

## ANÁLISE QUÍMICA DE SOLO PARA A ESTIMATIVA DA ACUMULAÇÃO DE $Fe^{2+}$ E $Mn^{2+}$ DURANTE O ALAGAMENTO

Vahl L. C.; Guidotti, R. M. M.; Fabres, R. T. Departamento de Solos da FAEM/UFPel, CP 354, CEP 96.010-900, Pelotas-RS.

A redução do solo durante o alagamento promove o acúmulo de  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  solúveis, o que causa uma série de alterações químicas no solo. Uma das consequências é a eventual ocorrência de toxidez de ferro para o arroz quando a concentração de  $Fe^{2+}$  na solução do solo atinge valores muito altos com relação aos outros cátions. Os fatores que contribuem para a redução do solo são bem conhecidos, pelo menos em teoria. A fonte redutora é o carbono orgânico, que libera elétrons durante a decomposição microbiana da matéria orgânica. Os principais receptores destes elétrons são o  $NO_3^-$  e os óxidos mangânicos e férricos, que são reduzidos nesta seqüência (Ponnamperuma, 1972). O objetivo principal deste trabalho foi o de estabelecer as relações quantitativas entre estas variáveis, que são analisáveis em amostras de solo em condições de sequeiro, para possibilitar a estimativa da acumulação de  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  durante o alagamento através destas análises. O C orgânico e o  $NO_3^-$  são quantificáveis por métodos tradicionais e bem definidos. Os óxidos de ferro mais suscetíveis à redução são constituídos pela fração mais amorfa, quantificável pela extração com oxalato de amônio 0,2 M pH 3 (Schwertmann, 1988). Por analogia, supôs-se que os óxidos de manganês reduzíveis durante o alagamento também poderiam ser quantificados através daquele método.

Para avaliar aquelas relações foi conduzido um experimento em laboratório com 32 amostras de solos de várzea, coletadas nas principais regiões produtoras de arroz do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. As amostras foram passadas em peneira de 2 mm, acondicionadas em tubos de PVC de 40 cm de altura e 10 cm de diâmetro e alagadas com água destilada durante 50 dias. Após este período,  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  foram extraídos com KCl N de subamostras úmidas imediatamente após a coleta e quantificadas por espectrofotometria de absorção atômica. A umidade do solo foi determinada em outras subamostras, para que os resultados fossem expressos em função de peso seco do solo. Em subamostras de solo não alagado foram determinados os teores de C orgânico pelo método de Walkley-Black e os de N-  $NO_3^-$  extraível com KCl N, conforme a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). Em subamostras pulverizadas em gral foram determinados os teores de Fe e Mn extraíveis com oxalato de amônio 0,2 M pH 3. Nesta extração usou-se 0,15 g de solo e 30 ml do extrator em tubos de centrífuga, agitando-se durante 2 horas, no escuro. No sobrenadante obtido após centrifugação foram determinados os teores de Fe e Mn por espectrofotometria de absorção atômica.

A relação obtida entre o  $Fe^{2+}$  trocável e os teores de Fe extraível pelo oxalato ( $Fe_0$ ) foi muito fraca, embora estatisticamente significativa ( $r^2 = 0,17$ ) (Tabela 1). Incluindo as outras variáveis uma a uma na análise de regressão múltipla, o  $r^2$  aumentou e o sinal dos coeficientes de cada variável estão de acordo com o esperado teoricamente: positivo para  $Fe_0$  e C, e negativo para  $NO_3^-$  e  $Mn_0$  (Tabela 1). No processo de redução, os elétrons liberados pelo C orgânico são disputados pelo  $NO_3^-$ ,  $Mn^{4+}$  e  $Fe^{3+}$ . Como  $NO_3^-$  e  $Mn^{4+}$  têm maior afinidade pelos elétrons, são reduzidos primeiro, retardando a redução do Fe. Neste aspecto os dados estão de acordo com a teoria e corroboram com a hipótese inicial. Entretanto, o maior coeficiente de determinação obtido (0,43) é muito baixo para ter-se convicção na predição da acumulação de  $Fe^{2+}$  a partir das variáveis analisadas. Levantou-se como uma das possíveis causas das baixas relações a discrepância muito grande entre os teores de  $Fe^{2+}$  trocável e os de  $Fe_0$ : enquanto o primeiro variou entre os solos de 0,7 a 20  $mmolesKg^{-1}$ , o segundo variou de

Tabela 1 - Modelos ajustados por regressão entre  $Fe^{2+}$  trocável e os teores de  $NO_3$ , C orgânico e óxidos de Fe e Mn solúveis em oxalato de amônio 0,2 M pH 3 e pH 6

Modelo.	$r^2$
$Fe^{2+} = 3,82 + 0,061 Fe_0$	0,17** (1)
$Fe^{2+} = 4,19 + 0,081 Fe_0 - 0,088 Mn_0$	0,24** (2)
$Fe^{2+} = 3,94 + 0,080 Fe_0 - 0,086 Mn_0 - 0,008 NO_3$	0,24** (3)
$Fe^{2+} = 4,95 + 0,067 Fe_0 - 0,069 Mn_0 - 0,083 NO_3 + 0,75 C$	0,43** (4)
$Fe^{2+} = 1,61 + 0,50 Fe_0^*$	0,50** (5)
$Fe^{2+} = 2,39 + 0,51 Fe_0^* - 0,30 Mn_0^*$	0,54** (6)
$Fe^{2+} = 3,78 + 0,59 Fe_0^* - 0,37 Mn_0^* - 0,07 NO_3$	0,59** (7)
$Fe^{2+} = 4,38 + 0,52 Fe_0^* - 0,29 Mn_0^* - 0,11 NO_3 + 0,42 C$	0,64** (8)

- O asterisco seguindo  $Fe_0$  e  $Mn_0$  indicam oxalato a pH 6.

\*\* = significativo a 1%

5,4 a 150  $mmolesKg^{-1}$ . Isto indica que apenas uma fração do  $Fe_0$  é reduzida durante o alagamento. Após alguns testes com 5 solos constatou-se que aumentando o pH do oxalato as quantidades de Fe extraído diminuíam consideravelmente. Analisou-se então todos os solos extraíndo Fe e Mn com oxalato de amônio 0,2 M a pH 6, mantendo o restante da metodologia. Os teores de Fe assim determinados, simbolizados na Tabela 1 por  $Fe_0^*$ , variaram entre os solos de 1,2 a 35,5  $mmolesKg^{-1}$  e não se relacionaram com os de Fe extraído com oxalato a pH 3. As relações entre  $Fe^{2+}$  trocável e os de  $Fe_0^*$  e  $Mn_0^*$  foram muito maiores do que as observadas com o  $Fe_0$  e  $Mn_0$  (Tabela 1) e o sinal dos coeficientes das variáveis independentes continuaram de acordo com o esperado teoricamente. Assim, o  $Fe^{2+}$  trocável acumulado no solo durante um período de alagamento suficiente para que alcance estabilidade pode ser estimado com exatidão razoável através das quatro variáveis da equação 8 da Tabela 1, em que o  $Fe^{2+}$  trocável e o Fe e Mn extraíveis com oxalato a pH 6 são expressos em  $mmolesKg^{-1}$ , o  $NO_3$  em  $mgKg^{-1}$  de N- $NO_3$  e o C orgânico em % (g/100g).

O  $Mn^{2+}$  mostrou comportamento completamente diferente do  $Fe^{2+}$ . Não houve contribuição expressiva de outras variáveis na redução do Mn e o pH do oxalato de amônio embora tenha alterado as quantidades extraídas não mudou a relação com o  $Mn^{2+}$  trocável (Tabela 2). Estes dados revelam que a predição da acumulação de  $Mn^{2+}$  pode ser feita com exatidão aceitável através do Mn extraível pelo oxalato de amônio 0,2 M tanto a pH 3 quanto a pH 6. Ao contrário do Fe, entretanto, a inclusão dos outros parâmetros não melhora a previsibilidade da acumulação de  $Mn^{2+}$ . É provável que isto seja consequência da maior facilidade com que o Mn é reduzido.

Tabela 2 - Modelos ajustados por regressão entre Mn<sup>2+</sup> trocável e os outros Parâmetros de solo

Modelo	r <sup>2</sup>
$Mn^{2+} = 0,69 + 0,24 Mno$	0,85**
$Mn^{2+} = 0,30 + 0,24 Mno + 0,09 Feo^*$	0,87 **
$Mn^{2+} = 0,056 + 0,24 Mno + 0,10 Feo^* - 0,018 NO_3$	0,87 **
$Mn^{2+} = 0,24 + 0,24 Mno + 0,13 Feo^* - 0,002 NO_3 - 0,159 C$	0,88 **
$Mn^{2+} = 0,76 + 1,23 Mno^*$	0,84**
$Mn^{2+} = 0,96 + 1,24 Mno^* - 0,020 Feo^*$	0,84**
$Mn^{2+} = 1,24 + 1,22 Mno^* - 0,004 Feo^* - 0,014 NO_3$	0,85**
$Mn^{2+} = 1,38 + 1,24 Mno^* - 0,021 Feo^* - 0,023 NO_3 + 0,096 C$	0,85**

PONNAMPERUMA, F.N.. 1972. The Chemistry of submerged soil. **Advances in Agronomy**, New York, 24:29-96

SCHWERTMANN, U. 1988. Ocurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKY, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. **Iron in soils and clay minerals**. Holland, D. Reidel. Cap. 11. P.267-308.

TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHNEN, H. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).