062
Linha 7	5	13,367	2,6734	3,2515903
Linha 8	5	173,425	34,685	515,936311

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4943,44851	7	706,20693	10,7981198	6,5883E-07	2,31273845
Dentro dos grupos	2092,82933	32	65,4009166			
Total	7036,27784	39				

Anova: factor único tratamento 1, 2 e 3
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	9,64	1,928	2,8700925
Linha 2	5	1,025	0,205	0,0091435
Linha 3	5	5,198	1,0396	0,7426523

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	7,42423453	2	3,71211727	3,0747364	0,08354172	3,88529031
Dentro dos grupos	14,4875532	12	1,2072961			
Total	21,9117877	14				

Anova: factor único**Trat. 1,4 e 5****RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	9,64	1,928	2,8700925
Linha 2	5	2,958	0,5916	0,0196118
Linha 3	5	4,207	0,8414	0,2321253

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,04844093	2	2,52422047	2,4257126	0,13039702	3,88529031
Dentro dos grupos	12,4873184	12	1,04060987			
Total	17,5357593	14				

Anova: factor único**tratamento 6 e 7****RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	3,699	0,7398	0,1458062
Linha 2	5	13,367	2,6734	3,2515903

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	9,3470224	1	9,3470224	5,5024619	0,04699326	5,31764499
Dentro dos grupos	13,589586	8	1,69869825			
Total	22,9366084	9				

Anova: factor único**tratamento 6 e 8****RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	3,699	0,7398	0,1458062
Linha 2	5	173,425	34,685	515,936311

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2880,69151	1	2880,69151	11,1636944	0,01021275	5,31764499
Dentro dos grupos	2064,32847	8	258,041058			
Total	4945,01997	9				

Anova: factor único**tratamento 7 e 8****RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	13,367	2,6734	3,2515903
Linha 2	5	173,425	34,685	515,936311

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2561,85634	1	2561,85634	9,86870585	0,01377506	5,31764499
Dentro dos grupos	2076,7516	8	259,59395			
Total	4638,60794	9				

7. Tratamento dos resultados da quantidade de matéria seca obtida por vaso.

Matéria seca (g/vaso)					
Tratamento	A	B	C	D	E
6	0,1631	0,184	0,1798	0,139	0,1178
7	0,2155	0,1902	0,2055	0,2179	0,2017
8	0,2236	0,2931	0,2397	0,3438	0,2882

Anova: factor único Todos os tratamentos

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	0,7837	0,1567	0,00079
Linha 2	5	1,0308	0,2062	0,00013
Linha 3	5	1,3884	0,2777	0,00227

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,036973217	2	0,0185	17,4212	0,00028	3,88529031
Dentro dos grupos	0,012733892	12	0,0011			
Total	0,049707109	14				

Anova: factor único

Trat 6 e 7

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	0,7837	0,1567	0,00079
Linha 2	5	1,0308	0,2062	0,00013

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,006105841	1	0,0061	13,3956	0,0064	5,31764499
Dentro dos grupos	0,003646464	8	0,0005			
Total	0,009752305	9				

Anova: factor único

Trat. 6 e 8

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	1,3884	0,2777	0,00227
Linha 2	5	0,7837	0,1567	0,00079

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,036566209	1	0,0366	23,9116	0,00121	5,31764499
Dentro dos grupos	0,01223378	8	0,0015			
Total	0,048799989	9				

Anova: factor único

Trat. 7 e 8

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	1,3884	0,2777	0,00227
Linha 2	5	1,0308	0,2062	0,00013

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,012787776	1	0,0128	10,6703	0,01141	5,31764499
Dentro dos grupos	0,00958754	8	0,0012			
Total	0,022375316	9				

7. Tratamento dos resultados obtidos para a concentração interna de magnésio nas plantas.

Tratamento	Conc. Mg ²⁺ (mg/g planta)				
	A	B	C	D	E
6	2,07	2,41	2,15	2,32	2,16
7	1,93	2,09	2,34	2,81	1,92
8	3,94	4,15	5,05	3,79	2,79

Anova: factor único Todos os Tratamentos
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	11,109	2,2217	0,01962
Linha 2	5	11,091	2,2182	0,13601
Linha 3	5	19,726	3,9452	0,65272

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	9,922229991	2	4,9611	18,412	0,00022	3,88529031
Dentro dos grupos	3,233405918	12	0,2695			
Total	13,15563591	14				

Anova: factor único

Trat. 6 e 7

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	11,109	2,2217	0,01962
Linha 2	5	11,091	2,2182	0,13601

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3,19801E-05	1	3E-05	0,00041	0,98432	5,31764499
Dentro dos grupos	0,6225346	8	0,0778			
Total	0,62256658	9				

Anova: factor único

Trat. 6 e 8

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	19,726	3,9452	0,65272
Linha 2	5	11,109	2,2217	0,01962

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	7,426229753	1	7,4262	22,0906	0,00154	5,31764499
Dentro dos grupos	2,689367795	8	0,3362			
Total	10,11559755	9				

9. Tratamento dos resultados obtidos para a concentração interna de manganês nas plantas.

Tratamento	Conc. Mn ²⁺ (mg/g planta)				
	A	B	C	D	E
6	1,02	1,92	0,98	1,03	0,99
7	0,55	0,63	0,38	0,42	0,52
8	0,25	0,20	0,21	0,24	0,21

Anova: factor único **Todos os tratamentos**
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	5,94046032	1,18809206	0,16718179
Linha 2	5	2,49836917	0,49967383	0,01010125
Linha 3	5	1,11537625	0,22307525	0,00053228

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2,469473139	2	1,23473657	20,8317805	0,00012503	3,885290312
Dentro dos grupos	0,711261279	12	0,05927177			
Total	3,180734418	14				

Anova: factor único **Trat. 6 e 7**
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	5,94046032	1,18809206	0,16718179
Linha 2	5	2,49836917	0,49967383	0,01010125

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,184799149	1	1,18479915	13,3661871	0,00643849	5,317644991
Dentro dos grupos	0,709132167	8	0,08864152			
Total	1,893931317	9				

Anova: factor único **Trat 6 e 8**
RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	1,11537625	0,22307525	0,00053228
Linha 2	5	5,94046032	1,18809206	0,16718179

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,32814362	1	2,32814362	27,7632484	0,00075613	5,317644991
Dentro dos grupos	0,67085626	8	0,08385703			
Total	2,99899988	9				

Anova: factor único

Trat 7 e 8

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	2,49836917	0,49967383	0,01010125
Linha 2	5	1,11537625	0,22307525	0,00053228

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,191266939	1	0,19126694	35,9742981	0,00032417	5,317644991
Dentro dos grupos	0,042534131	8	0,00531677			
Total	0,23380107	9				

10. Tratamento dos resultados obtidos para a razão Mg^{2+}/Mn^{2+} interna nas plantas.

Razão Mg^{2+}/Mn^{2+} na planta					
Tratamento	A	B	C	D	E
6	2,02	1,26	2,20	2,25	2,18
7	3,55	3,31	6,20	6,61	3,69
8	15,46	20,55	24,32	15,79	13,25

Anova: factor único

Todos os tratamentos

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	9,90760108	1,98152022	0,17113169
Linha 2	5	23,3634996	4,67269991	2,54154537
Linha 3	5	89,3756258	17,8751252	20,0620219

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	723,5885971	2	361,794299	47,6573982	1,9549E-06	3,88529031
Dentro dos grupos	91,09879577	12	7,59156631			
Total	814,6873928	14				

Anova: factor único

Trat 6 e 7

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	9,90760108	1,98152022	0,17113169
Linha 2	5	23,3634996	4,67269991	2,54154537

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	18,10612041	1	18,1061204	13,3492634	0,00646006	5,31764499
Dentro dos grupos	10,85070827	8	1,35633853			
Total	28,95682868	9				

Anova: factor único

Trat 6 e 8

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	5	89,3756258	17,8751252	20,0620219
Linha 2	5	9,90760108	1,98152022	0,17113169

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	631,5166947	1	631,516695	62,4239511	4,7763E-05	5,31764499
Dentro dos grupos	80,93261427	8	10,1165768			
Total	712,449309	9				

Anova: factor único

Trat. 7 e 8

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Linha 1	5	23,3634996	4,67269991	2,54154537
Linha 2	5	89,3756258	17,8751252	20,0620219

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	435,7600805	1	435,76008	38,5567531	0,00025678	5,31764499
Dentro dos grupos	90,414269	8	11,3017836			
Total	526,1743495	9				