

## Características adsorptivas de solos e o suprimento de zinco e manganês para os citros

Franz Walter Rieger Hippler<sup>1</sup>, Iolanda Maria Soares Reis<sup>2</sup>, Rodrigo Marcelli Boaretto<sup>1</sup>, José A. Quaggio<sup>3</sup> & Dirceu Mattos-Jr.<sup>1</sup>

### RESUMO

O trabalho teve como objetivo estudar os efeitos das características adsorptivas de solos com teores distintos de argila (181 e 644 g kg<sup>-1</sup>) no suprimento de Zn e Mn para os citros. Foram realizados dois experimentos em casa de vegetação: o primeiro, com a aplicação via solo de ZnSO<sub>4</sub> (0; 1,0 e 5,0 g/planta de Zn), e o segundo, com a aplicação de MnSO<sub>4</sub> (0; 0,7 e 3,5 g/planta de Mn) para plantas jovens de laranja-doce. Foram avaliadas curvas de adsorção, por meio de isothermas de Langmuir e Freundlich, e estimadas a energia de ligação de Zn e Mn nos solos, e os teores de nutrientes nas folhas das laranjeiras. Devido à maior capacidade máxima de adsorção do solo muito argiloso para o Zn e o Mn, o suprimento destes micronutrientes via solo para as plantas foi limitado, com base nos menores teores encontrados nas folhas formadas após a adubação, quando comparado com os teores encontrados nas plantas cultivadas no solo arenoso. A cristalinidade da fração argila pouco influenciou o suprimento de Zn e Mn para as plantas, porém o teor de argila e a energia livre da reação de adsorção mostraram-se fatores determinantes, principalmente em baixa concentração dos micronutrientes na solução do solo.

**Termos de indexação:** *Citrus*, micronutrientes, isothermas de adsorção, energia de ligação, estado nutricional.

### SUMMARY

#### Addressing adsorptive characteristics of soils and zinc and manganese supply to citrus

This work aimed to study the effects of adsorptive characteristics of soils with different clay content (181 and 644 g kg<sup>-1</sup>) on the supply of Zn and Mn to citrus. Two experiments were conducted in a greenhouse: the first with the soil application of ZnSO<sub>4</sub> (0, 1.0 and 5.0 g/plant of Zn), and the second with the application of MnSO<sub>4</sub> (0, 0.7 and 3.5 g/plant of Mn) to young sweet oranges trees. Adsorption curves and binding energy of Zn and Mn in the soils by Langmuir and Freundlich isotherms, and nutrient concentration in the leaves of plants were evaluated in both studies. The application of fertilizers in the clayey soil limited the nutrient supply to plants, based on lower levels of Zn and Mn found in the leaves grown after fertilization. Due

<sup>1</sup> Centro APTA Citros Sylvio Moreira/IAC. Rodovia Anhanguera, km 158, Caixa Postal 04, 13490-970, Cordeirópolis-SP

\* Autor correspondente - E-mail: [franz@centrodecitricultura.br](mailto:franz@centrodecitricultura.br)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Oeste Paraense/UFOPA. Santarém-PA

<sup>3</sup> Centro de Solos e Recursos Ambientais/IAC. Campinas-SP

to the higher maximum adsorption capacity of the clay soil for Zn and Mn, the supply of these micronutrients for the plants was limited based on the nutrient levels found in leaves grown after fertilization, when compared to those on the sandy loam soil. The crystallinity of the clay fraction showed few influence on the supply of Zn and Mn to the plants, even though the clay content and the free energy of adsorption reaction were determining factors, mainly at low metal concentration in the soil solution.

**Index terms:** *Citrus*, micronutrients, adsorption isotherms, binding energy, plant nutritional status.

## INTRODUÇÃO

A baixa disponibilidade de manganês (Mn) e zinco (Zn) limita a produção dos citros nas condições tropicais, devido aos baixos teores desses nutrientes no material de origem e sua alta adsorção aos colóides do solo (Goedert, 1983; Fontes & Santos, 2010). A quantidade de metal retido na matriz coloidal correlaciona-se com matéria orgânica, pH, capacidade de troca de cátions, superfície específica, conteúdo de argila e teor de óxidos do solo (Zhu & Alva, 1993; Matos et al., 2001). Embora a atividade de microrganismos seja também importante na interação entre o metal e a solução, a fase mineral é o agente controlador fundamental nesse sistema (Sposito, 1989).

A isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de um elemento adsorvido na fase sólida do solo e a concentração de equilíbrio do mesmo na solução. Dois modelos descrevem esse fenômeno: (i) a equação de Langmuir, a qual considera a superfície de adsorção como homogênea, em que a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, e cuja adsorção é máxima quando uma camada de monomoléculas do adsorbato cobre toda a superfície do adsorbente, enquanto (ii) a equação de Freundlich, considera a não uniformidade das superfícies reais, tomando o solo como uma superfície heterogênea (Sposito, 1989).

A adsorção é o principal processo responsável por acumular metais nos solos. A interface mais importante envolve a adsorção nos colóides inorgânicos como argilas, óxidos e hidróxidos metálicos, carbonatos e fosfatos (Bradl, 2004). A adsorção em colóides orgânicos também ocorre, principalmente para metais comumente aplicados na citricultura, tais como, cobre (Cu), ferro (Fe), Mn e Zn (Nascimento & Fontes, 2004). Destaca-se ainda, e embora em menor intensidade, que outros atributos

do solo, como biológicos e químicos podem afetar diretamente a adsorção destes elementos químicos.

A aplicação de Zn e Mn na citricultura tem sido usualmente feita com adubações foliares ao longo do ciclo da cultura, contudo, a baixa mobilidade desses micronutrientes no floema limita a redistribuição e, conseqüentemente, o atendimento da demanda para o desenvolvimento dos novos fluxos de crescimento (Boaretto et al., 2003). Uma alternativa para o aumento da eficiência do suprimento desses micronutrientes é a aplicação via solo (Quaggio et al., 2003; Sartori et al., 2008; Mattos Junior et al., 2010), contudo, melhor entendimento das características das interações solo e nutriente pode contribuir para o estabelecimento de novas estratégias de manejo de nutrientes na citricultura.

Com base no exposto, os objetivos foram avaliar as características adsorptivas de dois solos com texturas distintas e a disponibilidade de Zn e Mn para plantas de citros, após a aplicação destes nutrientes via solo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Dois experimentos foram realizados em casa de vegetação com laranjeiras Tobias [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck], com dois anos de idade, crescidas em vasos contendo 20 dm<sup>3</sup> de solo. Foram utilizados amostras de solos de textura franco arenosa (proveniente de um Latossolo Vermelho-Amarelo Ácrico) e de textura muito argilosa (proveniente de um Latossolo Vermelho Eutroférico; Oliveira et al., 1982; Embrapa, 2013) (Tabelas 1 e 2), cujos teores iniciais, extraídos com solução de DTPA-TEA com pH 7,3 (Abreu et al., 1997), eram: Zn = 0,4 e 1,9 mg dm<sup>3</sup>, e Mn = 3,8 e 9,0 mg dm<sup>3</sup>, respectivamente, para os solos franco arenoso e muito argiloso. Foi realizada a aplicação de calcário para elevar a saturação por bases nos solos a 70% (Mattos Junior et al., 2012). Após período de incubação de cerca de 45 dias, foi realizado o plantio de mudas

da laranjeira enxertadas sobre tangerineira Sunki (*C. sunki* hort. ex Tan.) no solo muito argiloso e sobre citrumeleiro Swingle [*C. paradisi* Macf. × *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.] no solo franco arenoso.

O primeiro experimento consistiu da aplicação via solo de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  p.a. em três níveis (0; 1,0 e 5,0 g/planta de Zn) nos dois solos. Da mesma forma, o segundo experimento consistiu da aplicação via solo de três níveis de  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  p.a. (0; 0,7 e 3,5 g/planta de Mn). As duas doses aplicadas para cada micronutriente foram estimadas, considerando a solubilidade do fertilizante, para suprir de forma adequada a demanda nutricional das plantas no período de crescimento nos vasos ou causar excesso. Nos dois ensaios os tratamentos foram organizados em delineamento inteiramente ao acaso, em esquema fatorial 3x2 (três níveis do nutriente e dois solos), com quatro repetições.

Os vasos foram irrigados periodicamente para manutenção da umidade em 70% da capacidade de retenção de água, e quinzenalmente foi realizado o suprimento de solução nutritiva contendo: 1020 mg L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 136 mg L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 365 mg L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>; 115 mg L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>; 495 mg L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 3 mg L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 0,1 mg L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>; 0,025 mg L<sup>-1</sup> NaMoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. O Fe foi aplicado individualmente via solução contendo 3 g L<sup>-1</sup> Fe-EDDHA. Ao final do experimento, as aplicações totalizaram, em mg dm<sup>-3</sup> de solo: N (995), K (564), P

(152), Ca (716), Mg (215), S (89), B (48), Cu (30), Fe (30) e Mo (2,1).

Aos 180 dias após a aplicação de Zn ou Mn, as folhas (maduras) crescidas após a aplicação dos tratamentos foram coletadas, lavadas em solução de detergente 0,01% (v/v), secas em estufa à 60°C e moídas (peneira 200 mesh). Amostras dos solos também foram coletadas nesta ocasião. Nas folhas, os teores de Zn e Mn foram determinados por espectrofotômetro de plasma (ICP-OES, Perkin-Elmer 5100 PC, Norwalk, CT, EUA), depois das amostras serem digeridas em solução concentrada de HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> (2:1; v/v) (Bataglia et al., 1983). Nos solos, o Zn e o Mn foram extraídos em solução de DTPA-TEA com pH 7,3 (Abreu et al., 1997) e determinado por ICP-OES.

Curvas de adsorção para Zn e Mn de amostras dos solos foram caracterizadas segundo método de *batch* de laboratório. Uma amostra composta de cada solo (Tabela 2) foi pré-seca ao ar, e posteriormente passada individualmente em peneiras de malha de 2,0 mm. Em frascos plásticos de 15 mL foi adicionado 1,0 g de amostra de solo e 10 mL de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> contendo o Zn ou o Mn, na forma de nitrato, nas concentrações de 0,5; 2; 8; 32; 128 e 512 mg L<sup>-1</sup>. Os frascos foram agitados por 48 h em mesa agitadora horizontal a 160 rpm, e em seguida foram centrifugados por 10 min a 905 g. Os sobrenadantes foram filtrados

**Tabela 1.** Distribuição de partículas dos solos utilizados nos experimentos.

Tamanho da fração argila	Tipo	Diâmetro da partícula	Muito argiloso	Franco arenoso
		----- mm -----	----- g kg <sup>-1</sup> -----	
Argila		< 0,002	644	181
Silte		0,053-0,002	166	51
Areia		2,000-0,053	190	768
	Muito grossa	2,00-1,00	11	2
	Grossa	1,00-0,50	16	58
	Média	0,500-0,210	46	229
	Fina	0,210-0,105	76	340
	Muito fina	0,105-0,053	41	139

**Tabela 2.** Características químicas dos solos 180 dias após a aplicação das fontes de zinco e manganês.

Solo	MO	pH	P-res	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
	g dm <sup>-3</sup>	(CaCl <sub>2</sub> )	mg dm <sup>-3</sup>	-----	-----	-----	mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	-----	-----	%
Muito argiloso	37	5,1	167	6	32	22	60	61	125	60
Franco arenoso	22	5,1	171	4	21	26	36	50	68	50

e quantificados os teores de Zn e de Mn por ICP-OES. Para estimar a quantidade de metal adsorvido ao solo, foi utilizada a Equação 1:

$$[\Gamma]_{\text{ads}} = [V_{\text{solução}} * (C_0 - C_e)] / M_{\text{solo}} \quad (1)$$

onde,  $[\Gamma]_{\text{ads}}$ : teor do metal adsorvido ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $V_{\text{solução}}$ : volume de solução (L);  $C_0$ : concentração inicial do metal na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$ : concentração remanescente do metal na solução de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $M_{\text{solo}}$ : massa de amostra de solo (kg).

Para descrever a adsorção de Zn e de Mn, ou seja, a quantidade do micronutriente adsorvida por unidade de adsorvente ( $x/m$ ), utilizaram-se os modelos de Langmuir (Equação 2) e Freundlich (Equação 3) (Sposito, 1982).

$$C/x/m = K_L * b_L * C_{\text{eq}} / (1 + K_L * C_{\text{eq}}) \quad (2)$$

$$x/m = K_F * C_{\text{eq}}^{(n)} \quad (3)$$

no qual,  $C$  = concentração da solução em equilíbrio com o material adsorvido;  $x$  = massa do material adsorvido;  $m$  = massa do sólido (material adsorvente);  $K_L$  = constante relacionada com a energia de ligação entre o adsorvato (Zn ou Mn) e o adsorvente (solo) ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $b_L$  = adsorção máxima ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $C_{\text{eq}}$  = concentração de equilíbrio do adsorvato em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $k$  = constantes ajustadas pelo modelo linear (valor < 1).

A capacidade máxima de adsorção ( $b_L$ ), a energia de ligação ( $K_L$ ) e a capacidade-tampão máxima, obtida pelo produto da energia de adsorção pela adsorção máxima ( $K*b$ ), foram calculadas por meio da equação de Langmuir linearizada:  $C_{\text{eq}}/(C/x/m) = (1/K*b) + (1/b) C_{\text{eq}}$ , e as constantes  $n$  e  $K_F$  foram determinadas pela equação de Freundlich linearizada:

$$\log(x/m) = \log K_F + (1/N_F) \log C_{\text{eq}}$$

**Tabela 3.** Características mineralógicas, obtida por meio de análise de difratometria de raio X da fração argila desferrificada, dos solos utilizados nos experimentos.

Parâmetro	Solo		
	Muito argiloso	Franco arenoso	
LMA (° 2 teta)	Gt (110)	0,469	0,520
	Gt (111)	0,402	0,810
	Hm (110)	0,260	0,349
	Hm (012)	0,382	0,355
DMC (nm)	Gt (110)	18,6	16,2
	Gt (111)	22,8	10,8
	Hm (110)	37,9	25,0
	Hm (012)	23,4	23,9
razão	Gt/(Gt+Hm)	0,07	0,77
ASE_Gt	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	129,0	149,0
ASE_Hm		55,9	69,9
Si_Gt	Al% mol	17	5
Si_Hm		17	11
LMA (° 2 teta)	Ka(001)	0,513	0,666
	Gb(002)	0,251	0,295
DMC (nm)	Ka (001)	16,7	12,7
	Gb(002)	38,0	31,1
razão	Ka/(Ka+Gb)	0,41	0,69

Legenda: LMA = largura a meia altura; DMC = diâmetro médio do cristal; ASE = área de superfície específica; Si = substituição isomórfica de ferro por alumínio; Gt = goethita; Hm = hematita; Ka = Caulinita; Gb = gibbsita.

Através dos valores obtidos de adsorção, foram calculados os valores de energia livre de Gibbs das reações (Equação 4).

$$\Delta G = R \cdot T \cdot (\ln C_{eq} - \ln C_0) \quad (4)$$

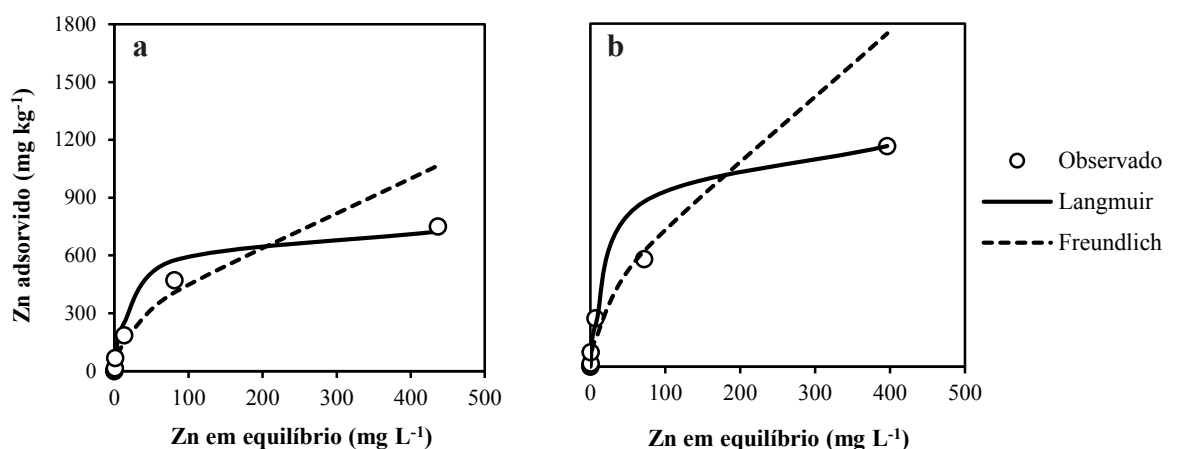
onde,  $\Delta G$  = variação da energia livre ( $J \text{ mol}^{-1}$ );  
 $R$  = constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  
 $T$  = temperatura absoluta (298 K).

Para caracterização dos minerais [goethita (Gt), hematita (Hm), gibbsita (Gb) e Caulinita (Ka)] dos solos utilizados, a fração argila desferificada de amostras dos dois solos foi submetida à difração de raios X, em forma de pó (Montanari et al., 2010; Tabela 3).

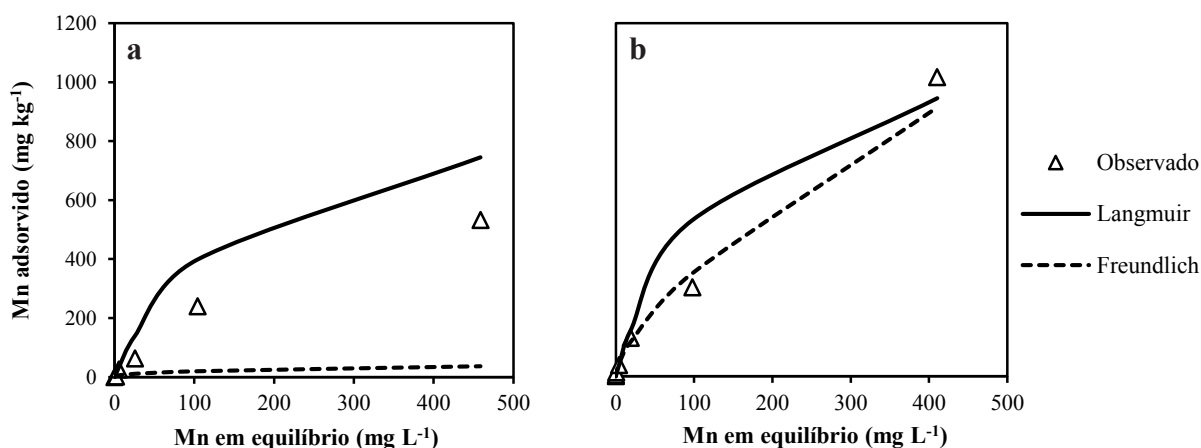
A significância estatística das regressões para  $C/x/m$  (Langmuir) e  $x/m$  (Freundlich) foi verificada utilizando-se o PROC REG do SAS (*Statistical Analysis System*). Foi aplicada estatística descritiva e análise de variância nos fatores dose e solo e sua interação usando o teste F. Quando a interação dose vs solo foi significativa, as médias foram comparadas por Tukey à 5%.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo de Langmuir melhor representou a adsorção de Zn e de Mn nos dois solos estudados (Figuras 1 e 2; Tabela 4). Entre os solos, o muito



**Figura 1.** Curvas de adsorção para zinco nos solos franco arenoso (a) e muito argiloso (b).



**Figura 2.** Curvas de adsorção para manganês nos solos franco arenoso (a) e muito argiloso (b).

argiloso apresentou constantes de capacidade máxima de adsorção ( $b_L$ ) superiores para Zn e Mn (Tabela 5). Esta maior capacidade de adsorção ocorreu associada à maior quantidade de argila ( $644 \text{ g kg}^{-1}$ ), quando comparado ao solo franco arenoso ( $181 \text{ g kg}^{-1}$ ), cuja diferença é explicada pela maior afinidade de adsorção de Zn com o mineral de argila (Nascimento & Fontes, 2004). Contudo, solos com maiores teores de argila nem sempre apresentam maior  $b_L$ , pois os tipos de argilominerais também influenciam nessa capacidade adsorptiva, pois controlam as propriedades físicas e químicas do solo (Sposito, 1989; Fontes & Santos, 2010).

Além do teor de argila dos solos, a matéria orgânica também contribui para o aumento da adsorção do Mn no solo muito argiloso (Tabela 2; Shumann, 1977), uma vez que influencia a retenção de metais pela presença de grupos ativos nas suas estruturas, formando complexos e quelatos (Fontes & Santos, 2010). A adsorção do Mn é maior nas camadas superiores dos solos, que apresentam maior capacidade de troca catiônica, e em horizontes em

que se encontram maiores teores de matéria orgânica e óxidos de Fe. Ao passo que a adsorção de Zn nos solos é menos influenciada pelo teor de matéria orgânica, variando principalmente com os teores de argila (Bradl, 2004), com exceção de situações em que há competição por sítios de adsorção com outros metais pesados, como cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e Cu, em solos tropicais (Fontes & Santos, 2010).

A energia de ligação ( $K_L$ ), dada pelas isotermas de Langmuir, foi similar para os dois solos estudados, tanto para Zn e Mn, cujos valores médios foram de  $0,034$  e  $0,009 \text{ L mg}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 5). Os valores baixos de  $K_L$  indicam que os solos apresentam mecanismos de ligação de esfera externa (eletrostática) (Peak, 2006). Embora metais como o Zn e Mn possam formar complexos de esfera interna (ligações covalentes) com óxidos de minerais de argila, isto ocorre em ambiente de pH mais elevado ( $\text{pH} > 6,0$ ; McBride, 1994). O pH dos solos possivelmente influenciou na afinidade de ligação destes metais aos óxidos, já que em

**Tabela 4.** Equações de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) referentes ao estudo de adsorção de zinco e manganês nos solos muito argiloso e franco arenoso

Solo	Zn		Mn	
	Equações <sup>(1)</sup>	$R^2$	Equações	$R^2$
Muito argiloso	$L=C/x/m = (0,032*1,219C)(1 + 0,032)$	0,97**	$C/x/m = (0,008*0,124C)(1 + 0,007)$	0,74*
	$F=x/m = 0,043*C^{0,620}$	0,91**	$x/m = 0,016*C^{0,669}$	0,91**
Franco arenoso	$L=C/x/m = (0,035*0,790C)(1 + 0,035)$	0,99**	$C/x/m = (0,010*0,620C)(1 + 0,010)$	0,70*
	$F=x/m = 0,033*C^{0,570}$	0,96**	$x/m = 0,003*C^{0,418}$	0,91**

<sup>(1)</sup> Legenda: L: equação de Langmuir; F: equação de Freundlich; ns: não significante; \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ .

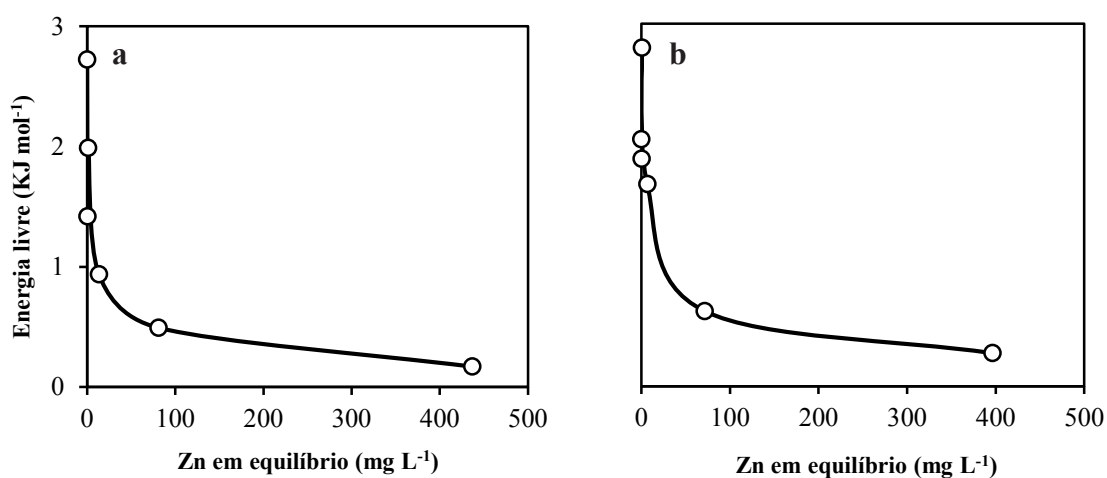
**Tabela 5.** Energia de ligação ( $K_L$ ) e máxima de adsorção ( $b_L$ ) pela isoterma de Langmuir e coeficientes de Freundlich ( $K_F$  e  $n$ ) de zinco e manganês nos solos muito argiloso e franco arenoso.

Solo	Zn		Mn	
	$K_L$	$b_L$	$K_L$	$b_L$
	$\text{L mg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$	$\text{L mg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$
Muito argiloso	0,032	1220	0,007	1236
Franco arenoso	0,035	790	0,010	620
	$K_F$	$n$	$K_F$	$n$
	$\text{L mg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$	$\text{L mg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1}$
Muito argiloso	42,70	0,62	16,34	0,67
Franco arenoso	33,40	0,57	2,84	0,42

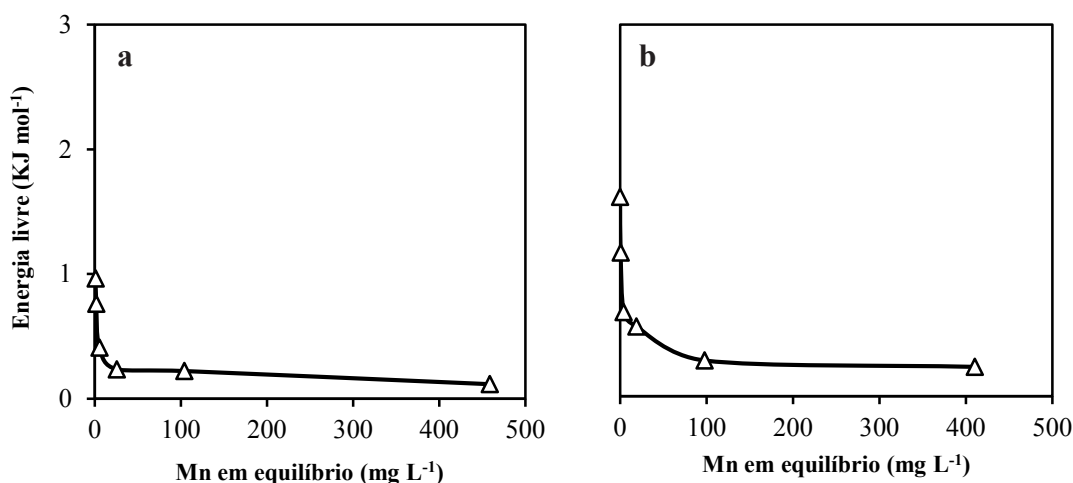
pH entre 3,0 e 5,0, predomina-se a adsorção específica, porém quando acima deste intervalo, como verificado nos solos estudados (pH = 5,1; Tabela 2), há o efeito da força iônica e o metal passa a ser adsorvido por mecanismos eletrostáticos (Casagrande et al., 2008).

Com base nas estimativas de  $\Delta G$  (Figuras 3 e 4), observou-se que com o aumento na concentração de Zn e Mn na solução, houve redução na energia livre da reação de adsorção, indicando que quanto mais concentrada a solução, menor foi a energia de ligação do elemento no solo. Foi verificado que, para o Zn no solo franco arenoso, a redução da energia livre foi constante com

o aumento da concentração na solução de equilíbrio (Figura 3a), no entanto no solo argiloso a queda na energia livre foi verificada apenas a partir de 128 mg L<sup>-1</sup> de Zn na solução de equilíbrio (Figura 3b), mostrando a maior capacidade deste solo na retenção deste metal. Para o Mn, nas concentrações  $\leq 32$  mg L<sup>-1</sup> deste nutriente na solução de equilíbrio, foi verificada maior energia de ligação naquele muito argiloso comparado ao franco arenoso (Figura 4). Entretanto, com o aumento do Mn na solução de equilíbrio ( $>32$  mg L<sup>-1</sup>), houve redução da energia livre entre o metal e a matriz coloidal do solo, tornando-a similar entre os solos (Figura 4).



**Figura 3.** Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de zinco nos solos franco arenoso (a) e muito argiloso (b).



**Figura 4.** Valores de energia livre (em módulo) das reações de adsorção de manganês nos solos franco arenoso (a) e muito argiloso (b).

Assim, em baixas concentrações de Zn e Mn, há a formação de ligações de alta estabilidade com a superfície dos coloides, e, à medida que os sítios de adsorção vão sendo saturados, ocorre a diminuição da afinidade do solo pelo metal (Petruzzelli et al., 1985; Silveira et al., 1999). Ainda, os resultados de  $\Delta G$  foram negativos, o que demonstra que a concentração do Zn e do Mn na solução de equilíbrio foi sempre inferior à concentração adsorvida, podendo assim dizer que a reação foi termodinamicamente espontânea (Silveira et al., 1999).

A cristalinidade do mineral influencia diretamente a capacidade de adsorção do mesmo (Sposito, 1989), como verificado para os minerais analisados do solo muito argiloso (minerais de argila 1:1 e óxidos de Fe e Al; Tabela 3), característicos de solos tropicais altamente intemperizados (Fontes, 1992). Em geral, as argilas 2:1 (i.e.: montmorilonita, vermiculita, illita e esmectita) demonstram maior capacidade de retenção de cátions (Bradl, 2004). Entretanto, nos solos tropicais, em que predominam argilas do tipo 1:1 e óxidos de Fe e Al, a adsorção pela superfície da Gb, assim como da Hm e Gt são consideradas específicas, devido ao forte caráter covalente da ligação (Fontes et al., 2001), associado à forma e o diâmetro médio do cristal (DMC), que consistem em importantes parâmetros para definir a capacidade de adsorção de íons pelo mineral de argila.

As características mineralógicas dos solos estudados podem ter influenciado na capacidade máxima de adsorção de Zn e Mn (Tabela 3), embora estes tenham apresentado energia de ligação relativamente semelhante, de acordo com parâmetros fornecidos pela equação de Langmuir (Tabela 5). Observa-se que o solo muito argiloso apresentou minerais com características de maior cristalinidade, predominantemente hematítico e gibbsítico, além de apresentar maior substituição isomórfica, em comparação ao solo franco arenoso (Tabela 3). Este alto grau de cristalinidade dos minerais, tais como os óxidos de Fe e Mn contribuem significativamente para o aumento da adsorção específica de elementos metálicos no solo, principalmente de Zn (Mesquita et al., 2006).

O maior grau de cristalinidade ocorre quando o mineral apresenta maior DMC, menor largura à meia altura (LMA), assim como menor área de superfície específica (ASE) (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982; Montanari et al., 2010).

Nas determinações dos micronutrientes por DTPA no solo, houve aumento nos teores de Zn e Mn disponíveis, 180 dias após a aplicação, proporcionalmente ao aumento nas doses (Tabela 6). A maior dose de Zn promoveu os maiores teores do micronutriente em ambos os solos, principalmente no solo franco arenoso ( $121 \text{ mg dm}^{-3}$ ) quando comparado ao muito argiloso ( $74 \text{ mg dm}^{-3}$ ). No entanto, na dose de  $1,0 \text{ g/planta}$  de Zn, os teores deste nutriente foram comparáveis entre os dois solos, cerca de  $30 \text{ mg dm}^{-3}$ . Da mesma forma, o teor do Mn no solo aumentou com a maior dose do fertilizante, com  $53 \text{ mg dm}^{-3}$  no solo de textura franco arenosa e  $30 \text{ mg dm}^{-3}$  no argiloso (Tabela 6), os quais são considerados altos para a maioria das culturas (Mattos Junior et al., 2012).

O solo muito argiloso apresentou maior capacidade máxima de adsorção e conseqüentemente menor disponibilidade dos metais para as laranjeiras (Tabela 6). O efeito da maior  $b_L$  para Zn e Mn no solo muito argiloso, foi verificado nas folhas formadas após a aplicação dos micronutrientes no solo, as quais apresentaram menores teores de Zn e Mn.

Quando aplicadas as maiores doses de Zn e de Mn, os teores foliares foram  $144$  e  $951 \text{ mg kg}^{-1}$  no solo franco arenoso e  $115$  e  $84 \text{ mg kg}^{-1}$  no muito argiloso, respectivamente (Figura 5), cujas respostas demonstram que recomendações do manejo de micronutrientes aplicados ao solo para a produção de citros, deverão observar características de ambientes de produção na citricultura.

A aplicação de Zn via solo mostrou-se mais limitante quando comparado ao Mn no suprimento para as laranjeiras, já que chegou a apresentar um teor de Zn nas folhas de 8 vezes inferior quando comparado aos teores de Mn (Figura 5). Este é um efeito da maior afinidade do Zn pelos coloides do solo, como verificado para a  $K_L$  do Zn corresponder a três vezes superior ao verificado para o Mn (Tabela 5), justificado pelo teor de Zn no solo que chegou ao dobro dos teores de Mn (Tabela 6).

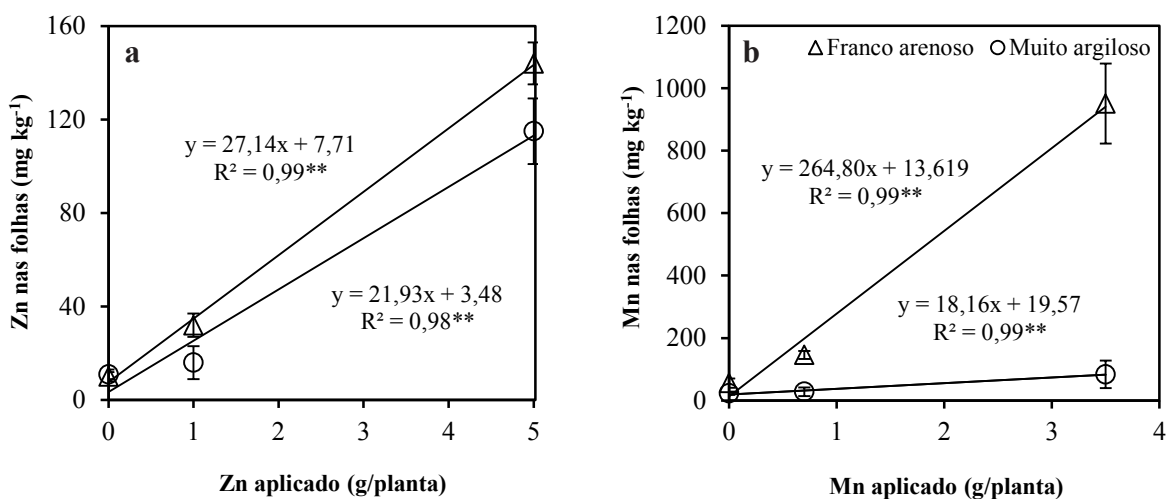


**Tabela 6.** Teores de zinco e manganês nos solos muito argiloso e franco arenoso cultivados com laranjeiras, 180 dias após a aplicação de níveis de ZnSO<sub>4</sub> ou MnSO<sub>4</sub>.

Dose	Solos		Média dose <sup>1</sup>	Teste F		
	Franco arenoso	Muito argiloso		Dose	Solo	Dose*Solo
<b>Zn no solo</b>						
g/planta de Zn	---- mg dm <sup>-3</sup> de Zn ----					
0,0	1 Ac	2 Ac	2			
1,0	32 Ab	29 Ab	31	**	*	*
5,0	121 Aa	74 Ba	98			
Média solo <sup>2</sup>	51	35				
<b>Mn no solo</b>						
g/planta de Mn	---- mg dm <sup>-3</sup> de Mn ----					
0,0	9 Ac	6 Ab	8			
0,7	32 Ab	12 Bb	22	**	*	**
3,5	53 Aa	30 Ba	42			
Média solo	31	16				

<sup>1</sup>Dose: médias (n = 4 ou 8) seguidas por diferentes letras minúsculas nas colunas são diferentes pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Solo: médias (n = 4 ou 12) seguidas por diferentes letras maiúsculas nas linhas são diferentes pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ )

<sup>2</sup>Teste F de Dose vs Solo para cada parâmetro avaliado: ns: não significativo ( $p > 0,05$ ); \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ .

**Figura 5.** Teores de zinco (a) e manganês (b) nas folhas de laranjeiras, 180 dias após a aplicação de níveis de ZnSO<sub>4</sub> ou MnSO<sub>4</sub> via solo, nos solos muito argiloso e franco arenoso.

## CONCLUSÕES

A aplicação de Zn e Mn via solo aumenta os teores disponíveis para as plantas, principalmente nas maiores concentrações devido à saturação dos sítios de adsorção. A cristalinidade da fração argila pouco influencia no suprimento dos metais para as plantas, sendo o teor de argila o principal fator limitante para a disponibilização de Zn e Mn para as plantas cítricas.

O Zn apresenta energia livre nos coloides do solo semelhantes em ambos os solos, enquanto que o Mn apresenta maior energia livre no solo mais argiloso comparado ao franco arenoso.

Quando Zn e Mn são aplicados no solo de textura mais argilosa, há menor disponibilidade destes para as plantas, explicada pela maior adsorção aos minerais de argila do solo, expressa pelas constantes de adsorção da isoterma de Langmuir, e menores teores nas folhas das plantas. Dessa forma, estratégias de fornecimento, via solo, desses micronutrientes para citros devem considerar o teor de argila do solo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processos #2010/17589-9 e #2010/02981-0) e ao Dr. José Marques Junior pelo auxílio na realização das análises de cristalinidade dos solos utilizados neste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu CA, Abreu MF, Soares LH, Andrade JC (1997) The effect of DTPA extracting conditions on the determination of micronutrients in Brazilian. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 28:1-11.
- Bataglia OC, Furlani AMC, Teixeira JPF, Furlani PR & Gallo JR (1983) Métodos de análise química de plantas, Campinas: IAC. 48p. (Boletim Técnico 78)
- Boaretto AE, Muraoka T & Boaretto RM (2003) Absorção e translocação de Mn, Zn e B aplicados via foliar em Citros. *Laranja*, 24(1):177-197.
- Bradl HB (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277:1-18.
- Casagrande JC, Soares MR & Mouta ER (2008) Zinc adsorption in highly weathered soils. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 43(1):131-139.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (2013) Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3ed. Brasília: EMBRAPA/SPI; Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos. 306 p.
- Fitzpatrick RW & Schwertmann U (1982) Al-substituted goethite – An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, 27:335-347.
- Fontes MPF (1992) Iron oxide-clay mineral association in Brazilian oxisols: a magnetic separation study. *Clays and Clay Mineral*, 40(2):175-179.
- Fontes MPF, Camargo OA & Sposito G (2001) Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agricola*, 58(3):627-646.
- Fontes MPF & Santos GC (2010) Lability and sorption of heavy metals as related to chemical, physical, and mineralogical characteristics of highly weathered soils. *Journal of Soil and Sediments*, 10:774-786.
- Goedert, W.J. (1983) Management of the Cerrado soils of Brazil: a review. *Journal of Soil Science*, 34:405-428.
- Matos AT, Fontes MPF, Costa LM & Martinez MA (2001) Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*, 111:429-435.
- Mattos Junior D, Milaneze TF, Azevedo FA & Quaggio JA (2010) Soil nutrient availability and its impact on fruit quality of Tahiti acid lime. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 32:335-342.
- Mattos Junior D, Quaggio JA, Cantarella H, Boaretto RM & Zambrosi FB (2012) Nutrient management for high citrus fruit yield in tropical soils. *Better Crops with Plant Food*, 96(1):4-7.
- Mesquita AA, Amaral Sobrinho NMB, Oliveira C de, Mazur N & Santos FS dos (2006) Remediação de solos tratados com lodo rico em zinco. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 10(3):738-744.

Montanari R, Marques Jr. J, Campos MCC, Souza ZM & Camargo LA (2010) Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições do relevo na região de Jaboticabal, SP. *Revista Ciência Agronômica*, 41(2):191-199.

Nascimento CWA & Fontes RLF (2004) Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28(6):965-971.

Oliveira JB, Menk JRF, Barbieri JF, Rotta CL & Tremocoldi W (1982) Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo: Quadricula de Araras. Campinas, Instituto Agronômico. 180p.

Peak D (2006) Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303:337-345.

Petruzzelli G, Guidi G & Lubrano L (1985) Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 16:971-986.

Quaggio JA, Mattos Junior D, Cantarella H & Tank Junior A (2003) Fertilização com boro e zinco no solo em complementação à aplicação via foliar em laranja Pêra. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 38:627-634.

Sartori RH, Boaretto AE, Muraoka T, Villanueva FCA & Fernandes HMG (2008) Redistribuição do zinco em laranjeiras. *Laranja*, 29(1-2):87-97.

Shuman LM (1977) Effect of soil properties on manganese interaction isotherms for four soils. *Soil Science*, 124:77-81.

Silveira MLA, Alleoni LRF, Casagrande JC & Camargo OA (1999) Energia livre da reação de adsorção de cobre em Latossolos Ácricos. *Scientia Agricola*, 56(4):1117-1122.

Sposito G (1982) On the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena. II. The two-surface Langmuir equation. *Soil Science Society American Journal* 46:1174-1252.

Sposito G (1989) *The chemistry of soils*. Nova York: Oxford University Press. 277p.

Zhu B & Alva K (1993) Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Science*, 155(1):61-66.

---

*Recebido: 01/08/2014 – Aceito: 22/04/2015  
(CRT 073-14)*