



Encontro Internacional  
de Produção Científica  
24 a 26 de outubro de 2017

## CONTRIBUIÇÃO DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS PARA A CTC DO SOLO

*Neuzilene das Graças Rossi<sup>1</sup>; Raphaela Mulato Cavalcante<sup>2</sup>; Leila Cristina Canton<sup>3</sup>; Rodolfo Figueiredo<sup>4</sup>; Ivan Granemann de Souza Junior<sup>5</sup>; Antonio Carlos Saraiva da Costa<sup>6</sup>*

<sup>1</sup>Acadêmica de mestrado em Agronomia, Universidade Estadual de Maringá-UEM. Bolsista Capes-UEM. neuzilenerossi@gmail.com

<sup>2</sup>Acadêmica de mestrado em Agronomia, Universidade Estadual de Maringá-UEM. rafaella\_cavalcanti@hotmail.com

<sup>3</sup>Acadêmica de doutorado em Agronomia, Universidade Estadual de Maringá-UEM. Bolsista Capes-UEM. eng.leilacris@gmail.com

<sup>4</sup>Acadêmico de doutorado em Agronomia, Universidade Estadual de Maringá-UEM. Bolsista Capes-UEM. rodolfo.agron@gmail.com

<sup>5</sup>Engenheiro agrônomo, Doutor, Departamento de Agronomia-UEM. Pesquisador. ivangsjunior@gmail.com

<sup>6</sup>Orientador, Doutor, Programa de pós-graduação, UEM. Pesquisador. antoniocscosta@gmail.com

### RESUMO

O objetivo do presente estudo foi verificar a correlação entre o teor de Mn e valores de CTC do solo, analisando os dados obtidos no trabalho do Carvalho Filho et al. (2011). O trabalho apresenta solos desenvolvidos de diferentes materiais de origem, apontando distintos teores de CTC, Mn e Carbono orgânico (C). Foi possível dividir estes solos em dois grupos: solos que apresentam alto teor de Mn e solos com baixo teor de Mn. Na fração terra fina os teores de Mn foram determinados pelo ataque sulfúrico (Mnas) e ataque triácido (Mnta). Na fração argila foram realizadas extrações com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio: 1ª extração (Mnd1) e total (Mndt), e extrações com oxalato ácido de amônio (Mnoa). Os dados obtidos nas diferentes determinações foram submetidos a teste de correlação e Stepwise com auxílio do pacote estatístico SAS. Os solos com os maiores teores de Mn apresentaram correlação positiva com a CTC do solo ( $r=0,98$ ,  $p<0,1$ ), onde o Mn extraído pelo ditionito (Mndt) contribuiu com um  $r=0,72$  e o C com um  $r=0,25$ . Já para os solos com baixo teor de Mn não houve correlação com a CTC, porém apresentou correlação positiva com o teor de C no solo ( $r=0,90$ ,  $p<0,1$ ). O grupo que apresenta altos teores de Mn no solo ressalta a importância destes minerais, já que estes possuem capacidade de conferir CTC aos solos. Porém a necessidade de mais estudos para se definir qual o teor de Mn no solo que faz dele um atributo capaz de fornecer CTC.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carbono orgânico; Métodos de extrações; Minerais.

## 1 INTRODUÇÃO

O manganês (Mn) é um micronutriente importante no crescimento e desenvolvimento das plantas, pode ser encontrado na natureza na forma de minerais, geralmente como óxidos de Mn (DECHEN; NACHTIGALL, 2006). O Mn é sensível às condições redox, quando em ambiente redutor torna-se mais solúvel e apresenta maior mobilidade, acumulando-se na forma de nódulos e concreções (KAMPF et al., 2009).

Os principais óxidos de Mn identificados no solo em diferentes estados de oxidação são: pirolusita ( $Mn^{4+}$ ), manganita ( $Mn^{3+}$ ), hausmanita ( $Mn^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ ) (MARTINS, 2001), rodocrosita ( $Mn^{2+}$ ) (MOORE, 1991), birnessita ( $Mn^{2+}$ ) (KÄMPF; AZEVEDO, 1993) litioforita ( $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$ ) hollandita ( $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$ ), e todoroquita ( $Mn^{4+}$  e  $Mn^{3+}$ ) (TAYLOR et al., 1964). Geralmente ocorrem em pequenas proporções e apresentam baixa cristalinidade, provavelmente relacionados às condições de umidade e a interferência de componentes orgânicos e inorgânicos, porém tem uma grande importância nas propriedades químicas do solo (KAMPF et al., 2009).

Cátions são seletivamente fixados pelos óxidos de Mn, principalmente pelo seu baixo valor de Ponto de Carga Zero (PCZ), geralmente menor que 4, predominando carga negativa. Sua elevada capacidade de sorção de metais ocorre geralmente na seguinte sequência:  $Mg < Ca < Sr < Ba < Ni < Zn < Co < Mn < Cu < Pb$  (MURRAY, 1975). Quanto menor a cristalinidade e o PCZ e maior área superficial específica, maior será o poder de adsorção dos óxidos de Mn.

A matéria orgânica (MO) é o principal componente que contribui com a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos, responsável pela sorção de íons e de compostos orgânicos e inorgânicos (ALLEONI et al., 2009). Porém, há evidências de que solos que apresentam altos teores de Mn



podem contribuir para CTC, relatando a importância destes minerais nos solos. Deste modo o objetivo deste trabalho foi analisar a correlação entre o teor de Mn e valores de CTC no solo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo baseou-se no artigo científico do Carvalho Filho et al. (2011), que apresenta solos desenvolvidos de diferentes materiais de origem, apontando distintos teores de CTC, Mn e Carbono orgânico (C). Que nos permitiu dividir estes solos em dois grupos: solos que apresentam alto teor de Mn e solos com baixo teor de Mn.

O Mn foi extraído da fração terra fina pelo ataque sulfúrico (Mnas), de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997). Por meio de digestão com ataque triácido (Mnta) ( $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$  concentrados, com aquecimento até evaporação completa), foram determinados os teores totais de Mn por espectroscopia de absorção atômica (EMBRAPA, 1997). Na fração argila foram realizadas seis extrações sucessivas com ditonito-citrato-bicarbonato de sódio (Mndt e Mnd1) e três extrações com oxalato ácido de amônio (Mnoa) (MEHRA; JACKSON, 1960; CANADIAN SOCIETY OF SOIL SCIENCE, 1978). As análises químicas para determinação dos valores de CTC e do C orgânico seguiram as recomendações do Manual de Métodos de Análise de Solo (Embrapa, 1997).

Os dados obtidos nas diferentes determinações foram submetidos a teste de correlação e Stepwise com auxílio do pacote do programa estatístico SAS (SAS, 1999).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os solos com os maiores teores de Mn ( $> 6 \text{ g kg}^{-1}$ ) apresentaram correlação com a CTC independente do método de extração (Tabela 2). Resultados semelhantes foram observados por Samiei et al. (2016), no qual os autores observaram correlação da CTC do solo com o Mn extraído por todos os métodos. Milivojević et. al. (2011) também observaram correlação positiva do teor de Mn extraído da fração orgânica com a CTC do solo ( $r=0,76$ ).

Altos teores de manganês presente no solo na forma de óxidos podem contribuir significativamente com as cargas elétricas do mesmo. Pois estes minerais apresentam cargas negativas, que fornece maior capacidade de troca catiônica, comparando-se a capacidade da matéria orgânica no solo (Tabela 2).

**Tabela 2:** Matriz de correlação da CTC, C e as diferentes extrações de Mn para o grupo de solos que apresentam alto teor de Mn

	CTC	C	Mnoa	Mnas	Mnta	Mndt	Mnd1
CTC	1						
C	ns	1					
Mnoa	0,71*	ns	1				
Mnas	0,66*	ns	0,85*	1			
Mnta	0,63*	ns	0,64*	0,91*	1		
Mndt	0,66*	ns	0,77*	0,93*	0,95*	1	
Mnd1	0,66*	ns	0,76*	0,94*	0,96*	1*	1

\*Significativo a  $p < 0,1$ ; ns: não significativo a  $p < 0,1$ . **CTC:** capacidade de troca catiônica; **C:** carbono orgânico; **Mnoa:** Mn extraído por oxalato ácido de amônio; **Mnas:** Mn extraído por ataque sulfúrico; **Mnta:** Mn extraído por ataque triácido; **Mndt:** Mn extraído por ditonito; **Mnd1:** 1ª extração de Mn por ditonito.



Nos solos que apresentaram valores extremamente baixos de Mn ( $<1,0 \text{ g kg}^{-1}$ ) não houve correlação entre a CTC e os métodos de extração, sendo atribuída correlação significativa positiva apenas com o teor de C (Tabela 3). Coringa et al. (2014) encontraram correlação significativa positiva da CTC com os teores de carbono orgânico ( $r= 0,73$ ), mas não apresentaram correlação com os teores de Mn. Esse comportamento é provavelmente atribuído aos baixos valores de manganês ( $<0,0137 \text{ g kg}^{-1}$ ) encontrados pelos autores.

Os solos com baixo teores de Mn apresentam esse elemento químico somente na forma adsorvida, ou seja, apenas neutralizando cargas. Pois em concentrações tão baixas, não há possibilidade destas fases minerais serem encontradas, portanto, não fornecem carga negativa a ponto de contribuir com a CTC do solo.

**Tabela 3:** Matriz de correlação da CTC, C e as diferentes extrações de Mn do grupo de solos que apresentam baixo teor de Mn

	CTC	C	Mnoa	Mnas	Mnta	Mndt	Mnd1
CTC	1						
C	0,92*	1					
Mnoa	ns	ns	1				
Mnas	ns	ns	ns	1			
Mnta	ns	ns	ns	0,99*	1		
Mndt	ns	ns	ns	ns	ns	1	
Mnd1	ns	ns	ns	ns	ns	0,99*	1

\*Significativo a  $p<0,1$ ; ns: não significativo a  $p<0,1$ . **CTC:** capacidade de troca catiônica; **C:** carbono orgânico; **Mnoa:** Mn extraído por oxalato ácido de amônio; **Mnas:** Mn extraído por ataque sulfúrico; **Mnta:** Mn extraído por ataque triácido; **Mndt:** Mn extraído por diitionito; **Mnd1:** 1ª extração de Mn por ditionito.

Os solos com os maiores teores de Mn apresentaram correlação positiva com a CTC do solo ( $r=0,98$ ,  $p<0,1$ ), onde o Mn extraído pelo ditionito (Mndt) contribuiu com um  $r=0,72$  e o C com um  $r=0,25$ . Já para os solos com baixo teor de Mn não houve correlação com a CTC, porém apresentou correlação positiva com o teor de C no solo ( $r=0,90$ ,  $p<0,1$ ) (Tabela 1).

**Tabela 1:** Funções Stepwise e seus respectivos valores de r e p

	Váriavel dependente	Função Stepwise	r	p
Valores altos	CTC	$y= -1,06783 + 3,63750 \times C + 0,05761 \times \text{Mndt}$	0,98	<.0001
Valores baixos	CTC	$y= -0,18482 + 3,55186 \times C$	0,90	<.0001

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O grupo que apresenta altos teores de Mn ressalta a importância destes minerais, já que estes possuem capacidade de conferir CTC aos solos, principalmente naqueles solos desenvolvidos de material de origem rico em Mn ou que possui condições favoráveis à formação de óxidos.

Solos com baixa concentração de Mn, a CTC do solo é atribuída basicamente ao C orgânico. Porém há necessidade de mais estudos para se definir qual o teor de Mn no solo que faz dele um atributo capaz de fornecer CTC.

#### REFERÊNCIAS



Encontro Internacional  
de Produção Científica  
24 a 26 de outubro de 2017

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELLO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**: Parte II: Aplicações. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, p. 69-130.

CANADIAN SOCIETY OF SOIL SCIENCE. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. 2. ed. Ottawa, 1978. 212p.

CARVALHO FILHO, A.; CURI, N.; MARQUES, J.J.G.S.M.; SHINZATO, E.; FREITAS, D.A.F.; ALVARENGA DE JESUS, E.; MASSAHUD, R.T.R. Óxidos de Manganês em solos do Quadrilátero Ferrífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 793-804, 2011.

CORINGA, J. E. S. **Fracionamento geoquímico de metais em sedimentos e avaliação da qualidade da água do Rio Bento Gomes, Pantanal de Poconé, Mato Grosso**. 2014. 134f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, 2014.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Micronutrientes. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006, p. 327- 354.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212p.

KÄMPF, N.; AZEVEDO, A. C. Óxidos de Mn em solos do Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., 1993, Goiás. Anais... Goiânia: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. p.239-240.

KAMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. Óxidos de Alumínio, Silício, Manganês e Titânio. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo**: Parte I- conceitos básicos. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, v.2. p. 373-610.

MARTINS, I.; LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Centro de Recursos Ambientais (CRA), 2001. (Série Cadernos de Referência Ambiental, v.7).

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings...** National Cancer Conference. Clays Clay Miner., v.7, p. 317-327, 1960.

MILIVOJEVIĆ, J. Ž.; ĐALOVIĆ, I. G.; JELIĆ, MI. Ž.; TRIFUNOVIĆ, S. R.; BOGDANOVIĆ, D. M.; MILOŠEV, D. S.; NEDELJKOVIĆ, B. D.; BJELIĆ D. Đ. Distribution and forms of manganese in vertisols of Serbia. **Journal of the Serbian Chemical Society**. Caderno, p. 1177–1190, 2011.

MOORE, J.W. Inorganic contaminants of surface water: Research and monitoring priorities. **Springer- Verlag**, New York, p. 334, 1991.

MURRAY, J. W. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 39, p. 505-519, 1975.



**X**  
**EPCC**

Encontro Internacional  
de Produção Científica  
24 a 26 de outubro de 2017

SAMIEI, M.; BOSTANI, A. Manganese Fractionation in Soils after Application of Municipal Solid Wastes Compost in Two Consecutive Years. **Applied and Environmental Soil Science**. 8p. Ago. 2016.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT procedure guide for personal computers**. 5. ed. Cary, 1999.

TAYLOR, R. M.; McKENZIE, R. M.; NORRISH, K. The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, p. 235-248, 1964.