

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Agronomia
Área de concentração: Solos



Tese

**Prognóstico da toxidez por ferro em arroz irrigado a partir da
análise química do solo**

Roberto Carlos Doring Wolter

Pelotas, 2014

ROBERTO CARLOS DORING WOLTER

**PROGNÓSTICO DA TOXIDEZ POR FERRO EM ARROZ IRRIGADO A
PARTIR DA ANÁLISE QUÍMICA DO SOLO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências (área do conhecimento: Solos).

Orientador: Rogério Oliveira de Sousa

Co-orientador: Ledemar Carlos Vahl

Pelotas, 2014

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

W111p Wolter, Roberto Carlos Doring

Prognóstico da toxidez por ferro em arroz irrigado a partir da análise química do solo. / Roberto Carlos Doring Wolter; Rogério Oliveira de Sousa, orientador; Ledemar Carlos Vahl, coorientador. – Pelotas, 2014.

129f. : il.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2014.

1. Sintomas de toxidez por ferro. 2. Fração molar de ferro. 3. Ferro oxalato. 4. Porcentagem de saturação da CTC por Fe²⁺. I. Sousa, Rogério Oliveira de, orient. II. Vahl, Ledemar Carlos, coorient. III. Título.

CDD: 633.18

Banca examinadora:

Professor, Dr. Rogério Oliveira de Sousa – (Presidente)

Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” – UFPel

Professor, Dr. Leandro Souza da Silva

Centro de Ciências Rurais – UFSM

Professor, Dr. Ledemar Carlos Vahl

Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” – UFPel

Professor, PhD Antonio Costa de Oliveira

Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” – UFPel

Dedico:

Aos meus pais Elaine e Leonário,
pela educação e dedicação,
À minha noiva Mirian,
pelo amor, apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me dá o caminho para sempre continuar.

Ao professor Rogério Oliveira de Sousa, pela orientação, amizade, confiança e contribuição na minha formação.

Ao professor Ledemar Carlos Vahl, pela co-orientação, pelos ensinamentos e apoio.

A todos os professores do curso de Pós-Graduação em Agronomia (Solos) pelos ensinamentos.

Aos bolsistas Claudia Filomena Schneider Sehn e Marcelo Machado Soncini pela amizade, convívio e ajuda na execução dos experimentos.

Aos colegas de curso, pelas discussões, estudos e companheirismo, em especial a Marcos Campos do Vale, Gerson Lübke Buss e Leandro Sanzi Aquino. Ao Marcos agradeço mais uma vez pelo auxílio nas análises estatísticas.

Aos Funcionários do Departamento de Solos e do Programa de Pós-graduação em Agronomia, em especial a Rosane pelo auxílio e amizade.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

À Universidade Federal de Pelotas, ao Programa de Pós-graduação em Agronomia e ao Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Por fim, aos demais amigos e a todos que de alguma forma contribuíram para a viabilização deste trabalho, um sincero muito obrigado.

RESUMO

WOLTER, Roberto Carlos Doring Wolter. **Prognóstico da toxidez por ferro em arroz irrigado a partir da análise química do solo**. 2014. 129 F. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração: Solos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – Brasil.

A toxidez por ferro é um dos mais importantes estresses abióticos em solos de várzea. Depois do surgimento dos sintomas de toxidez na lavoura, apenas medidas paliativas podem ser tomadas para diminuir o efeito do problema. Os objetivos do trabalho foram verificar se os critérios de interpretação para prognóstico do risco de ocorrência da toxidez por ferro em arroz irrigado por alagamento baseado na porcentagem de saturação da CTC por Fe^{2+} (PSFe^{2+}), que é calculada a partir da estimativa do ferro trocável, proveniente da determinação do ferro extraído por oxalato de amônio pH 6,0 de uma amostra coletada anterior ao alagamento, são válidos para um grupo de solos de várzea do Rio Grande do Sul. Além disso, se a inclusão de outras variáveis melhora a estimação e o prognóstico, e ainda se a relação das classes de riscos está de acordo com a ocorrência da toxidez nas plantas. Para isso foram conduzidos quatro experimentos com plantas usando diferentes solos em casa de vegetação e um experimento em solução nutritiva em laboratório. Os resultados do experimento em solução nutritiva mostram que o surgimento dos sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz apenas ocorreram a partir da fração entre 0,45 e 0,60 de ferro pelos cátions divalentes, diferente do valor de 0,40 da fração de ferro na solução definido como crítico para a toxidez pelo método, no entanto, não foi detectada mudança nos teores de ferro no tecido das plantas quando se variou a fração molar de ferro na solução nutritiva. Com os resultados dos experimentos com plantas em solos verificou-se que a alta PSFe^{2+} de uma amostra de solo está relacionada a uma maior probabilidade de ocorrência de toxidez por ferro, e em amostra com baixa PSFe^{2+} quase não ocorrem sintomas de toxidez por ferro, indicando que o método foi eficiente para prever a ocorrência de sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz, para o grupo de solos. Também foi constatado que o uso das variáveis: C orgânico, ferro e manganês extraídos por oxalato de amônio pH 6 melhora a exatidão da estimação do ferro trocável comparado a estimação apenas pela extração de ferro, porém, isso não se refletiu em melhores prognósticos do risco de ocorrência de toxidez por ferro nas plantas de arroz do grupo de solos estudados, observou-se que as correlações com as duas formas de estimativas de ferro trocável com os atributos relacionados com a toxidez por ferro tiveram coeficientes bem próximos, impossibilitando a definição do melhor método. Pelo menor número de variáveis a serem determinadas, ou seja, pela maior facilidade de execução, a estimação do ferro trocável obtido apenas pelo ferro extraído por oxalato de amônio pH 6,0 é o método mais eficiente para prognosticar o risco de ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado.

Palavras-chave: sintomas de toxidez por ferro, fração molar de ferro, ferro oxalato, porcentagem de saturação da CTC por Fe^{2+} .

ABSTRACT

WOLTER, Roberto Carlos Doring Wolter. **Prognosis of iron toxicity in irrigated rice from soil chemical analysis**. 2014. 129F. Thesis (Doctorate) – Post Graduate Program in Agronomy, Area of Concentration: Soils. Federal University of Pelotas, Pelotas – Brazil.

The iron toxicity is one of the most important abiotic stress in lowland soils. After the appearance of toxicity symptoms in the field, only palliative measures can be taken to lessen the effect of the problem. The aims of this work were to verify if the interpretation criteria for predicting the risk of iron toxicity occurrence in rice plants by flooding based on the percentage saturation of CEC by Fe^{2+} (PSFe^{2+}), which is calculated from the estimated exchangeable iron from the determination of iron extracted by ammonium oxalate pH 6.0 in a sample collected prior to flooding, are valid for a group of lowland soils from Rio Grande do Sul. Furthermore, if the inclusion of other variables improves the estimation and prognosis, and if the relation of the classes of risks is consistent with the occurrence of toxicity in plants. For this, four experiments were conducted with plants, using different soils in a greenhouse and an experiment in nutrient solution in laboratory. The results of the experiment in nutrient solution have shown that the emergence of symptoms of iron toxicity in rice plants occurred only for the 0.45 and 0.60 molar ratio of iron to divalent cations, different from the 0.40 molar ratio of iron in solution defined as critical to the toxicity by the method. However, no change was detected for the iron levels on plant tissue when varying the molar ratio of iron in the nutrient solution. With the results of experiments with plants in soil one could verify that the higher the PSFe^{2+} of a soil sample the greater the probability of toxicity by iron, and for samples with low PSFe^{2+} almost no symptoms of toxicity occurred, indicating that the method was efficient in predicting the occurrence of iron toxicity symptoms in rice plants, for the group of soils. It was also found that the use of the variables: organic C, iron and manganese extracted by ammonium oxalate pH 6 improve the accuracy of the exchangeable iron estimation, when compared to estimating only by the iron extraction. However, it was not reflected in better prognostic of the risk of iron toxicity occurrence in rice plants, for the group of soils. It was observed that the correlations with the two forms of estimating exchangeable iron-related attributes of toxic iron coefficients were very close, making impossible the definition of the best method. By the small number of variables to be determined, ie, by the easiness of implementation, the estimation of exchangeable iron obtained only by the iron extracted by ammonium oxalate pH 6.0 is the most efficient method to predict the risk of iron toxicity for rice crop.

Keywords: symptoms of iron toxicity, molar ratio of iron, iron oxalate, percentage of CEC saturation by Fe^{2+} .

LISTA DE FIGURAS

2. Revisão bibliográfica

- Figura 1 Acumulação de compostos não cristalinos de Fe^{3+} sob alternância de condições reduzidas e oxidadas (MOORMANN & VAN BREEMEN, 1978)..... 23

3. Capítulo 1- Estimativa da CTC efetiva e do ferro trocável em solos de várzea após o alagamento do solo

- Figura 1 Coletor de solução do solo, sistema utilizado para incubação dos solos sob alagamento e modo de coleta de solução do solo..... 41

4. Capítulo 2 - Estimativa da acumulação de Fe^{2+} trocável durante o alagamento a partir da análise química de amostras de solos secos

- Figura 1 Gráficos Quantil-Quantil para as variáveis Fe^{2+} trocável, Fe_0 pH3, Mn_0 pH3, Fe_0 pH6, Mn_0 pH6, C orgânico, pH inicial e $N-NO_3^-$ 62

- Figura 2 Gráficos de dispersão da variável dependente Fe^{2+} trocável com as variáveis independentes Fe_0 pH3, Fe_0 pH6, Mn_0 pH3, Mn_0 pH6, C orgânico, pH inicial e $N-NO_3^-$ 63

- Figura 3 Gráfico Quantil-Quantil dos resíduos da variável dependente Fe^{2+} trocável com os resíduos das estimativas do modelo de regressão múltipla..... 70

- Figura 4 Gráfico de dispersão da variável dependente Fe^{2+} trocável com as estimativas do modelo de regressão múltipla..... 72

5. Capítulo 3 - Toxidez por ferro causada pelo desbalanço de cátions em solução nutritiva devido a concentrações elevadas de ferro e/ou baixos teores de nutrientes

- Figura 1 Regressões entre a fração molar de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva e a porcentagem de folhas com sintomas. *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro..... 79

- Figura 2 Regressões entre a relação de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva e a massa da parte aérea (a), massa de raízes (b), comprimento da parte aérea (c), comprimento radicular (d). *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro..... 80

- Figura 3 Efeito de relações crescentes de ferro pelos cátions divalentes em solução nutritiva ($Fe/(Ca+Mg+Mn+Fe)$) sobre o crescimento da parte aérea de plantas de arroz da cultivar BRS Pelota (a), da cultivar BRS Querência (b), sobre o comprimento radicular das plantas de arroz da cultivar BRS Pelota (c) e BRS Querência (d)..... 81

Figura 4	Regressões entre a fração molar de ferro em relação aos cátions divalentes na solução nutritiva e o teor de nitrogênio no tecido (a), teor de fósforo no tecido (b), teor de potássio no tecido (c), teor de cálcio no tecido (d) e teor de magnésio no tecido das plantas de arroz (e). *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro.....	83
Figura 5	Regressões entre a fração molar de ferro em relação aos cátions divalentes na solução nutritiva e o teor de ferro no tecido (a), teor de manganês no tecido (b), teor de cobre no tecido (c) e teor de zinco no tecido (d). *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro.....	86
Figura 6	Correlação entre a porcentagem de folhas com sintomas com o teor de ferro na parte aérea (a), com a fração molar de ferro pelos cátions divalentes no tecido das plantas de arroz (b), e a regressão entre a fração de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva com a fração molar de ferro no tecido das plantas de arroz (c). *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro.....	89

6. Capítulo 4 - Validação do modelo de prognóstico da ocorrência de toxidez por ferro em arroz irrigado através da estimativa do Fe^{2+} trocável após o alagamento

Figura 1	Correlação entre a $PSFe^{2+}$ determinada conforme SOSBAI (2012) com a $PSFe^{2+}$ obtida a partir da estimativa do ferro trocável conforme o Capítulo II..	98
Figura 2	Correlação da $PSFe^{2+}$ obtida da estimativa do ferro trocável a partir da equação do Capítulo II com o ferro na solução do solo (a) e com a fração molar de ferro na solução do solo (c), e correlação da $PSFe^{2+}$ determinada conforme SOSBAI (2012) com o ferro na solução do solo (b) e com a fração molar de ferro na solução do solo (d).....	99
Figura 3	Correlação da $PSFe^{2+}$ obtida da estimativa do ferro trocável a partir da equação do Capítulo II com a porcentagem de folhas com sintomas (a), com a massa de matéria seca da parte aérea aos 60 dias após o transplante (c), com o teor de ferro no tecido das plantas de arroz (e) e com a fração molar de ferro no tecido das plantas de arroz (g), e correlação da $PSFe^{2+}$ determinada conforme SOSBAI (2012) com a porcentagem de folhas com sintomas (b), com a massa de matéria seca da parte aérea aos 60 dias após o transplante (d), com o teor de ferro no tecido das plantas de arroz (f) e com a fração molar de ferro no tecido das plantas de arroz (h).....	101

LISTA DE TABELAS

2. Revisão bibliográfica

Tabela 1	Semi reações de redução de compostos comuns no solo e o potencial de oxirredução padrão a pH 7,0 (Eh_0^7) (SOUSA, et al., 2009).....	18
----------	--	----

3. Capítulo 1- Estimativa da CTC efetiva e do ferro trocável em solos de várzea após o alagamento do solo

Tabela 1	Amostras de 21 solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul utilizados no experimento e seus respectivos municípios coletados, unidades de mapeamento e classificação brasileira correspondente.....	40
Tabela 2	Valores de pH, concentrações de manganês e ferro na solução do solo de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, antes e após 50 dias de alagamento.....	45
Tabela 3	Concentrações de potássio, cálcio e magnésio na solução do solo de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, antes e após 50 dias de alagamento.....	46
Tabela 4	Teores de cátions trocáveis, capacidade de troca de cátions efetiva e a pH 7,0 de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, antes do alagamento.....	48
Tabela 5	Teores de cátions trocáveis e CTC efetiva de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, após 50 dias de alagamento, em laboratório..	50
Tabela 6	CTC efetiva estimada e teor de ferro estimado de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, após 50 dias de alagamento, em laboratório.....	52
Tabela 7	Frações molares de cátions na solução do solo, na fase trocável e estimando-se a CTC, na média de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, depois de um período de 50 dias de alagamento.....	53

4. Capítulo 2 - Estimativa da acumulação de Fe^{2+} trocável durante o alagamento a partir da análise química de amostras de solos secos

Tabela 1	Amostras de 21 solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul utilizados no experimento e seus respectivos municípios coletados e classificação brasileira correspondente.....	58
Tabela 2	Estatísticas descritivas (Média, Mediana, Desvio Padrão, Curtose, Assimetria, Valores Máximo e Mínimo, 1º e 3º Quartis e Limites Inferior e Superior da distribuição) das variáveis utilizadas no estudo.....	61
Tabela 3	Resumo da análise da variância para o ajuste de Regressão Múltipla aos dados de Fe^{2+} trocável.....	65

Tabela 4	Valores estimados dos parâmetros dos modelos e teste t de Student para as estimativas.....	65
Tabela 5	Triangular inferior da matriz de correlação de Pearson para as variáveis utilizadas no estudo.....	66
Tabela 6	Probabilidade da estatística F ($p F$), coeficiente de determinação múltiplo ($R^2_{\text{Múltiplo}}$) e critério de informação de Akaike (AIC), para os ajustes das diferentes combinações das variáveis independentes cuja nulidade foi rejeitada no ajuste do Modelo_Completo_2.....	67
Tabela 7	Medidas de Influência do conjunto de observações utilizadas no estudo ($h_{\text{médio}}=0,19$).....	69
Tabela 8	Fator de inflação da variância (VIF) para os parâmetros dos modelos avaliados e resultados dos teste de Breusch–Pagan e Durbin-Watson.....	70
Tabela 9	Varição do coeficiente de determinação (R^2) médio dos ajustes dos subconjuntos em relação ao modelo original.....	71
Tabela 10	Coefficientes e teste de significância dos parâmetros, probabilidade do teste F, coeficiente de determinação múltiplo ($R^2_{\text{Múltiplo}}$) e erro quadrático médio do resíduo ($EQM_{\text{Resíduo}}$), para o modelo final.....	72

5. Capítulo 3 - Toxidez por ferro causada pelo desbalanço de cátions em solução nutritiva devido a concentrações elevadas de ferro e/ou baixos teores de nutrientes

Tabela 1	Nutrientes, concentração e as substâncias utilizadas no preparo da solução nutritiva.....	77
Tabela 2	Coefficientes de correlação entre as variáveis: peso da massa da parte aérea, peso da massa de raiz, comprimento da parte aérea, comprimento radicular e porcentagem de folhas com os sintomas de toxidez por ferro.....	82

6. Capítulo 4 - Validação do modelo de prognóstico da ocorrência de toxidez por ferro em arroz irrigado através da estimativa do Fe^{2+} trocável após o alagamento

Tabela 1	Quantidade de Fe^{2+} trocável estimado a partir de SOSBAI (2012) e a partir da equação do capítulo II com suas respectivas $PSFe^{2+}$ e classificação quanto ao risco de ocorrência de toxidez por ferro, e a porcentagem de folhas com sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz nos solos utilizados nos experimentos.....	95
----------	---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. Modificações decorrentes do alagamento.....	16
2.2. Efeito do pH em solos alagados.....	19
2.3. Formas de ferro no solo	22
2.4. Extração de ferro no solo.....	25
2.5. Reações de troca em solos alagados	26
2.6. Cálculo da capacidade de troca de cátions	27
2.7. Estimativa da CTC efetiva e ferro trocável após alagamento.....	29
2.8. Ferro na planta	30
2.8.1. Absorção de ferro pelas plantas de arroz.....	30
2.8.2. Sintomas da toxidez por ferro em arroz irrigado.....	31
2.8.3. Toxidez por ferro relacionada à absorção de outros nutrientes.....	34
3. CAPÍTULO 1- Estimativa da CTC efetiva e do ferro trocável em solos de várzea após o alagamento do solo.....	37
3.1. Introdução.....	37
3.2. Material e Métodos.....	39
3.3. Resultados e Discussão.....	44
3.4. Conclusões.....	54
4. CAPÍTULO 2 - Estimativa da acumulação de Fe^{2+} trocável durante o alagamento a partir da análise química de amostras de solos secos.....	55
4.1. Introdução.....	55
4.2. Material e Métodos.....	57
4.3. Resultados e Discussão.....	60
4.4. Conclusões.....	73
5. CAPÍTULO 3 - Toxidez por ferro causada pelo desbalanço de cátions em solução nutritiva devido a concentrações elevadas de ferro e/ou baixos teores de nutrientes.....	74
5.1. Introdução.....	74
5.2. Material e Métodos.....	76
5.3. Resultados e Discussão.....	78
5.4. Conclusões.....	89
6. CAPÍTULO 4 - Validação do modelo de prognóstico da ocorrência de toxidez por ferro em arroz irrigado através da estimativa do Fe^{2+} trocável após o alagamento.....	90
6.1. Introdução.....	90
6.2. Material e Métodos.....	91
6.3. Resultados e Discussão.....	94
6.4. Conclusões.....	103
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	104
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
9. APÊNDICES.....	118

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz do Brasil, com uma produção que correspondeu a 67,1% da produção nacional na safra 2012/13 (CONAB, 2014). No Estado o cultivo de arroz se dá pelo sistema de irrigação por alagamento. Como consequência ocorre a mudança no solo de um ambiente oxidado (sistema aeróbio) para um ambiente reduzido (sistema anaeróbio), havendo profundas alterações físicas, químicas e biológicas.

A principal alteração química que acontece na maioria dos solos alagados é a redução do ferro da forma Fe^{3+} para Fe^{2+} , pela grande quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro presentes no solo capazes de serem reduzidos, pelo aumento da solubilidade e alta reatividade do ferro com outros compostos do solo. Além disso, o aumento da solubilidade do ferro pode ocasionar toxidez às plantas de arroz.

A toxidez por ferro é atribuída ou à excessiva absorção do elemento pela planta (toxidez direta) ou a deficiência generalizada de outros nutrientes, causados por altos teores de ferro solúvel na solução do solo (toxidez indireta). Segundo Audebert & Sahrawat (2000) as perdas de rendimento da cultura provocadas pelo aparecimento de sintomas geralmente variam de 15 a 30%, podendo ocorrer perdas totais da lavoura em casos de severa ocorrência.

Os teores de ferro que são determinados nos laudos de análise de amostras de solo não possuem relação, ou esta é muito baixa, com a quantidade de ferro que será reduzido durante o alagamento (VAHL et al., 1999), logo não se observa relação com a ocorrência da toxidez por ferro. Quando os sintomas da toxidez por ferro surgem na lavoura de arroz irrigado já ocorreram efeitos negativos na produtividade, pois segundo Vahl (1991) não necessariamente só as plantas que apresentam sintomas de toxidez por ferro é que tem o seu rendimento diminuído, pois com teores elevados de ferro no tecido (abaixo de teores que provocam sintomas) já é evidenciada queda de rendimento. Abifarin (1988) relata reduções anuais de até 30% no rendimento de arroz em áreas sem a ocorrência de sintomas foliares de toxidez por ferro, mas com teores altos de ferro no tecido das plantas. Depois do surgimento dos sintomas apenas medidas paliativas podem ser tomadas para diminuir o efeito do problema. Assim, o ideal é diagnosticar a ocorrência ainda em condições de sequeiro, de forma que possam ser tomadas medidas preventivas para minimizar os efeitos desse distúrbio.

Por essa razão, o que é utilizado pelos técnicos e produtores é o histórico de uso da lavoura e, a partir do ano de 2004 foi lançado uma proposta no “Manual de Adubação e de Calagem para os Estados do RS e SC” onde foi estabelecido o teor de ferro no solo de $5,0 \text{ g dm}^{-3}$ (ferro extraído com oxalato de amônio a pH 3,0) como relacionado com a ocorrência de toxidez por ferro que pode ocorrer em algumas cultivares de arroz irrigado (CQFS-RS/SC, 2004). No ano seguinte a Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado através do seu boletim técnico-científico “Arroz Irrigado: Recomendações Técnicas da Pesquisa para o Sul do Brasil” lançou também uma proposta para diagnóstico da ocorrência de toxidez por ferro na lavoura, baseada unicamente no teor de ferro extraído por oxalato de amônio pH 6,0 de uma amostra coletada anterior ao alagamento (mesma amostra enviada ao laboratório para análise de nutrientes), para estimar o ferro trocável que será acumulado após o alagamento (SOSBAI, 2012). Porém, apenas o uso do ferro extraído para estimação da quantidade acumulada após o alagamento pode ocasionar estimações errôneas, já que o teor de ferro extraído nos indica quanto do elemento tem possibilidade de ser reduzido, existindo outras variáveis que irão interferir na definição da quantidade, como os teores de carbono orgânico, que ao serem oxidados irão fornecer os elétrons para a redução, os teores de nitrato e óxidos mangânicos, que possuem maior afinidade por esses elétrons, sendo reduzidos anteriormente ao ferro, entre outros.

Assim, um modelo que leva em consideração essas outras variáveis pode estimar com maior exatidão a acumulação de ferro trocável durante o alagamento, e conseqüentemente, o prognóstico da ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado no local. Dessa maneira, objetivou-se estabelecer um modelo de quantificação do Fe^{2+} trocável durante o alagamento através de variáveis determinadas em amostras coletadas antes do alagamento. No entanto, para estabelecimento desse modelo é preciso obter-se a quantidade de ferro trocável durante o alagamento, cuja determinação é difícil de realizar em virtude da reoxidação do ferro. Assim, a obtenção dessa variável via estimação permite estabelecer relações do que ocorre antes do alagamento com o que irá ocorrer após o alagamento, possibilitando o estabelecimento do modelo. Para atingir esses objetivos foram realizados os dois primeiros estudos, onde foram utilizados os dados determinados por Vahl (1991).

Para a realização do diagnóstico da ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado, baseada na porcentagem de saturação da CTC por Fe^{2+} (PSFe^{2+}), proposta em SOSBAI (2012), depois da estimação da quantidade de Fe^{2+} trocável após o alagamento,

determina-se a $PSFe^{2+}$ pela razão entre o Fe^{2+} trocável e a CTC, e enfim classifica-se o solo em função da $PSFe^{2+}$ em baixo ($PSFe^{2+} < 20$), médio ($21 < PSFe^{2+} < 40$) e alto ($PSFe^{2+} > 40$) risco de ocorrência de toxidez por ferro. No entanto, o estabelecimento das relações entre a $PSFe^{2+}$ e a ocorrência de toxidez por ferro nas plantas de arroz foi embasado em experimento realizado por Vahl em 1990 (dados não publicados) baseado na absorção de ferro pelas plantas de arroz, pois não ocorreram sintomas de toxidez por ferro, talvez pelo alto nível de adubação utilizado, e a faixa de concentração de Fe^{2+} ser relativamente estreita. Assim, objetivando estabelecer a verificação desses valores foi realizado estudo (Capítulo 3) em solução nutritiva utilizando a fração molar de ferro pelos cátions divalentes em solução (que é proporcional a porcentagem de saturação da CTC por Fe^{2+}), para determinar qual o valor da fração molar de ferro na solução a partir do qual são observados sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz.

Ainda como forma de validar o modelo de prognóstico do risco de ocorrência da toxidez por ferro em arroz irrigado proposto por SOSBAI (2012) e comparar se a utilização de variáveis adicionais ao ferro extraído por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 para estimação do ferro trocável irá se refletir em melhora da eficiência da proposta de prognóstico da toxidez por ferro para o arroz irrigado de SOSBAI (2012), foram realizados experimentos em casa de vegetação com diferentes classes de solos de várzea coletados nas principais regiões orizícolas do Rio Grande do Sul (Capítulo 4).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

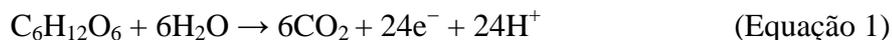
2.1. Modificações decorrentes do alagamento

Quando o solo é alagado, a água substitui o ar nos espaços porosos do solo e, ao comprimir o ar remanescente dentro dos referidos espaços, leva à destruição dos agregados e a água passa a ocupar praticamente toda porosidade do solo. O solo adquire um estado semi-fluído não sendo possível distinguir sua estrutura. A existência de camadas subsuperficiais adensadas é um importante fator de economia de água e de redução na perda de nutrientes por percolação em função da diminuição da infiltração de água ao longo do perfil do solo.

A presença da lâmina de água irá afetar a troca de gases entre o solo e a atmosfera, que ocorre principalmente por difusão. A difusão do oxigênio na água é cerca de 10 mil vezes mais lenta do que no ar. Assim, o suprimento de O₂ em solo alagado torna-se extremamente lento e muito aquém da demanda microbiológica (VAHL & SOUSA, 2004). Os microrganismos aeróbios consomem o oxigênio presente inicialmente no solo e tornam-se inativos, então, os microrganismos anaeróbios facultativos e obrigatórios (representados principalmente por bactérias), proliferam à custa da energia fornecida pela matéria orgânica, utilizando compostos oxidados do solo e produtos da dissimilação da matéria orgânica como receptores finais de elétrons (PONNAMPERUMA, 1972). Essa mudança da respiração aeróbia para anaeróbia no metabolismo dos carboidratos ocorre em concentração de oxigênio de aproximadamente $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (CAMARGO et al., 1999).

A oxidação do carbono em um solo de sequeiro (Equação 1) utiliza o oxigênio como eletroceptor terminal de elétrons na respiração, reduzindo o O₂ a H₂O, conforme a equação 2. Com a depleção do oxigênio, os compostos oxidados que passam a serem reduzidos pelos microrganismos anaeróbios pela ordem são: nitrato, óxidos mangânicos, óxidos férricos, sulfato, carbonatos e outros elementos oxidados do solo. O nitrato tem maior afinidade por elétrons, sendo então reduzido antes dos demais. Os óxidos mangânicos só passarão a serem utilizados pelos microrganismos depois que uma parcela significativa do nitrato for reduzida e, como possuem maior afinidade por elétrons que os óxidos férricos, serão reduzidos antes desses, e assim sucessivamente (SOUSA et al., 2009). Como o solo é extremamente heterogêneo é possível ocorrer à

redução desses diferentes compostos oxidados ao mesmo tempo entre pontos relativamente próximos entre si.



Assim, no ambiente alagado, ocorrerá a formação de duas camadas distintas devido a um gradiente de concentração de oxigênio: uma camada oxidada mais superficial, que pode atingir até um centímetro de espessura, onde a difusão do O_2 é suficiente para manter um nível para o consumo dos microrganismos aeróbios, e abaixo dessa uma camada reduzida, onde a concentração de oxigênio decresce abruptamente para praticamente zero. É nesta região reduzida que, para a maioria dos cultivos adaptados a este meio, desenvolve-se o sistema radicular e onde ocorrem as principais transformações eletroquímicas que afetam estas culturas (OLIVEIRA et al., 1993). No caso específico da cultura do arroz irrigado, ainda é possível identificar outra zona oxidada, a rizosfera, que representa a região do solo imediatamente em contato com as raízes e que sofre influência da atividade do sistema radicular. A planta de arroz possui a capacidade de transportar o oxigênio das folhas até as raízes através de tecidos especializados (aerênquimas). A oxidação da rizosfera pode ser comprovada pela coloração avermelhada do sistema radicular do arroz devido a oxidação e precipitação de óxidos de ferro sobre as raízes.

Em decorrência dessas alterações físicas e biológicas, se verificam algumas mudanças químicas e eletroquímicas, como: diminuição do potencial de oxirredução, aumento do pH em solos ácidos e aumento da concentração de manganês e ferro na solução do solo.

O estado de oxirredução do solo é medido pelo potencial redox (Eh). Um solo oxidado apresenta Eh entre +300 e +500 mV, que diminui com o alagamento. Assim, à medida que o metabolismo anaeróbico vai se intensificando e os compostos oxidados do solo são transformados para suas formas reduzidas, o Eh decresce podendo atingir valores negativos em poucos dias. Quanto mais baixo for o Eh, maior é a concentração de substâncias reduzidas, ou seja, maior é o estado de redução do solo. O curso da redução e o valor final do Eh dependem da temperatura, teor de matéria orgânica e da natureza e teores dos aceptores de elétrons presentes no solo. Conforme pode se observar na Tabela 1, a redução de nitrato e manganês ainda mantém altos valores de Eh

no solo, porém, quando passa a redução de ferro e posteriormente a do sulfato, o potencial de redução decresce acentuadamente, atingindo valores negativos.

Tabela 1. Semi reações de redução de compostos comuns no solo e o potencial de oxirredução padrão a pH 7,0 (Eh_0^7) (SOUSA et al., 2009).

Composto	Reação	Eh_0^7 ----- V -----
Oxigênio	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	0,816
Nitrato	$NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \leftrightarrow 1/2N_2 + 3 H_2O$	0,744
Óxido de Mn	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	0,403
Hidróxido de Fe	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	-0,182
Sulfato	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$	-0,213

O pH de solos ácidos apresenta um pequeno decréscimo inicial, normalmente no primeiro e/ou segundo dia de alagamento, seguindo por um aumento até um valor máximo constante de 6,5 a 7,0 em 3 a 4 semanas. A diminuição inicial é devida ao acúmulo de CO_2 e o aumento posterior é devido às reações de oxirredução que, como visualizada na Tabela 1, ocorrem com o consumo de íons H^+ (VAHL & SOUSA, 2004). Em solos alcalinos, o pH sofre um leve decréscimo ou permanece próximo aos valores originais, ocasionado pelo equilíbrio químico entre CO_2 e carbonatos presentes nesses solos (SOUSA et al., 2012). Baixas temperaturas e/ou a presença de grandes quantidades de nitrato irão retardar o aumento do pH (PONNAMPERUMA, 1972).

A redução do Mn^{4+} (óxidos mangânicos) a Mn^{2+} (óxidos manganosos) quase que coincide com a redução do nitrato e estabiliza o potencial redox do solo em valores entre 200 e 300 mV. A concentração do Mn^{2+} na solução do solo aumenta com o alagamento, atingindo picos mais elevados e estabilizando em valores abaixo deste. Os picos são mais pronunciados e são atingidos mais rapidamente em solos ácidos, com altos teores de manganês e matéria orgânica (SOUSA et al., 2012). Solos com maiores quantidades de óxidos de manganês suscetíveis a redução ficam por um período maior sendo reduzidos, retardando os picos e diminuindo as quantidades de ferro reduzidas.

A redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} e o conseqüente aumento da solubilidade do ferro é a mais importante alteração química que se verifica em solos sob condição de alagamento (PONNAMPERUMA, 1985), devido a uma grande quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro que podem sofrer redução, bem como pela alta reatividade do ferro com outros compostos do solo. A cinética do Fe^{2+} (solúvel) influencia na

disponibilidade e na absorção de nutrientes pelas plantas de arroz. O Fe^{3+} que é reduzido passa a Fe^{2+} na solução do solo, à medida que a concentração vai aumentando, ocorre adsorção deste ferro para os sítios de troca, elevando-se as quantidades de Fe^{2+} trocáveis no solo, ocasionando aumento de concentração de outros cátions na solução do solo.

A liberação do ferro para a solução do solo é muito rápida e concentrações máximas de ferro podem ocorrer em poucas semanas de alagamento. Diversos autores (SOUSA et al., 2002; SILVA & RANNO, 2005; SCHMIDT, 2009) relatam que durante a submersão do solo a concentração de Fe^{2+} aumenta até atingir um máximo e após declina. Tal comportamento varia com o pH, teor de matéria orgânica do solo, conteúdo e reatividade dos óxidos de ferro e de sais do solo. A concentração de ferro solúvel, que anterior ao alagamento do solo raramente excede $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ pode chegar, em solos ácidos alagados, a 600 mg L^{-1} (PONNAMPERUMA, 1978). Em casos extremos, já foram detectados valores de até 5.000 mg L^{-1} (HANSEN & BREEMEN, 1975).

2.2. Efeito do pH em solos alagados

Quando o solo é alagado, a lâmina de água reduz a troca de gases do solo com a atmosfera. Inicialmente irá ocorrer um acúmulo de CO_2 no solo, ocasionando uma queda nos valores de pH. À medida que os compostos oxidados do solo começam a reduzir, ocorre o consumo de íons H^+ , elevando o pH após o alagamento do solo que será definido pelo equilíbrio entre as duas reações, o acúmulo do CO_2 e o consumo de H^+ .

O valor de pH influencia profundamente o equilíbrio das reações químicas envolvendo hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos e silicatos em solos alagados. Este equilíbrio regula reações de precipitação, dissolução, sorção e dessorção, e concentração de íons como Al^{3+} , Fe^{2+} , H_2S e H_2CO_3 (PONNAMPERUMA, 1972).

Como altas concentrações de alumínio e de ferro solúveis em água são para o cultivo de arroz irrigado fatores tóxicos e com o alagamento há uma alteração na dinâmica do complexo de troca por esses cátions, a influência do pH na solubilidade de alumínio e ferro é de interesse especial. Em solos com pH inicial baixo, o alumínio alto inicialmente pode afetar o desenvolvimento das plantas de arroz, já que a planta passará em período com solo seco e apenas depois de um período do alagamento é que espera-se a elevação do pH. Segundo Machado (1997), de maneira geral, valores de pH (em

H₂O) do solo abaixo de 5,5 já podem condicionar graves problemas de toxicidade de alumínio para as plantas.

A concentração de alumínio solúvel em água em um solo está relacionada com o pH pela seguinte equação (PONNAMPERUMA, 1972):

$$pAl_m = 2pH - 4,41 \quad (\text{Equação 3})$$

Logo, quando o pH da solução do solo for de 3,5 a concentração de alumínio solúvel é de 69 mg L⁻¹ (teores tóxicos para as plantas), quando o pH atinge valores de 4,5 a concentração de alumínio passa a 0,69 mg L⁻¹, a valores de pH 6,0 (facilmente atingido em poucos dias de alagamento) a concentração de alumínio fica em valores de 0,00069 mg L⁻¹. Isso acontece porque a concentração de OH⁻ se eleva na solução do solo (aumento de pH), ocasionando a formação de Al(OH)₃ e posterior precipitação. Esses valores conferem com a citação de Tedesco & Bissani (2004), que mencionam que se o solo atinge valores de pH entre 5,5 e 6,0 o alumínio trocável é totalmente neutralizado.

A concentração de Fe²⁺ solúvel na solução do solo também é altamente sensível a mudança de pH, conforme a equação 4 (PONNAMPERUMA, 1972).

$$pFe^{2+} = 2pH - 10,8 \quad (\text{Equação 4})$$

De acordo com a equação 4, havendo Fe₃(OH)₈ em fase sólida a atividade de ferro em solução é de 35 mg L⁻¹ se o pH do solo estiver em 7,0, se o pH for 6,5 a concentração é 352 mg L⁻¹, agora em pH 6,0 a concentração pode chegar a 3.523 mg L⁻¹. Assim a medida que o pH é aumentado, propicia-se as condições para precipitação do ferro, reduzindo seu teor na solução do solo e na fase trocável. Fageria et al. (2008), em uma revisão sobre o assunto, cita que ao se elevar o pH de um solo de várzea cultivado com arroz no Brasil de 4,9 para 7,0, o ferro extraído por Mehlich 1 diminuiu significativamente de 297 para 148 mg kg⁻¹.

O aumento do pH em solos ácidos promovido pelo alagamento do solo é uma grande vantagem na lavoura de arroz, uma vez que elimina a toxidez de alumínio e reduz a toxidez de ferro (PONNAMPERUMA, 1972).

Outro efeito do pH ocorre nas cargas variáveis do solo ou cargas dependentes de pH. Nas bordas da estrutura cristalina, os oxigênios mais externos dos tetraedros e octaedros ficam apenas parcialmente neutralizados, apresentando excesso de carga negativa. Essas cargas negativas podem ser neutralizadas por íons hidrogênio (H⁺) oriundas da fase líquida. Assim, as bordas dos argilominerais apresentam, na verdade,

radicais OH. Com isso, dependendo do pH (concentração de H^+) da fase líquida, pode haver maior ou menor número de íons hidrogênio ligados aos oxigênios das bordas dos argilominerais. Quando aumenta o pH da solução do solo, significa que aumentou a concentração de íons hidroxila (OH^-) livres no meio e estes acabam por competir com os argilominerais pelos íons hidrogênio (H^+) e estes tendem a se desligar das argilas e ir para a solução, onde reagem com os íons hidroxila, formando água ($OH^- + H^+ = H_2O$). Quando o hidrogênio deixa a borda do argilomineral (dissociação dos radicais OH), o oxigênio dos tetraedros e octaedros voltam a apresentar cargas negativas. Por outro lado, se o pH da solução do solo diminuir (aumento da concentração de H^+), as cargas negativas dos oxigênios das bordas dos argilominerais serão bloqueadas. Logo, com aumento do pH aumenta as cargas negativas variáveis, aumentando os sítios de troca, conseqüentemente, a CTC efetiva.

Nos solos tropicais a fração argila é composta principalmente por argilas do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio. Como a formação de cargas por substituição isomórfica é baixa nestes tipos de minerais, as cargas desses solos são, em sua grande maioria, do tipo dependente do pH.

Além dos argilominerais, as cargas variáveis também ocorrem na matéria orgânica do solo, onde a variação do pH é que rege a quantidade e o caráter (negativo ou positivo) das cargas. Existem vários grupos funcionais na matéria orgânica que podem ter seus hidrogênios dissociados e apresentarem cargas negativas, mas os principais são os radicais carboxílicos e fenólicos. De modo geral, a quantidade de cargas que a matéria orgânica pode gerar é muito grande por causa de sua alta área superficial específica (ASE) e número de grupos funcionais.

Segundo Kirk (2004), o aumento do pH devido a redução do solo irá causar uma mudança no radical -OH dos grupos funcionais da matéria orgânica com aumento de carga de aproximadamente $0,5 \text{ mmol}_c \text{ g}^{-1}$ de carbono orgânico para cada unidade de pH elevado, ou um solo com 1% de carbono orgânico terá um aumento de $5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de solo para uma unidade de pH elevado. Segundo o mesmo autor, esse aumento é pequeno comparado ao da dissolução dos revestimento de óxi-hidróxidos na superfície das argilas e da redução do ferro estrutural, mas pode ser muito importante em solos altamente intemperizados com baixa CTC. Vahl (1991) verificou que para um grupo de solos do Rio Grande do Sul que o carbono orgânico foi o principal responsável pelo aumento da CTC devido ao aumento do pH do solo.

De maneira geral, o pH da solução altera diretamente a quantidade de cargas positivas e negativas. Assim, a medida que se aumenta o pH o aparecimento das cargas oriundas da dissociação dos radicais orgânicos (carboxílicos, fenólicos), minerais, dos sesquióxidos de ferro e alumínio é favorecido.

2.3. Formas de ferro no solo

O ferro é um dos elementos mais abundantes na natureza (quarto elemento mais encontrado, depois do oxigênio, silício e alumínio), correspondendo a aproximadamente 5% da crosta terrestre. No solo, encontra-se na solução (dissolvido ou formando complexos orgânicos) e dentro da estrutura cristalina de grande variedade de minerais (principalmente silicatos e óxidos do metal). Os principais minerais do solo que contém ferro são a goethita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃), lepidocrocita (γ -FeOOH), ferrihidrita (Fe₅HO₈.4H₂O), dentre outros, com diferentes graus de cristalinidade.

Apesar da maioria dos solos apresentarem altos teores de ferro total, grande parte do ferro encontra-se indisponível para as plantas, pela formação de complexos insolúveis na presença de oxigênio e em condições de pH neutro ou alcalino (GUERINOT & YI, 1994).

O ferro ocorre no solo na forma de íon ferroso (Fe⁺²) ou íon férrico (Fe⁺³). Quando se encontra como Fe⁺², sua forma reduzida, apresenta alta solubilidade. Já como Fe⁺³ está na forma oxidada, nesse caso muito insolúvel. A forma como ocorre depende basicamente do Eh (potencial redox) e do pH do solo. Condições de baixos valores de Eh favorecem o aparecimento da forma reduzida (Fe⁺²), enquanto que em altos valores de Eh o ferro vai apresentar-se quase que totalmente oxidado (Fe⁺³). O pH influencia a dinâmica do ferro da seguinte maneira: em solos com pH mais ácido o ferro apresenta-se mais solúvel, com o aumento do pH o ferro vai diminuindo sua solubilidade, ocorrendo sua precipitação como hidróxido.

Assim, o elemento ferro ocorre na forma de distintos minerais no solo e, sob condições de alagamento (reduzido), outras formas podem ocorrer por alterações na estabilidade e no grau de cristalinidade. Óxidos de ferro de baixa cristalinidade são reduzidos preferencialmente aos de maior grau de cristalinidade. Revestimentos de oxihidróxido de ferro encontrados na superfície de argilas são facilmente removidos por dissolução redutiva, tanto biológica como química (OTTOW & MUNCH, 1969;

OTTOW, 1973). E ainda, segundo Kirk (2004), também pode haver redução do Fe estrutural (de Fe^{3+} para Fe^{2+}) dentro de minerais de argila.

Em solos de arroz irrigado, devido à alternância de condições oxidadas e reduzidas, ocorre à formação de óxidos de ferro de baixa cristalinidade e finamente divididos (BLUME, 1988). Durante o alagamento é acumulado Fe^{2+} solúvel, que com a drenagem posterior é rapidamente oxidado a Fe^{3+} , precipitando na forma de óxidos mal cristalizados. Esses óxidos podem aumentar o seu grau de cristalinidade com o tempo, porém em um processo muito lento. Num próximo período de alagamento esses óxidos de baixa cristalinidade são novamente reduzidos e solubilizados mais rapidamente do que a fração de óxidos cristalinos eventualmente ainda presentes. Essa dinâmica da redução do ferro é ilustrada na Figura 1. Sob sucessivos ciclos de alagamento e drenagem, tem-se como resultado a acumulação de óxidos de baixa cristalinidade (VAHL, 1991), que vão influenciar os teores de ferro que serão liberados para a solução do solo durante o ciclo da cultura. A solubilidade e disponibilidade de ferro para as plantas é o resultado do tipo e grau de cristalinidade dos minerais de ferro presentes, dos ciclos de oxirredução e do conteúdo de matéria orgânica (LINDSAY, 1991).

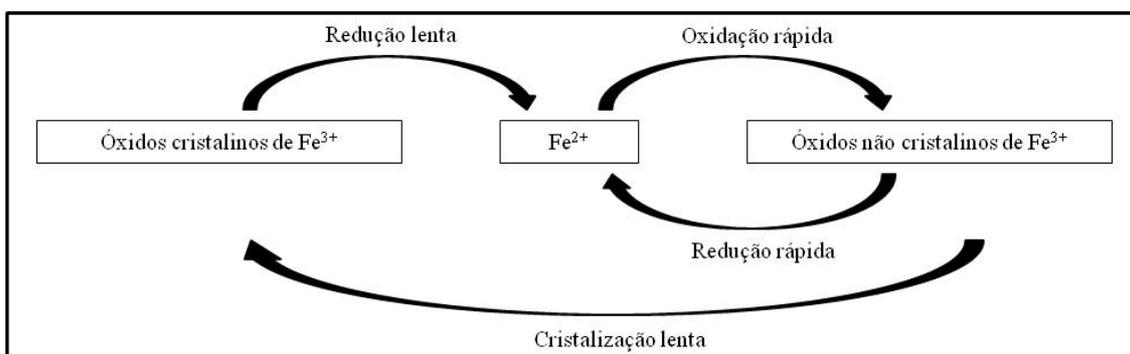


Figura 1. Acumulação de compostos não cristalinos de Fe^{3+} sob alternância de condições reduzidas e oxidadas (MOORMANN & VAN BREEMEN, 1978).

Durante o alagamento, embora até 90% dos óxidos de Fe^{3+} livres presentes no solo possam ser reduzidos entre um e três meses, geralmente apenas uma fração entre 1 e 20% é normalmente reduzida (VAN BREEMEN, 1988). Desta fração reduzida, apenas uma parte do Fe^{2+} produzido permanece na solução do solo, sendo que a maior parte passará para a forma trocável ou para uma forma sólida.

A natureza do Fe^{2+} sólido em solo reduzido é uma incógnita: parte pode estar presente como sulfetos, em solos altamente reduzidos e que possuam enxofre suficiente,

ou ainda pode ocorrer como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitado nas entrecamadas dos argilominerais 2:1. Porém, nenhuma dessas formas parece ser quantitativamente importante. Segundo Van Breemen (1988), o ferro pode estar presente como hidróxidos mistos de Fe^{2+} e Fe^{3+} chamados de “green rust” (pela sua cor verde-escura) que podem ser constituintes importantes. Possuem a composição geral $\text{Fe}^{2+}_6\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{18.4}(\text{H}_2\text{O})_n$, onde o Mg^{2+} pode substituir parte do Fe^{2+} , o Al^{3+} parte do Fe^{3+} e Cl^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} podem substituir os íons OH; sendo que os diferentes ânions presentes irão determinar diferenças nos atributos mineralógicos. No entanto, a identificação desses compostos no solo é difícil em virtude de sua susceptibilidade à oxidação, baixas concentrações e pequeno tamanho de partículas. Porém, o mineral “green rust” foi identificado por espectroscopia em solos sob condições redutoras, sendo recentemente reconhecido pela Comissão de Novos Minerais e Nome de Minerais da Associação Internacional de Minerais como o mais novo óxido de ferro, recebendo o nome de fougérita (FEDER et al., 2005). A fougérita é um óxido de ferro mais instável e, conseqüentemente, mais solúvel que os óxidos e hidróxidos de ferro que apresentam maior grau de cristalinidade, além de ser facilmente oxidada na presença de O_2 atmosférico (COSTA & BIGHAM, 2009).

A redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} depende, entre outros fatores, da presença dos microrganismos anaeróbios obrigatórios ou facultativos. Assim, as bactérias anaeróbias facultativas, como *Geobacter*, *Pseudomonas*, *Clostridium* e *Bacillus* sp., merecem destaque na redução e mobilização dos óxidos de ferro (MUNCH & OTTOW, 1977), existindo ainda a hipótese de que alguns fungos também possuam a capacidade enzimática de reduzir os óxidos de ferro (SCHWERTMANN, 1985). Esses microrganismos redutores de ferro são encontrados com abundância tanto na rizosfera como no restante do solo (BENCKISER et al., 1983). Eles atuam na oxidação da matéria orgânica, produzindo um excedente de elétrons (Equação 1) e, assim, possibilitando a redução do Fe^{3+} . Na equação 5 é mostrado a reação de redução da hematita.



Como os solos de várzea utilizados na cultura do arroz irrigado no Estado do Rio Grande do Sul possuem em sua origem uma variedade muito grande de rochas, formaram-se solos com características químicas e físicas bastante distintas e teores de ferro variáveis (KÄMPF, 1988), determinando uma dinâmica particular na redução do ferro e suas concentrações na solução nos diferentes tipos de solos.

2.4. Extração de ferro no solo

Os teores de ferro no solo têm sido avaliados basicamente sob três formas: ferro total (Fe_t), ferro constituinte dos óxidos de ferro ativos (Fe_d) e ferro constituinte dos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Fe_o) (INDA JUNIOR & KÄMPF, 2003), baseado nos extratores químicos utilizados.

Os óxidos de ferro ativos são extraídos pelo citrato-ditionito-bicarbonato (CDB) (MEHRA & JACKSON, 1960). Essa forma não contempla o ferro presente na estrutura dos minerais silicatados da fração argila, dela fazem parte os óxidos de ferro cristalinos, os de baixa cristalinidade e/ou não cristalinos como a hematita, goethita, lepidocrocita e ferrihidrita, além do ferro ligado a matéria orgânica do solo, ou seja, tanto os óxidos mais estáveis com uma estrutura cristalina bem definida, como aqueles óxidos cujo grau de cristalinidade é muito pequeno, sem uma forma definida. Por este método, o ferro é reduzido pelo ditionito e complexado pela solução de citrato, enquanto o bicarbonato é usado como tampão, com as hidroxilas estabilizando tanto o potencial de oxidação quanto o pH, não devendo alterar a estrutura dos silicatos.

As formas de ferro de baixa cristalinidade ou fração “amorfa” dos óxidos de ferro (Fe_o) são extraídas pelo oxalato de amônio em solução ácida (pH 3,0) (KÄMPF, 1988). Como os óxidos de baixa cristalinidade são reduzidos preferencialmente aos de maior grau de cristalinidade, as quantidades extraídas por oxalato de amônio devem prever melhor a acumulação de Fe^{2+} durante o alagamento. O método de análise de solo usado para determinar essa forma de ferro é o descrito por Tedesco et al. (1995), baseado no método clássico de Schwertmann (1988) que consiste na determinação do teor de ferro extraível por oxalato de amônio 0,2 M a pH 3,0 com algumas modificações para uso em rotina. Segundo Vahl et al. (1999), o uso desse método de extração de ferro não proporciona resultados satisfatórios quando o objetivo é a previsão da ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado por alagamento. Esses autores, trabalhando com 32 solos de várzea do RS, constataram que os teores de ferro extraíveis por este método não se correlacionam bem com a quantidade de Fe^{2+} trocável acumulado durante o alagamento, mas quando o pH do oxalato é aumentado para 6,0 (mantendo o restante da metodologia) essa correlação torna-se significativa e razoavelmente alta ($r^2 = 0,64$). Em trabalho realizado por Pillon (1994) foi encontrada redução das quantidades de ferro extraídas por oxalato de amônio quando o pH do extrator foi aumentado de 3,0 para 7,0.

Como a extração de ferro por oxalato de amônio a pH 6,0 é melhor relacionada com o ferro trocável acumulado durante o alagamento do solo, pode assim ser usado como estimador da fração do elemento mais suscetível de ser reduzido.

2.5. Reações de troca em solos alagados

À medida que o Fe^{2+} é solubilizado durante o processo de redução, ele é adsorvido pelo complexo de troca, liberando para a solução do solo quantidades equivalentes de outros cátions que ali estavam presentes inicialmente. Segundo Sposito (1989), uma importante distinção entre as reações de troca e as reações de solubilização é relacionada à velocidade de ocorrência. Enquanto as reações de troca são muito rápidas, as reações de solubilização e precipitação podem ser muito lentas. Isso implica que, durante o processo de redução dos óxidos de ferro, o cátion Fe^{2+} é incorporado ao complexo de troca imediatamente à medida que é produzido e as reações de precipitação de óxidos ferrosos serão controladas também pelas reações de troca (VAHL, 1991).

A atividade de Fe^{2+} na solução do solo é controlada pelo complexo de troca e por reações de precipitação de compostos, cujo produto de solubilidade (kps) seja eventualmente ultrapassado. Então, à medida que Fe^{2+} é produzido, o complexo de troca vai se tornando crescentemente saturado de Fe^{2+} até que a atividade em equilíbrio na solução do solo ultrapasse o kps de algum óxido que tenha condições de se formar. Nesse ponto, o óxido precipitará e toda quantidade de Fe^{2+} produzido daí em diante será precipitado, tornando a sua atividade na solução do solo e quantidade na forma trocável constante. Em função disso é esperado que as atividades de Fe^{2+} na solução sejam controladas por reações de troca enquanto não atingirem níveis suficientes para promover a precipitação de óxidos ferrosos.

As quantidades de Fe^{2+} que são acumuladas até que sejam alcançados esses níveis na solução dependem da CTC do solo, pois solos com alta CTC podem suportar grandes quantidades de Fe^{2+} trocáveis antes que passem a ser formadas quantidades significativas de precipitados. Vahl (1991) em seus estudos observou que o teor médio de ferro trocável é menor nos Planossolos, quando comparado aos Plintossolos, Gleissolos e Vertissolos que possuem altos teores de ferro trocável. Todavia, em função das diferenças na CTC desses solos, a fração da CTC efetiva ocupada pelo ferro é maior nos Planossolos (baixa CTC), seguida pelos Plintossolos (média CTC) e muito baixa saturação de ferro nos Gleissolos e Vertissolos (alta CTC). Consequentemente,

adotando-se como critério a saturação da CTC por ferro, é mais provável a ocorrência de desequilíbrios nutricionais nos Planossolos e Plintossolos, do que em Gleissolos e Vertissolos. Prade et al. (1990) observou que, em solos com predominância de caulinita (argilominerais 1:1, conferem baixa CTC ao solo), os sintomas de toxidez por ferro no arroz ocorrem mais frequentemente que em solos com predominância de esmectitas (argilominerais 2:1, conferem alta CTC ao solo).

Um solo com alto teor de ferro, mas com alta CTC e saturação por bases, pode apresentar alta concentração de Fe^{2+} em decorrência do alagamento, mas essa pode ser baixa em relação aos outros cátions, como K, Ca e Mg, devido aos valores da CTC e da saturação por bases, ocasionando o crescimento de plantas saudáveis. Por outro lado, um solo com baixo teor de ferro, mas com baixa CTC, pode apresentar pequena quantidade de Fe^{2+} durante o alagamento, porém, devido à baixa CTC, o Fe^{2+} pode apresentar maior concentração na solução do solo em relação aos outros cátions e, assim, atingir níveis tóxicos às plantas de arroz (SOUSA et al., 2004).

Assim, em função das reações de troca, as composições dos cátions no complexo de troca e na solução do solo durante o alagamento dependerão das quantidades de Fe^{2+} e de Mn^{2+} (por ter significativas quantidades reduzidas antes do ferro) solubilizados e da CTC do solo. Como a absorção pelas plantas de arroz dos cátions divalentes Ca, Mg, Fe e Mn, em especial o Fe, é controlada pelas suas atividades relativas na solução do solo (MOORE & PATRICK, 1989), que são controladas pelas reações de troca, então a CTC do solo exerce uma função muito importante no controle da absorção desses cátions pelas plantas (VAHL, 1991).

2.6. Cálculo da capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca de cátions (CTC), que evidencia a habilidade do solo de reter e trocar íons positivamente carregados na superfície coloidal, talvez seja uma das mais importantes propriedades físico-químicas do sistema. A CTC expressa a quantidade de cátions que o solo pode reter na forma de complexos de esfera-externa (cátions adsorvidos à superfície da fase sólida por ligações eletrostáticas). Esses cátions adsorvidos podem ser trocados por outros íons da solução do solo pelo equilíbrio cátion adsorvido/cátion solução (MEURER et al., 2012).

A CTC é afetada pelo tipo e quantidade de argila, pela matéria orgânica do solo e pelo pH da solução do solo. O pH do solo afeta a CTC em decorrência da existência

de cargas dependentes do pH. Por isso são feitas duas medidas de CTC: ao pH natural do solo e em pH 7,0. A CTC determinada ao pH natural do solo é denominada CTC efetiva ou CTC real e a CTC determinada utilizando-se uma solução tamponada a pH 7,0 (maior que o pH do solo) é denominada CTC potencial ou CTC a pH 7,0. Como em solos ácidos o número de cargas negativas aumenta com o aumento do pH, a CTC potencial será maior que a CTC efetiva.

Como o solo é constituído por um sistema físico-químico heterogêneo, a determinação exata da capacidade de troca é praticamente impossível, pois os resultados obtidos são influenciados por diversos parâmetros do método de determinação, como natureza e concentração do íon trocante, pH da solução, temperatura, etc (TEDESCO et al., 1995).

A CTC efetiva pode ser estimada somando-se as quantidades trocáveis dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Al^{3+} , os quais são normalmente determinados nas análises químicas do solo. Existem outros cátions trocáveis no solo, como NH_4^+ , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , etc., mas considera-se que os teores dos mesmos são pequenos e pouco afetam o valor da CTC. A CTC potencial do solo pode ser estimada através do “valor T”, que é a soma dos cátions trocáveis Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} e H^+ (este último obtido por titulação com sal tamponado à pH 7,0 ou estimado, a partir do pH de equilíbrio com a solução tampão).

Assim, a CTC dos solos antes do alagamento é composta principalmente pelos cátions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} . No entanto, como o alagamento promove a redução do solo e conseqüente aumento do pH a valores próximos de 6,5, é esperado que nessa condição não haja a ocorrência de Al^{3+} trocável em quantidades significativas (o Al^{3+} sofre hidrólise pelo aumento da concentração de OH^- na solução do solo, deixando vagos sítios de troca) e exista um aumento das cargas negativas do tipo pH dependentes, sendo que a CTC assume valores próximos aos da CTC potencial (pH 7,0). Os cátions trocáveis Mn^{2+} e Fe^{2+} são muito alterados com o alagamento e, dependendo do tipo de solo, quantidades significativas são acumuladas no complexo de troca. Desse modo, a CTC efetiva de um solo alagado após 3 a 4 semanas passará a ser composta predominantemente por K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} , sendo que o ferro pode ocupar uma parcela muito significativa da CTC em função das grandes quantidades desse elemento que podem ser reduzidas durante o alagamento.

Em estudo publicado por Favre et al. (2002), trabalhando com um Vertissolo do norte do Senegal sob cultivo de arroz irrigado por alagamento, a CTC aumentou

temporariamente de 26 para mais de 60 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ durante a redução do solo, porém esse aumento foi reversível após a redução, mesmo depois de 22 ciclos de produção. Baseado em estudos com argilominerais puros, o aumento foi atribuído a redução de ferro octaédrico (estrutural) e a solubilização de revestimentos de oxi-hidróxido de ferro na superfície das argilas. Como o pH teve pequeno aumento durante o alagamento, apresentou pequeno efeito nos aumentos das cargas dependentes.

Segundo Camargo et al. (1997), esse aumento da CTC do solo com o aumento do pH é um fato que a muito tempo já vem sendo constatado e é bem conhecido (Chan et al., 1979), podendo haver aumento de 50% na CTC efetiva do solo com carga variável quando o pH sobe de 5,0 para 6,0 (Parfitt, 1980; Smyth & Sanchez, 1980).

2.7. Estimação da CTC efetiva e ferro trocável após alagamento

Para estimar-se a quantidade de ferro trocável durante o alagamento é preciso entender bem a concepção teórica que envolve esse cálculo. O primeiro passo é a estimativa da CTC efetiva após o alagamento do solo ($\text{CTC}_{\text{ef.após}}$). Para tal, toma-se como base unicamente a variação da capacidade de troca de cátions determinada nas amostras de solo seco e a variação do pH proveniente da redução do solo. Na determinação da CTC em solo seco é realizada a determinação da CTC efetiva, que é a capacidade do solo reter cátions próximo ao valor do pH natural do solo, e a determinação da CTC pH 7,0 que reflete a quantidade de cátions retidos nos sítios de troca a pH 7,0 (o máximo de cargas negativas liberadas a esse pH que são ocupadas por cátions). Logo, a medida que o pH aumenta em um solo a CTC efetiva irá aumentar até chegar no limite da CTC pH 7,0. O gradiente entre elas ($\text{CTC}_{\text{pH7}} - \text{CTC}_{\text{ef}}$) denota o máximo que a CTC pode aumentar se o pH do solo chegar a 7,0, sendo que expressa a capacidade de troca pH-dependente do solo (TEDESCO et al., 1995).

Calculando-se a diferença entre o pH 7,0 e o pH do solo antes do alagamento ($7 - \text{pH}_{\text{sol.antes}}$) temos o gradiente máximo que o pH precisa aumentar para que a CTC efetiva chegue ao máximo, ou seja, se o pH com o alagamento chegar a 7,0 a CTC efetiva após o alagamento será igual a CTC pH 7,0.

A razão entre o gradiente de CTC pH 7,0 e a CTC efetiva pela diferença de pH 7,0 e o pH do solo antes do alagamento ($(\text{CTC}_{\text{pH7}} - \text{CTC}_{\text{ef}})/(7 - \text{pH}_{\text{sol.antes}})$) indica qual o aumento da CTC efetiva por unidade de pH. Por exemplo, se a CTC efetiva de um solo é de 16 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, a CTC pH 7,0 for 19 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e o pH estiver em 5,0, tem-se o

gradiente de CTC em $3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e a diferença de pH em 2,0, logo a razão entre eles é de $1,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$, ou seja, se o pH desse solo for aumentado em uma unidade, passando a 6,0, a CTC efetiva será aumentada em $1,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

A diferença entre o pH da solução do solo após o alagamento do pH anterior ao alagamento ($\text{pH}_{\text{sol.após}} - \text{pH}_{\text{sol.antes}}$) refere-se a quanto o pH foi elevado pelo alagamento do solo e, assim, multiplicando esse aumento pela razão do aumento de CTC por unidade de pH tem-se o valor referente ao aumento de CTC devido ao alagamento, que adicionado a CTC efetiva do solo originará a CTC efetiva estimada após o alagamento.

Nesse sentido, o cálculo da CTC efetiva estimada após o alagamento pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\text{CTC}_{\text{ef.após}} = \text{CTC}_{\text{ef}} + (\text{pH}_{\text{sol.após}} - \text{pH}_{\text{sol.antes}}) \cdot \frac{(\text{CTC}_{\text{pH}} - \text{CTC}_{\text{ef}})}{(7 - \text{pH}_{\text{sol.antes}})} \quad (\text{Equação 6})$$

Ou ainda de forma simplificada:

$$\text{CTC}_{\text{ef.após}} = \text{CTC}_{\text{ef}} + \frac{(\Delta \text{pH} \cdot \Delta \text{CTC})}{(7 - \text{pH}_{\text{sol.antes}})} \quad (\text{Equação 7})$$

A estimação do ferro trocável baseia-se na CTC efetiva estimada e nos teores dos cátions trocáveis, ambos após o alagamento. Como os teores de Ca, Mg, K e Na não se alteram muito depois do alagamento, e com o aumento do pH o Al^{3+} é neutralizado, pressupõem-se que todo aumento da CTC devido ao aumento do pH proveniente do alagamento se reflita nos teores de Mn e Fe. Logo, a diferença entre a CTC efetiva estimada após o alagamento e a soma de Ca, Mg, K, Na, e Mn, pode ser atribuído ao teor de ferro trocável depois do alagamento. Desse modo, a realização do cálculo do teor de ferro trocável estimado após alagamento é feita segundo a equação:

$$\text{Fe}_{\text{troc.após.estimado}} = \text{CTC}_{\text{ef.após}} - (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na} + \text{Mn}) \quad (\text{Equação 8})$$

2.8. Ferro na planta

2.8.1. Absorção de ferro pelas plantas de arroz

As plantas apresentam mecanismos específicos para a absorção de ferro a fim de suprir a demanda para o crescimento e desenvolvimento. Este micronutriente possui um metabolismo complexo, apresentando dois problemas principais para as plantas: deficiência em função da baixa solubilidade em condições aeróbias e de toxidez

devido à alta solubilidade em condições anaeróbias (SANTOS & OLIVEIRA, 2007). Segundo Marschner et al. (1986), para superar a baixa disponibilidade de ferro as plantas desenvolveram dois tipos de estratégias de absorção do nutriente, a Estratégia I e a Estratégia II como são descritas na literatura:

Estratégia I, adotada pelas plantas superiores (dicotiledôneas e monocotiledôneas), com exceção das poáceas, consiste na liberação de prótons na rizosfera através de uma H⁺-ATPase específica da membrana plasmática que acidifica o pH da solução do solo e aumenta a solubilidade do Fe³⁺, reduzindo o Fe³⁺ para Fe²⁺ através da enzima quelato redutase; e transporte do Fe²⁺ para a raiz através de um transportador de especificidade seletiva (RÖMHELD & MARSCHNER, 1986).

Estratégia II, desenvolvida pelas poáceas, consiste na liberação de fitosiderofóros (PS) através das raízes, que são aminoácidos não proteicos, liberados na rizosfera de plantas sob deficiência de ferro, com o objetivo de aumentar a absorção de ferro (CURIE & BRIAT, 2003). Estes compostos apresentam alta afinidade e propriedades quelantes. Assim, se ligam ao Fe³⁺ na rizosfera, formando o complexo estável Fe³⁺-PS (solúvel), desta forma podendo ser absorvido por transportadores sem que seja necessária uma redução extracelular (TAKAGI et al., 1984).

Além das estratégias citadas, alterações morfológicas na raiz e aumento da concentração de citrato no floema também têm como função auxiliar na absorção de ferro (SCHMIDT, 1999).

Apesar de fazer parte da classe das poáceas que tem como característica a absorção de complexos Fe³⁺ por fitosideróforos pela estratégia II, já foi evidenciado que o arroz também é capaz de absorver Fe²⁺ diretamente da rizosfera. Essa capacidade de absorção do arroz pode estar relacionada a uma questão adaptativa, já que em solos alagados a disponibilidade de Fe²⁺ é muito maior que a de Fe³⁺ (ISHIMARU et al., 2006). Mengel (1972) já mencionava que a planta de arroz tem tendência de absorver mais ferro do que as outras plantas, pois o íon ferroso é abundante em solos alagados e o ferro reduzido é absorvido facilmente. Assim, quando ocorrem situações em que o ferro é absorvido excessivamente pelas plantas, podem-se ter problemas de toxidez ao arroz.

2.8.2. Sintomas da toxidez por ferro em arroz irrigado

A toxidez por ferro é visualmente manifestada através de dois grupos principais de sintomas denominados de toxidez direta ou bronzeamento (“bronzing”) e toxidez indireta ou alaranjamento (“yellowing”). A toxidez direta é causada por excessiva absorção do ferro, enquanto que a toxidez indireta está associada à deficiência nutricional generalizada, induzida por altos teores de ferro na solução do solo. Esses termos têm sido adotados pela maior parte dos autores para definir os dois grupos principais de sintomas relacionados à toxidez por ferro. No entanto, Sahrawat (2004) em uma revisão sobre o assunto, propõe os termos de toxidez induzida ou falsa toxidez, quando os sintomas são causados pela deficiência nutricional múltipla (toxidez indireta), e verdadeira toxidez quando os sintomas resultam de altas concentrações de ferro (toxidez direta).

Os sintomas atribuídos à toxidez direta são constituídos por numerosos pontos pequenos de coloração castanho-escuro, que iniciam nas pontas das folhas mais velhas, estendendo-se, posteriormente, para a base das folhas. Tanaka & Navasero (1966) descreveram sintomas semelhantes, acrescentando que, sob níveis mais altos de ferro, os pontos castanhos juntam-se, formando grandes áreas castanho-escuras nas folhas. Esses pontos coincidem com os locais onde o ferro se concentra na folha. Ponnampetura et al. (1955) descreve os sintomas de “bronzing” de forma semelhante, acrescentando que, com o avanço do distúrbio, as folhas mais atacadas secam e morrem e as plantas mais severamente atacadas apresentam menor perfilhamento, panículas pequenas com alta percentagem de espiguetas estéreis e raízes pouco ramificadas, com coloração marrom-escura.

Os sintomas da toxidez indireta iniciam com um amarelecimento nas pontas das folhas mais velhas, que evolui para a base; em sequência, as folhas mais novas também são afetadas e muitas folhas inferiores morrem; em casos severos, as folhas adquirem uma coloração alaranjada, podendo apresentar estrias castanho-escuras (HOWELLER, 1973). Ottow et al. (1983) descrevem sintomas semelhantes, com exceção da tonalidade do amarelecimento, que é mais clara.

Lantin & Neue (1988) não fazem distinção entre toxidez direta ou indireta, descrevendo os sintomas da seguinte forma: a toxidez por ferro é caracterizada pelo desenvolvimento de pontuações muito pequenas nas folhas mais velhas, que gradualmente coalescem, conferindo à parte afetada uma descoloração púrpura, castanho-avermelhada, laranja ou amarela, que se espalha para a base da folha, especialmente ao longo dos bordos. Estas partes, então, tornam-se secas e curvam-se

para dentro; nos primeiros estágios, as folhas mais jovens e as partes não afetadas das folhas mais velhas são verdes, mas, com o tempo, as folhas novas também passam a mostrar pequenas manchas de coloração castanha, enquanto as folhas mais velhas secam completamente, dando à planta um aspecto queimado; o sistema radicular é castanho escuro, grosso e escasso; o crescimento da planta é atrofiado e há alta porcentagem de flores estéreis.

No caso da toxidez ocorrer durante o estágio de plântula, as plantas de arroz permanecem atrofiadas com o perfilhamento extremamente limitado (ABRAHAM & PANDEY, 1989). A toxidez durante o estágio vegetativo é associada com a redução da altura e da acumulação da matéria seca da planta (ABU et al., 1989), que é grandemente afetada pela biomassa da raiz. A formação de perfilhos e o número de perfilhos produtivos podem ser severamente reduzidos (CHEMA et al., 1990). Quando a toxidez por ferro ocorre ao final da fase vegetativa ou na fase reprodutiva, o número de panículas formadas diminui (SINGH et al., 1992), ocorre aumento da esterilidade das espiguetas (VIRMANI, 1977) e um atraso no florescimento e maturação. Em cultivares altamente suscetíveis, poderá não ocorrer o florescimento (AYOTADE, 1979). Aliado a isso, o crescimento da raiz pode cessar e o aerênquima começa a senescer e decair, resultando em uma diminuição na habilidade de oxidação das raízes e formação de precipitados de compostos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na superfície da raízes que tornam-se escuras (MOREL & MACHADO, 1981).

Os sintomas de toxidez por ferro podem aparecer em qualquer estágio de desenvolvimento da planta. Todavia, o final do perfilhamento e início da floração são os estágios em que os sintomas aparecem mais frequentemente e de forma mais nítida (VAN MENSVORT et al., 1985). Se a toxidez ocorrer nos estágios iniciais de desenvolvimento, as plantas sofrem severo retardamento no crescimento; quando ocorre mais tarde, o crescimento vegetativo não é muito afetado, mas o rendimento de grãos é reduzido devido à esterilidade das espiguetas (LANTIN & NEUE, 1988). As perdas de rendimento médias relatadas devido à toxidez por ferro estão na faixa de 35-45% (LANTIN & NEUE, 1989; AUDEBERT & SAHRAWAT, 2000), podendo ocorrer perda total nos casos mais severos (ABIFARIN, 1988).

Analisando-se os sintomas descritos por diferentes autores, verifica-se que não há um sintoma único que seja típico de toxidez por ferro, mas uma variação de matizes do amarelo ao laranja, com ou sem pontos escuros. Em todas as descrições, estes sintomas começam nas folhas mais velhas e evoluem da ponta para a base do

limbo foliar (VAHL, 1991). Assim, pode-se supor que a expressão fenotípica dos sintomas de toxidez por ferro difere de acordo com a variedade, propriedades específicas do solo e com a intensidade da toxidez.

Ainda, conforme o mesmo autor, não necessariamente só as plantas que apresentam sintomas de toxidez por ferro é que tem o seu rendimento diminuído, pois com teores elevados de ferro no tecido (abaixo de teores que provocam sintomas) já é evidenciada queda de rendimento. Nesse sentido, Abifarin (1988) relata reduções anuais de até 30% no rendimento de arroz em áreas sem a ocorrência de sintomas foliares de toxidez por ferro, mas com teores altos de ferro no tecido das plantas.

2.8.3. Toxidez por ferro relacionada à absorção de outros nutrientes

Na literatura são reportados grandes variações nos teores críticos de ferro, demonstrando o tipo especial de toxidez que esse elemento apresenta, pois quando se refere à toxidez nutricional, normalmente a intensidade dos sintomas são diretamente relacionados ao aumento da concentração do elemento. No entanto, na toxidez por ferro tal relação não pode ser aplicada de forma generalizada, pois já foram observados sintomas em plantas cultivadas em solos com baixos teores de ferro e, ausência de sintomas já foram observadas em lavouras cujos solos apresentavam altos teores de ferro.

É fato o envolvimento da disponibilidade de outros nutrientes na ocorrência da toxidez por ferro. Ottow et al. (1983) sugeriram um mecanismo que explica o envolvimento da disponibilidade de K, P e Ca na toxidez de ferro. De acordo com o mecanismo, a insuficiência dos elementos citados induz as plantas a exsudar, pelas raízes, maiores quantidades de metabólitos de baixo peso molecular do que as plantas bem nutridas, ocorrendo um aumento da atividade microbiana na rizosfera, aumentando o consumo de O₂. Com isso, o contínuo suprimento de metabólitos orgânicos e a baixa disponibilidade de O₂ auxiliam no desenvolvimento de bactérias anaeróbias, que reduzem os óxidos de Fe e Mn, quebrando o mecanismo de exclusão do ferro (fração do Fe²⁺ que chega as raízes por fluxo de massa, mas que não é absorvida devido a precipitação na rizosfera), resultando em excessiva absorção do elemento pelas raízes.

Tanaka & Tadano (1972) observaram um efeito negativo do ferro na absorção de K, Ca, Mg e Zn quando a planta é submetida a níveis crescentes de Fe⁺² e efeito negativo do K na absorção do Fe, quando a planta é submetida a níveis crescentes

de K^+ . Howeller (1973) concluiu que a toxidez direta ocorre somente em solos com altos teores de ferro em solução, mas que é aumentada por deficiências de P, Mg e K. Fageria et al. (1981) observaram que a absorção de P, K, Ca e Mg diminuiu em solução nutritiva com o aumento da concentração de ferro de 0 para 160 mg L^{-1} . Os resultados de Vahl (1982) mostram também que o teor de ferro no tecido das plantas de arroz foi menor em solos que receberam adubação de K quando comparado a solos sem adubação.

Em estudo realizado por Dijkshorn et al. (1974) sobre a absorção de K, Na, Ca e Mg pelo arroz cultivado em solução nutritiva foi concluído pelos autores que a absorção parece ser controlada por um único sistema em que estes cátions competem pelos sítios de absorção, sendo o K^+ o mais efetivo competidor.

Moore & Patrick (1989) ainda sugerem que a competição entre os cátions pelos sítios de absorção nas raízes tem grande influência sobre a absorção do ferro e de outros nutrientes e, em consequência, sobre a manifestação da toxidez por ferro. Os autores observaram que a absorção do ferro pelas plantas de arroz correlacionou-se melhor com o índice resultante da razão entre a concentração de Fe^{2+} e a soma dos cátions divalentes na solução do solo ($Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mn^{2+} + Ca^{2+} + Mg^{2+})$), relativamente à atividade do Fe^{2+} em solução. A absorção excessiva de ferro pelas plantas de arroz ocorreu a partir do valor 0,75 desse índice, ou seja, quando a concentração de Fe^{2+} na solução do solo foi superior a 75% do total dos cátions divalentes presentes.

Todos esses resultados citados evidenciam o envolvimento de outros cátions na toxidez por ferro, principalmente P, K, Ca e Mg. Além disso, Vahl (1991) levanta a hipótese de inibição competitiva entre estes cátions com o ferro no processo de absorção como um fator para explicar o efeito negativo da alta concentração relativa do Fe^{2+} na solução sobre a absorção dos outros nutrientes e a sua própria absorção excessiva.

Em trabalho realizado por Farias (2007) com cinco solos de várzea do Rio Grande do Sul, observou-se que a absorção de ferro ficou aproximadamente constante até a relação entre a concentração de Fe^{2+} e a soma dos cátions divalentes na solução do solo ($Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mn^{2+} + Ca^{2+} + Mg^{2+})$) de 0,40, sendo este o valor crítico acima do qual a absorção de ferro pela planta torna-se descontrolada, aumentando muito rápido quando a relação de ferro pelos cátions divalentes na solução supera este valor. No entanto, o autor não observou sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz, concluindo que a relações inferiores de 0,60 de ferro pelos cátions divalentes no tecido

das plantas de arroz (valor máximo encontrado no experimento) essas não apresentam sintomas de toxidez por ferro.

Wolter (2010) encontrou melhor correlação da absorção do ferro pelas plantas de arroz com a relação de ferro pelos cátions divalentes do que com as concentrações de ferro na solução do solo. O autor observou que a ocorrência de sintomas de toxidez por ferro foi constatada a partir do valor de 0,30 da relação do ferro pelos cátions divalentes, ou seja, quando a concentração de ferro correspondeu a 30% do total de cátions divalentes em solução, enquanto no experimento de Farias (2007) até a relação de 0,60 não haviam ocorridos sintomas de toxidez por ferro.

Assim, desde que os pesquisadores e extensionistas começaram a observar os sintomas de toxidez por ferro com maior frequência e intensidade, no início dos anos oitenta, nas cultivares “modernas” de arroz irrigado, foi também intensificado a realização dos trabalhos sobre essa problemática no Brasil. Nessa última década, muitos estudos sobre a toxidez por ferro foram realizados em nosso país, que associados a trabalhos desenvolvidos em outros países contribuíram para o esclarecimento de uma série de dúvidas sobre o assunto, no entanto, ainda existem muitos questionamentos a serem respondidos. Tornar possível a previsão da ocorrência da toxidez por ferro nas plantas de arroz irrigado através do uso de um método analítico é uma resposta que irá trazer um grande ganho para evitar a ocorrência desse distúrbio na cultura do arroz irrigado.

3. CAPÍTULO 1- Estimativa da CTC efetiva e do ferro trocável em solos de várzea após o alagamento do solo

3.1. Introdução

O cultivo de arroz no estado do Rio Grande do Sul caracteriza-se pelo sistema de irrigação por alagamento. Nesta condição se processam uma série de transformações físicas, químicas e biológicas no solo, ocorrendo a mudança de um ambiente aeróbio (oxidado) para um ambiente anaeróbio (reduzido) (SOUSA et al., 2012).

A principal alteração química que ocorre durante o alagamento é a redução de Fe^{3+} pouco solúvel, para Fe^{2+} de alta solubilidade, com conseqüente aumento do pH a valores próximos de 6,5-7,0 em 3 a 4 semanas (PONNAMPERUMA, 1985). Outro cátion que é muito alterado com o alagamento é o Mn e quantidades significativas de Mn^{2+} passam a acumular no complexo de troca. No entanto, a determinação desses cátions trocáveis em amostras de solos após o alagamento é muito dificultada, pois nessa condição reduzida estão muito suscetíveis a oxidação, principalmente o Fe^{2+} que é muito instável, ocasionando erros graves de determinação. Já os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} não são envolvidos diretamente nas reações de oxirredução e o que geralmente ocorre é um deslocamento desses cátions dos sítios de troca para a solução do solo (MADRUGA, 1999). Segundo Tedesco & Bissani (2004), com o aumento do pH a valores superiores de 6,0 quase totalidade do Al trocável irá precipitar.

A CTC dos solos em condição de sequeiro é composta principalmente pelos cátions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} , mas com as modificações provocadas pelo alagamento a CTC efetiva de um solo após 3 a 4 semanas de inundação passará a ser composta por K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} , sendo que o ferro pode ocupar uma parcela muito significativa do complexo de troca em função das grandes quantidades desse elemento que podem ser reduzidas durante o alagamento. Outra mudança provocada pela elevação do pH é o aumento das cargas variáveis do solo ou cargas dependentes de pH, logo espera-se que a CTC efetiva após o alagamento assumira valores próximos aos da CTC potencial (pH 7,0).

O processo de redução do manganês e ferro e o aumento da concentração desses elementos na solução do solo são benéficos para o arroz, pois aumentam o pH, a disponibilidade de manganês e ferro, deslocam outros cátions para a solução do solo, e principalmente pelo aumento da disponibilidade de fósforo. Toda essa mudança

favorece o crescimento e desenvolvimento do arroz, pelo aumento da disponibilidade de nutrientes às plantas (CAMARGO et al., 1999). No entanto, sob determinadas situações, o ferro pode atingir níveis tóxicos, prejudicando o crescimento das plantas e a produtividade do arroz.

A toxidez por ferro em arroz irrigado é um dos mais importantes estresses abióticos a limitar a produção do arroz a nível mundial (DOBERMANN & FAIRHURST, 2000). Em casos graves pode causar morte da planta e reduzir de 12-100% a produção de arroz, dependendo da intensidade da toxidez e da tolerância da cultivar de arroz (SAHRAWAT, 2004).

A previsão da ocorrência da toxidez por ferro para o arroz irrigado num determinado solo é importante para uso de medidas que minimizem esse distúrbio, e para isso, um indicador para essa previsão pode ser a relação entre o Fe^{2+} acumulado após o alagamento do solo e os outros cátions trocáveis do solo.

Essa relação é baseada em teores de cátions após o alagamento, mas o que se busca é obter esses dados ainda antes do cultivo do arroz. Porém a simples interpretação da análise das amostras de solo realizadas em condições de sequeiro não se enquadra com a condição depois de alagamento, visto todas as transformações ocasionadas por este. De forma a contornar este problema pode ser possível realizar a estimativa dos teores dos cátions no solo alagado através de características do solo que estejam relacionadas às transformações químicas durante o alagamento, determinadas em amostras em condições de sequeiro. No entanto, para estabelecimento de todas essas relações é preciso ter a quantidade de Fe^{2+} acumulado durante o alagamento, mas como adquirir essa variável é muito difícil, a obtenção desse dado via estimativa possibilitaria o estabelecimento das relações antes com o após o alagamento e, conseqüentemente, uma forma de prever a ocorrência da toxidez por ferro.

Desse modo, a hipótese do trabalho é a possibilidade de estimar, a partir de uma amostra coletada antes do alagamento, a CTC efetiva após o alagamento através de uma relação linear entre a variação do pH antes e após o alagamento com a variação da CTC efetiva e CTC pH 7,0, e atribuir a diferença entre essa CTC efetiva estimada e a soma dos cátions Ca, Mg, Mn, K e Na a quantidade de Fe^{2+} trocável que passa a ocupar os sítios de troca após alagamento.

Em função do exposto, objetiva-se com o presente trabalho estimar a CTC efetiva após alagamento pelo aumento do pH do solo e com a diferença dessa pela soma de Ca, Mg, Mn, K e Na, estimar o Fe^{2+} trocável após alagamento.

3.2. Material e Métodos

Para atingir o objetivo do trabalho, foram coletadas 21 amostras superficiais (0-20 cm) de solos da lavoura orizícola, distribuídas nas regiões do Rio Grande do Sul. A maioria dos solos está localizada em várzeas, mas alguns em relevo suave ondulado como ocorre com parte significativa dos solos cultivados com arroz na Fronteira Oeste do Estado. A proporção das classes de solos amostradas foi realizada tentando reproduzir o que acontece no ambiente, coletando-se em maiores números os solos mais cultivados com arroz. Na Tabela 1 estão descritos as amostras de solos, juntamente com a unidade de mapeamento e a respectiva classificação brasileira de solos (EMBRAPA, 2006). Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, peneiradas em malha de 4 mm e guardadas em sacos plásticos.

Para a avaliação do efeito do alagamento do solo nas quantidades dos cátions trocáveis e para determinação desses cátions na solução do solo foram acondicionados subamostras de 0,85 L de solo peneirado em vasos de PVC de 7,5 cm de diâmetro e 30 cm de altura (Figura 1B) em duplicata. A fim de facilitar o processo de redução do solo foi adicionado palha de milho moída (parte aérea) aos solos em quantidades equivalentes a 2 t ha^{-1} . A palha foi misturada aos solos, antes de colocá-los nos vasos, juntamente com água suficiente para elevar a umidade a valores próximos à capacidade de campo. Após este procedimento, as subamostras foram colocadas nos vasos de incubação (o solo foi colocado aos poucos, batendo-se levemente o fundo dos vasos sobre a mesa para acomodá-lo convenientemente). Todos os vasos foram mantidos nessa condição de capacidade de campo durante 13 dias e, então, foram inundados com água destilada.

A fim de garantir a saturação em toda a profundidade, a água foi colocada através de uma mangueira plástica de 0,5 cm de diâmetro interno com uma das extremidades alcançando o fundo do vaso (esta mangueira foi instalada em todos os vasos durante a acomodação das subamostras de solo), à medida que a água era colocada a mangueira era puxada para cima de modo a garantir a saturação de cada camada de solo a partir do fundo do vaso até a camada superficial e impedir o fluxo de água ao longo da coluna. O nível de água foi mantido com uma lâmina de 5 cm acima da superfície do solo. As amostras foram assim mantidas durante 50 dias.

Tabela 1. Amostras de 21 solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul utilizados no experimento e seus respectivos municípios coletados, unidades de mapeamento e classificação brasileira correspondente.

Amostras	Município	Unidade de Mapeamento (BRASIL, 1973)	Classificação Brasileira (EMBRAPA, 2006)
1	Cachoeira do Sul	Vacacaí	Planossolo Háptico Eutrófico arênico
2	Dom Pedrito	Vacacaí	Planossolo Háptico Eutrófico arênico
3	Camaquã	Pelotas	Planossolo Háptico Eutrófico solódico
4	Pelotas	Pelotas	Planossolo Háptico Eutrófico solódico
5	Palmares do Sul	Palmares	Planossolo Háptico Eutrófico espessarênico
6	Itaqui	Durasnal	Plintossolo Argilúvico Eutrófico petroplíntico
7	Itaqui	Virgínia	Plintossolo Argilúvico Alumínico abruptico
8	Itaqui	Virgínia	Plintossolo Argilúvico Alumínico abruptico
9	Osório	Jundiaí	Gleissolo Melânico Distrófico típico
10	Alegrete	Uruguaiana	Chernossolo Ebânico Carbonático vertissólico
11	Osório	Meleiro	Gleissolo Háptico Tb Distrófico típico
12	Uruguaiana	Uruguaiana	Chernossolo Ebânico Carbonático vertissólico
13	Uruguaiana	Uruguaiana	Chernossolo Ebânico Carbonático vertissólico
14	Quaraí	Pedregal	Neossolo Litólico Eutrófico típico
15	Uruguaiana	Pedregal	Neossolo Litólico Eutrófico típico
16	Uruguaiana	Escobar	Vertissolo Ebânico Órtico chernossólico
17	Itaqui	Escobar	Vertissolo Ebânico Órtico chernossólico
18	Aceguá	Banhado	Gleissolo Háptico Tb Eutrófico típico
19	São Borja	Banhado	Gleissolo Háptico Tb Eutrófico típico
20	Palmares do Sul	Itapeva	Gleissolo Melânico Tb Eutrófico típico
21	Santo Antônio das Missões	----	Gleissolo Melânico Ta Eutrófico típico

Na coleta de solução foram usados tubos coletores semelhantes aos usados por Vahl (1991), sendo instalados nos vasos de incubação na ocasião da colocação do solo. Tais tubos foram construídos de mangueira plástica de 6 mm de diâmetro e cerca de 12 cm de comprimento. Uma das extremidades foi colada (usando ferro aquecido) e ao longo da mangueira foram feitos furos de 1 mm de diâmetro, menos na porção de 4 cm

da extremidade aberta, onde foi adaptada uma rolha de borracha para fixar o tubo na parede do vaso de incubação. Ao longo de toda porção perfurada foi enrolada tela de nylon de 200 mesh, dando 7 voltas completas no tubo, e amarrada com fio de nylon, para impedir a entrada de partículas de solo junto com a solução durante a coleta posterior desta. Um esquema desse tubo é mostrado na Figura 1A.

Destes tubos a solução foi succionada através de seringa plástica (Figura 1B). Foram realizadas as coletas de amostras de solução após um dia do alagamento e ao final do experimento aos 50 dias do alagamento das amostras. A solução coletada com 1 dia de inundação foi considerada representar as condições iniciais dos solos.

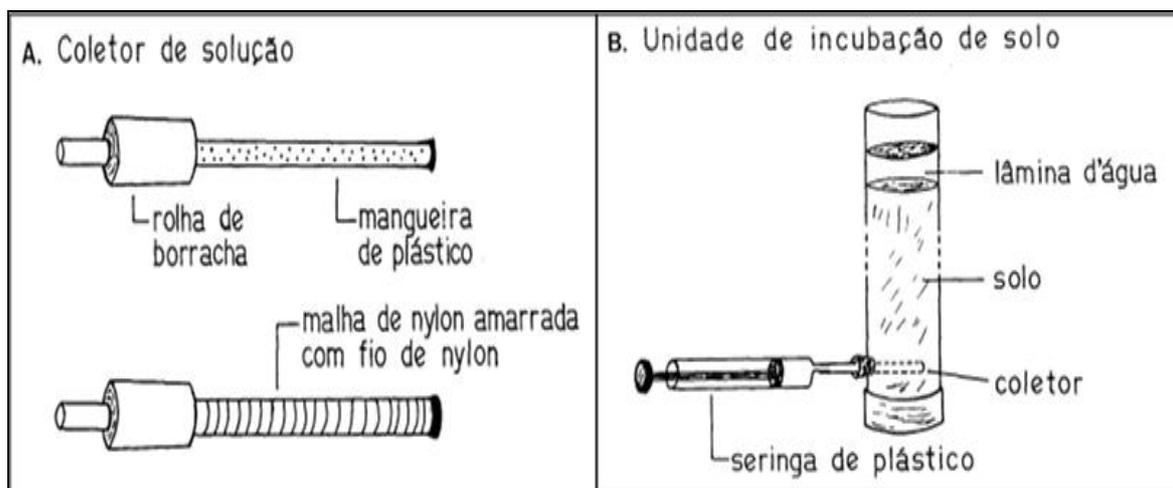


Figura 1. Coletor de solução do solo, sistema utilizado para incubação dos solos sob alagamento e modo de coleta de solução do solo.

À medida que foram acomodadas as amostras nos vasos, coletou-se uma subamostra de cada solo, que foram secas ao ar novamente e usadas para as determinações dos teores dos cátions trocáveis antes do alagamento (K, Na, Ca, Mg, Mn, Al e H+Al). Os cátions K e Na foram extraídos com NH_4OAc 1 mol L^{-1} pH 7,0, já os cátions Ca, Mg, Mn e Al com KCl 1 mol L^{-1} e os cátions H+Al com CaOAc 1 mol L^{-1} pH 7,0. Em todos os casos foi usada a relação solo:extrator de 1:10 usando-se tubos de centrífuga, com uma hora de agitação. Após a extração, a determinação de Na e K nos extratos foi realizada por fotometria de chama, a determinação de Ca, Mg e Mn por espectrofotometria de absorção atômica, e a determinação de Al e H+Al por titulação com NaOH. A CTC efetiva do solo foi determinada pela soma de K, Na, Ca, Mg, Mn e Al, já a CTC pH 7,0 pela soma de K, Na, Ca, Mg, Mn e H+Al.

No final do período de alagamento dos solos foram novamente determinados os teores dos cátions trocáveis. Para isso, foi realizada uma nova coleta das

subamostras, utilizando uma seringa de plástico com a extremidade cortada de modo a formar um tubo de coleta. Este tubo foi inserido no solo através de um furo na parede do vaso de incubação de diâmetro tal que o tubo de coleta entrasse de forma ajustada (esse furo foi realizado antes de colocar os solos nos vasos e foi mantido fechado durante o período de incubação através de uma rolha de borracha). A coleta das subamostras de aproximadamente 3 cm³ foi feita sobre jato de N₂, jogando o gás sobre as amostras ao retirá-la do solo até a liberá-la em tubo de centrifuga que continha 30 mL da solução extratora de KCl 1N, sendo imediatamente tampados e pesados para conhecimento do peso do solo (a tara dos tubos foi determinada previamente), logo foram agitados durante 1 hora e centrifugados. Uma alíquota de 10 mL do sobrenadante foi então retirada com pipeta e colocado em vidro com 1 mL de HCl 1,1mol L⁻¹, de modo que a concentração final do ácido ficou em 0,1mol L⁻¹. Posteriormente, os teores de Fe e Mn trocáveis foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

O potássio trocável foi determinado pelo mesmo procedimento realizado para a amostra antes da inundação. Foi utilizada parte da subamostra que correspondeu ao meio do tubo de incubação, sendo que, para isso, eliminou-se a metade superior do solo dos tubos. Como se verificou que o potássio trocável não variou após a inundação em relação aos teores iniciais, foi pressuposto que os cátions trocáveis Ca e Mg também não variassem e esses cátions não foram determinados após o alagamento. Em todos os casos foi determinado o teor de umidade dos solos e calculados os teores dos cátions em base de solo seco, e ainda foi descontada na determinação dos teores trocáveis a concentração da solução do solo.

O pH da solução do solo foi determinado ao primeiro e aos 50 dias de alagamento em amostras coletadas com seringa, conforme descrito anteriormente. Para tal, alíquotas de 20 mL de solução foram injetadas imediatamente após a coleta numa célula eletrométrica onde havia um eletrodo combinado para a medição de pH (a célula eletrométrica foi construída com um frasco de acrílico e rolha de borracha com furos para instalar eletrodos). O volume de solução na célula equipada com o eletrodo foi de 18 mL. A solução foi injetada na célula com a própria seringa em que fora coletada dos vasos de incubação, através de um pequeno tubo de alimentação inserido rente ao fundo da célula até que enchesse todo o volume desta e o excesso saísse pela mangueira de descarga conectado a tampa, liberando o excesso num becker. Com isso pretendeu-se minimizar qualquer contato da solução com o ar.

A solução do solo foi coletada do mesmo modo que para as determinações de pH, mas filtradas em filtro milipor de 0,45µm imediatamente após a coleta, sob vácuo e recebendo o filtrado em frasco de vidro com 1mL de HCl 1,1mol L⁻¹. As alíquotas tinham um volume de 10mL, de modo que a concentração final do ácido foi de 0,1mol L⁻¹. Para calcular exatamente a diluição da amostra com a acidificação, os frascos de vidro foram pesados antes de colocar o ácido e após com a solução do solo acidificada.

Na solução assim coletada e acidificada foram determinadas as concentrações de Na, K, Ca, Mg, Fe e Mn: os dois primeiros por fotometria de chama e os outros por espectrofotometria de absorção atômica. Em três das 21 amostras (1, 10, 19), as medidas de solução foram realizadas semanalmente para determinar aproximadamente a época em que as transformações alcançaram o pico, que foi constatado aos 49 dias de alagamento e, então, todas as amostras foram coletadas e analisadas.

Para se estimar a quantidade de ferro trocável acumulado durante o alagamento, foi realizado primeiramente a estimativa da CTC efetiva após o alagamento do solo (CTC_{ef.após}), tomando como base unicamente a variação da capacidade de troca de cátions determinadas nas amostras de solo seco e a variação do pH proveniente da redução do solo. Nesse sentido, o cálculo da CTC efetiva estimada após o alagamento foi realizado pela equação 1.

$$CTC_{ef.após} = CTC_{ef} + (pH_{sol.após} - pH_{sol.antes}) \cdot \frac{(CTC_{pH7} - CTC_{ef})}{(7 - pH_{sol.antes})} \quad (\text{Equação 1})$$

A estimação do ferro trocável se baseia na CTC efetiva estimada e nos teores dos cátions trocáveis, ambos após o alagamento. Como o Ca, Mg, K e Na não se alteram muito depois do alagamento e, com o aumento do pH, o Al³⁺ é neutralizado, pressupõem-se que todo aumento da CTC devido ao aumento do pH proveniente do alagamento se reflita nos teores de Mn e Fe. Logo, a diferença entre a CTC efetiva estimada após o alagamento e a soma de Ca, Mg, K, Na e Mn pode ser atribuída ao teor de ferro trocável depois do alagamento. Desse modo, a realização do cálculo do teor de ferro trocável estimado após alagamento foi segundo a equação 2.

$$Fe_{troc.após.estimado} = CTC_{ef.após} - (Ca + Mg + K + Na + Mn) \quad (\text{Equação 2})$$

Os resultados das frações dos cátions na solução do solo, na CTC efetiva e na CTC efetiva estimada ambos após o alagamento foram submetidos à análise de variância pelo teste F e quando significativos, foram comparados pelo teste de comparação de médias de Duncan a 5% de probabilidade (fator qualitativo). O programa

estatístico utilizado para análise dos dados foi o WinStat (MACHADO & CONCEIÇÃO, 2001).

3.3. Resultados e Discussão

As concentrações de manganês e ferro na solução das 21 amostras de solos são apresentadas na Tabela 2, antes e depois do alagamento. A concentração de manganês aumentou em todas as amostras de solo com o alagamento. Em média passou de 0,03 mmol L⁻¹ antes, para 1,12 mmol L⁻¹ depois do alagamento. A elevação da concentração de manganês com a inundação do solo também foi observado em trabalho realizado por Sousa et al. (2002). O aumento da concentração desse cátion na solução do solo é devido a redução do Mn⁴⁺ na forma de óxidos mangânicos a Mn²⁺ na forma de óxidos manganosos e a consequente liberação para a solução do solo (SOUSA et al., 2009).

O alagamento do solo promoveu o aumento da concentração de ferro na solução do solo, em média de 0,06 mmol L⁻¹ antes, para 3,19 mmol L⁻¹ depois do alagamento. Outros autores, como Sousa et al. (2002), Silva & Ranno (2005) também observaram em seus trabalhos aumento das concentrações de ferro com o alagamento do solo com pico de concentração de ferro variando entre os solos. O aumento da concentração desse cátion na solução do solo é devido à redução do Fe³⁺ na forma de óxidos férricos a Fe²⁺ na forma de óxidos ferrosos e a consequente liberação para a solução do solo (SOUSA et al., 2009).

Ainda na Tabela 2 são apresentados os valores do pH antes e após um período de 50 dias de alagamento. O pH aumentou com a inundação em todas as amostras. Em média, passou de 4,89 antes para 6,71 depois do alagamento. O aumento do pH em solos alagados é devido as reações de redução dos compostos oxidados do solo, que ocorrem sempre com o consumo de íons H⁺ (VAHL et al., 2004). O aumento do pH promove o aumento das cargas negativas no solo (cargas dependentes de pH), pela dissociação dos radicais orgânicos (carboxílicos, fenólicos) e minerais (sesquióxidos de ferro e alumínio). No caso dos solos em estudo, a matéria orgânica é o principal contribuinte dessas cargas variáveis do solo.

Segundo Ponnampuruma (1972), com o alagamento do solo o pH dos solos ácidos converge ao valor 7,0, exceto para solos com teores baixos de ferro. Esta exceção pode ser o que aconteceu no solo 5 (único solo com valor de pH após alagamento menor que 6,0) que apresentou valor de pH de 5,44, bem abaixo da média de 6,71. As concentrações tanto de manganês como de ferro na solução do solo são baixas nesse

solo (Tabela 2), ou seja, como se tem poucos produtos de redução, provavelmente a redução do solo foi baixa e o consumo de H^+ pequeno, conseqüentemente o pH após o alagamento ficou bem abaixo de 7,0. Outra provável causa pode ser o baixo teor de C orgânico (dado não publicado) ocasionando menor redução do solo, resultando em baixa elevação do pH.

Tabela 2. Valores de pH, concentrações de manganês e ferro na solução do solo de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, antes e após 50 dias de alagamento.

Amostras	pH		Mn		Fe	
	antes	depois	antes	depois	antes	depois
	-----mmol L ⁻¹ -----					
1	4,11	6,54	0,02	1,33	0,04	6,13
2	4,20	6,34	0,06	0,14	0,06	4,19
3	4,26	6,65	0,11	0,77	0,02	4,59
4	4,57	6,60	0,14	0,51	0,03	3,19
5	4,40	5,44	0,02	0,06	0,12	0,84
6	4,70	6,96	0,03	2,07	0,19	4,91
7	4,44	6,70	0,05	2,09	0,09	3,83
8	4,64	6,80	0,02	2,58	0,04	6,62
9	4,96	6,51	0,01	0,09	0,01	2,35
10	4,83	6,90	0,01	0,99	0,01	4,48
11	5,73	7,19	0,02	0,14	0,05	3,21
12	4,79	6,96	0,04	1,62	0,09	3,75
13	5,01	6,74	0,01	1,73	0,32	2,88
14	5,34	6,83	0,01	1,39	0,01	2,31
15	4,63	6,77	0,08	2,92	0,03	3,68
16	5,01	6,66	0,01	1,72	0,02	1,54
17	5,16	6,87	0,02	1,48	0,03	0,68
18	4,72	6,96	0,02	0,53	0,01	3,79
19	5,46	6,50	0,01	0,56	0,01	0,69
20	5,48	6,96	0,02	0,29	0,06	1,93
21	6,22	7,01	0,00	0,61	0,03	1,32

O pH ótimo da solução do solo para as plantas de arroz é 6,6 (PONNAMPERUMA, 1965), as amostras utilizadas mantêm seu pH depois do alagamento próximo desse valor ótimo, com exceção da amostra 5 com pH bem abaixo.

Na Tabela 3 são apresentados os dados das concentrações de potássio, cálcio e magnésio na solução das amostras dos solos antes e depois do alagamento. De modo geral, o potássio foi pouco afetado pelo alagamento apresentando em média a concentração de 0,20 mmol L⁻¹ antes e 0,24 mmol L⁻¹ depois do alagamento. Resultados semelhantes são observados no trabalho de Silva & Ranno (2005).

Tabela 3. Concentrações de potássio, cálcio e magnésio na solução do solo de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, antes e após 50 dias de alagamento.

Amostras	K		Ca		Mg	
	antes	depois	antes	depois	antes	depois
	-----mmol L ⁻¹ -----					
1	0,39	0,19	0,99	1,88	0,43	0,96
2	0,76	0,28	1,56	1,62	0,20	0,32
3	0,56	0,55	1,30	3,18	0,54	1,59
4	0,35	0,38	1,09	2,14	0,57	1,36
5	0,40	0,65	0,40	0,91	0,49	0,69
6	0,13	0,34	0,31	4,04	0,15	1,72
7	0,06	0,08	1,28	3,39	0,46	1,50
8	0,10	0,15	0,43	4,65	0,23	1,72
9	0,12	0,13	1,33	5,19	1,42	3,48
10	0,14	0,17	1,34	10,89	0,44	3,89
11	0,04	0,07	0,87	5,90	0,67	5,02
12	0,12	0,11	1,62	5,55	0,64	2,57
13	0,06	0,08	0,62	7,90	0,28	3,65
14	0,28	0,22	3,48	7,43	2,45	4,04
15	0,18	0,18	2,12	4,65	1,63	2,51
16	0,07	0,65	1,06	7,18	0,40	2,63
17	0,11	0,16	1,06	2,98	0,50	1,68
18	0,15	0,19	0,86	4,79	0,42	2,71
19	0,12	0,13	1,06	3,83	0,49	1,69
20	0,08	0,20	1,58	7,80	0,99	4,31
21	0,06	0,08	2,84	10,65	1,98	5,96

As concentrações de cálcio e magnésio aumentaram em todas as amostras com o alagamento (Tabela 3), em média passaram de 1,30 para 5,07 mmol L⁻¹ e de 0,73 para 2,57 mmol L⁻¹ depois do alagamento, respectivamente. Sousa et al. (2002), Silva & Ranno (2005) também observaram em seus trabalhos aumento das concentrações de cálcio e magnésio com o alagamento do solo.

Embora os cátions potássio, cálcio e magnésio não estejam envolvidos diretamente nas reações de oxirredução dos solos alagados, eles têm sua cinética estreitamente relacionada com a cinética do ferro e manganês, sendo deslocados do complexo de troca para a solução do solo por esses cátions. Segundo Saeki et al. (2004) ferro, manganês e cálcio tem seletividade semelhante para a adsorção na superfície das argilas, então quando ocorre aumento de ferro ou manganês na solução, concomitantemente irá ocorrer a troca e deslocamento de cálcio do sítio de troca para a solução do solo, por exemplo.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos teores de cátions trocáveis das amostras dos solos antes do alagamento. Ocorreu uma grande amplitude de variação dos teores entre as amostras de solos. Os teores de K variaram de 0,12 a 0,54 cmol_c dm⁻³, os de Na de 0,00 a 1,18 cmol_c dm⁻³, os de Ca de 0,48 a 37,31 cmol_c dm⁻³, os de Mg de 0,10 a 15,53 cmol_c dm⁻³, os de Mn de 0,01 a 0,36 cmol_c dm⁻³, os de Al de 0,10 a 1,74 cmol_c dm⁻³ e os teores de H+Al de 2,01 a 8,42 cmol_c dm⁻³.

Em trabalho realizado por Ranno (2004) com 16 amostras de solos de várzea do Rio Grande do Sul foram observados teores de K variando de 0,08 a 0,48 cmol_c dm⁻³, os de Ca de 0,60 a 20,80 cmol_c dm⁻³, os de Mg de 0,60 a 9,30 cmol_c dm⁻³ e os de Al de 0,00 a 2,60 cmol_c dm⁻³. Já Reis (2008), trabalhando com 57 amostras de solos de várzea do Estado, observou variação dos teores de K de 0,03 a 0,75 cmol_c dm⁻³, os de Na de 0,02 a 1,32 cmol_c dm⁻³, os de Ca de 0,00 a 20,40 cmol_c dm⁻³, os de Mg de 0,00 a 8,33 cmol_c dm⁻³ e os teores de H+Al de 1,19 a 16,93 cmol_c dm⁻³. Confrontando os resultados com os dados da literatura, observa-se que os teores obtidos nesse trabalho apresentam-se dentro do intervalo citado na literatura, exceto para os valores máximos encontrados para Ca e Mg, encontrando-se valores superiores aos observados por Ranno (2004) e Reis (2008), porém em amostras de solos específicas, a 19 e a 21 com teor alto de Ca e Mg, além da amostra 9 com teor alto de Mg, todas amostras de Gleissolo. Logo, pode se afirmar que as 21 amostras de solos de várzea coletados representam corretamente a variabilidade desses atributos encontrados no Estado.

Como os solos de várzea utilizados na cultura do arroz irrigado no Estado do Rio Grande do Sul possuem em sua origem uma variedade muito grande de rochas e sedimentos associados a fatores ambientais, formaram-se solos com características químicas e físicas bastante distintas (STRECK et al., 2008).

Tabela 4. Teores de cátions trocáveis, capacidade de troca de cátions efetiva e a pH 7,0 de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, antes do alagamento.

Amostras	K	Na	Ca	Mg	Mn	Al	H+Al	CTC _{ef}	CTC _{pH7}
-----cmol _c dm ⁻³ -----									
1	0,26	0,09	1,63	0,67	0,22	1,74	4,73	4,60	7,59
2	0,14	0,04	0,65	0,10	0,02	0,73	2,49	1,68	3,44
3	0,23	0,09	1,58	0,54	0,08	0,58	3,46	3,10	5,98
4	0,13	0,13	1,21	0,52	0,11	0,54	3,32	2,64	5,42
5	0,13	0,03	0,48	0,26	0,02	0,35	2,01	1,27	2,93
6	0,12	0,11	1,61	0,50	0,09	0,34	2,35	2,76	4,77
7	0,12	0,21	5,96	1,87	0,25	0,48	6,82	8,90	15,24
8	0,16	0,16	4,43	1,06	0,13	0,46	5,22	6,39	11,15
9	0,54	0,95	19,63	11,62	0,07	0,21	8,42	33,02	41,23
10	0,33	0,73	20,46	5,81	0,09	0,17	6,20	27,59	33,62
11	0,14	0,78	12,58	7,42	0,07	0,26	3,64	21,25	24,63
12	0,19	0,38	7,33	2,67	0,13	0,16	3,57	10,85	14,26
13	0,16	0,44	9,74	3,72	0,05	0,12	3,26	14,23	17,37
14	0,48	0,46	15,74	5,33	0,02	0,10	4,81	22,13	26,84
15	0,21	0,00	5,41	1,99	0,19	0,25	5,26	8,06	13,07
16	0,16	0,53	13,80	4,67	0,07	0,14	3,87	19,37	23,10
17	0,19	0,33	7,01	2,60	0,10	0,11	3,53	10,33	13,75
18	0,30	0,81	5,78	2,79	0,11	0,36	4,29	10,15	14,08
19	0,41	0,87	28,86	11,56	0,36	0,22	3,81	42,28	45,87
20	0,21	1,15	7,60	3,13	0,01	0,10	2,88	12,20	14,98
21	0,26	1,18	37,31	15,53	0,03	0,12	2,23	54,43	56,54

Ainda na tabela 4 são descritos os resultados da CTC efetiva e CTC pH 7,0 das 21 amostras de solos utilizadas no experimento. Houve uma grande amplitude de variação dos valores da CTC nas amostras de solo, tanto para a efetiva como para a pH 7,0, o que é necessário que ocorra em estudos como este. Os valores da CTC efetiva

variaram de 1,27 a 54,43 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$, enquanto que os da CTC pH7,0 variaram de 2,93 a 56,54 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$. Em ambos a CTC foi menor no solo 5 e maior no solo 21. Resultados semelhante foram encontrados por Reis (2008), que notou um intervalo de 3,01 a 42,07 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ de CTC a pH 7,0 em 57 amostras de solos de várzea do Rio Grande do Sul.

Os menores valores de CTC foram observados nas amostras de Planossolos enquanto que os maiores nas de Gleissolos. Geralmente os Planossolos apresentam textura arenosa e baixos teores de matéria orgânica, enquanto os Gleissolos possuem textura média a argilosa com elevado teor de matéria orgânica, que os conferem CTC alta (STRECK et al., 2008).

Na Tabela 5 são apresentados os valores dos cátions trocáveis e da CTC efetiva das 21 amostras de solos submetidas a 50 dias de alagamento. Nota-se que o teor de alumínio trocável não foi determinado, visto que o pH dos solos depois do alagamento foi em média de 6,7 (Tabela 2), a esse pH o alumínio encontra-se em formas precipitadas. Quando o solo atinge valores de pH entre 5,5 e 6,0 o alumínio trocável é totalmente neutralizado (TEDESCO & BISSANI, 2004).

O alagamento do solo não proporcionou efeitos pronunciados nos teores trocáveis de potássio, que apresentou pequenas variações tanto para cima quanto para baixo nas amostras, porém a média de todos os solos após o alagamento continuou sendo a mesma a antes do alagamento, de 0,23 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (Tabela 5 e Tabela 4). Esse resultado é coerente, pois o potássio não é diretamente envolvido nas reações de oxirredução, e como não ocorreram grandes mudanças nas concentrações na solução do solo (Tabela 3), o potássio trocável não foi afetado.

Os teores de sódio trocável tiveram comportamento semelhante ao potássio, apresentando pequenas variações tanto para cima quanto para baixo nas amostras, e em média passaram de 0,45 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ antes (Tabela 4) para 0,41 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ depois do alagamento (Tabela 5), não sendo tão afetado pela redução do solo.

Os teores de cálcio e magnésio diminuíram na fase trocável com a redução do solo pelo alagamento, como esses cátions não foram determinados considerou-se a quantidade total (fase trocável mais solução do solo) igual antes e depois do alagamento, como as concentrações desses elementos aumentaram na solução do solo com o alagamento (Tabela 3), ocorreu deslocamento desses elementos para a solução do solo, diminuindo os valores na fase trocável (Tabela 5).

Tabela 5. Teores de cátions trocáveis e CTC efetiva de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, após 50 dias de alagamento, em laboratório.

Amostras	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	CTC _{ef}
----- cmol _c dm ⁻³ -----							
1	0,26	0,09	1,57	0,64	0,81	0,88	4,25
2	0,14	0,03	0,65	0,10	1,00	0,05	1,97
3	0,23	0,07	1,50	0,49	1,33	0,36	3,98
4	0,13	0,11	1,16	0,48	0,53	0,18	2,59
5	0,13	0,02	0,46	0,26	0,43	0,04	1,34
6	0,11	0,08	1,43	0,43	1,00	0,49	3,54
7	0,12	0,20	5,78	1,79	0,04	3,46	11,39
8	0,15	0,14	4,10	0,95	1,58	1,63	8,55
9	0,53	0,89	19,14	11,36	3,76	0,20	35,88
10	0,33	0,67	19,46	5,45	2,49	1,12	29,52
11	0,14	0,67	11,91	6,84	2,19	0,19	21,94
12	0,19	0,35	7,02	2,52	2,02	1,54	13,64
13	0,17	0,38	9,21	3,48	1,46	1,57	16,27
14	0,48	0,43	15,30	5,15	0,65	1,36	23,37
15	0,21	0,00	5,26	1,93	0,86	2,35	10,61
16	0,13	0,50	13,23	4,47	1,06	2,44	21,83
17	0,18	0,30	6,87	2,52	0,10	2,39	12,36
18	0,29	0,74	5,51	2,63	1,98	0,39	11,54
19	0,41	0,91	28,48	11,39	0,70	2,52	44,41
20	0,20	1,00	7,15	2,89	0,54	0,20	11,98
21	0,25	1,10	36,23	14,98	0,52	1,17	54,25

Os teores de manganês na fase trocável aumentaram em todas as amostras com a redução do solo. Em média passaram de 0,11 cmol_c dm⁻³ antes do alagamento (Tabela 4) para 1,17 cmol_c dm⁻³ depois de 50 dias de alagamento (Tabela 5). O teor de Mn²⁺ trocável é baixo na maioria dos solos (TEDESCO et al., 1995), mas como o alagamento promove o aumento da concentração desse cátion na solução do solo, devido à redução do Mn dos óxidos mangânicos a manganosos (SOUSA et al., 2009), começa a ocorrer a adsorção de Mn²⁺ da solução do solo para a fase trocável, aumentando consideravelmente suas quantidades.

O teor de ferro trocável após o alagamento apresentou ampla variação nas amostras, variando de 0,04 a 3,76 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (Tabela 5). No solo em condição aeróbia o ferro não participa significativamente do complexo de troca, pela baixa solubilidade e pequena quantidade na forma livre, mas com a redução do solo o ferro passa da valência 3+ para 2+, aumentando sua solubilidade e sua quantidade.

A CTC efetiva dos solos depois do alagamento é determinada pela soma dos teores trocáveis de K, Na, Ca, Mg, Fe e Mn. Os valores encontrados tiveram uma ampla variação, desde 1,34 até 54,25 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (Tabela 5). Em média a CTC ficou em 16,44 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$, valor esse que ficou abaixo do esperado, já que em média a CTC efetiva das amostras em condições de sequeiro foi de 15,11 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ e a média da CTC a pH 7,0 foi 18,85 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (Tabela 4), com diferença de 3,74 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$. Como o pH do solo ficou com valor médio de 6,71 após o período de alagamento (Tabela 2), sendo 1,82 maior que antes do alagamento e próximo ao pH 7,0, aguardava-se uma CTC efetiva após alagamento maior, mais próxima da CTC pH 7,0.

Considerando que após o alagamento não existam concentrações significativas de Al^{3+} trocável devido ao aumento do pH e que as concentrações de K, Na, Ca e Mg trocáveis não se alteram significativamente, acredita-se que não existam erros nas determinações desses cátions. Assim, espera-se que as diferenças possam estar relacionadas na determinação do Mn e Fe, que são os cátions que aumentam muito com a redução do solo. Possivelmente, a diferença entre os valores medidos e estimadas da CTC estejam nesses cátions, ou seja, eles devem estar sendo subestimados, considerando, que na forma reduzida esses elementos não são estáveis, pois no contato com o oxigênio oxidam facilmente. Segundo Vahl (1991) o ferro trocável é raramente determinado em solos. Como os solos geralmente apresentam maiores quantidades de Fe que Mn e por esse Fe ser muito mais instável que o Mn a maior parte da diferença deve estar na determinação deste cátion.

Desse modo, não foi possível a realização da comprovação do teste da hipótese do estudo a partir da via experimental. Logo, se buscou tentar corrigir essa possível subestimação do ferro e conseqüente da CTC efetiva com o uso da estimação da CTC efetiva após o alagamento, a partir da CTC efetiva e CTC pH 7,0 determinadas em solo seco, e da variação de pH antes e depois do alagamento, conforme as equações 1 e 2.

Na Tabela 6 são apresentados os valores da CTC efetiva estimada após o alagamento, apresentando média de 18,41 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$, superior 1,97 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ a CTC efetiva determinada após alagamento. Esses valores ficaram mais próximos da CTC

determinada a pH 7,0, que foi de 18,85 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ (Tabela 4), o que é esperado já que o pH da solução após alagamento foi em média de 6,7, próximo aos 7,0.

Tabela 6. CTC efetiva estimada e teor de ferro estimado de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, após 50 dias de alagamento, em laboratório.

Amostras	CTC _{ef. estimada}	Fe ²⁺ _{estimado}
	----- $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ -----	
1	7,12	3,68
2	3,03	2,06
3	5,61	2,96
4	4,96	2,90
5	1,93	1,02
6	4,75	2,21
7	14,49	3,14
8	10,76	3,79
9	39,26	7,14
10	33,34	6,31
11	25,14	5,39
12	14,21	2,59
13	16,96	2,15
14	26,36	3,64
15	12,57	2,82
16	22,46	1,69
17	13,52	1,26
18	14,01	4,45
19	44,70	0,99
20	14,91	3,47
21	56,57	2,84

Ainda na Tabela 6 são apresentados os valores do ferro trocável estimado após alagamento. Os valores foram superiores aos determinados (Tabela 5), indicando certa correção, visto que os valores determinados apresentavam possível subestimação pelo método de determinação.

Como Saeki et al. (2004) verificaram que os cátions Fe²⁺, Mn²⁺ e Ca²⁺ possuem coeficientes de seletividade semelhantes, ou seja, não há preferência de adsorção na fase sólida entre esses cátions, pressupõe-se que a fração molar entre esses cátions divalentes na solução do solo seja proporcional a porcentagem que eles ocupam na fase trocável. Logo, se compararmos as frações molares desses entre a solução do solo e a fração na fase trocável, os valores devem ser bem semelhantes.

Na Tabela 7, são apresentadas as frações molares dos cátions na solução do solo e na fase trocável. Comparando as frações na solução do solo com as frações na CTC determinada após o alagamento, têm-se frações bem semelhantes para o manganês e magnésio, porém o cálcio e o ferro apresentam discrepância entre as frações (Tabela 7). Tomando como base os dois métodos de determinação de ferro (solução do solo e complexo de troca) possivelmente em ambos os casos ocorra subestimação dos teores. No entanto, é provável que essa subestimação seja bem menor na determinação da solução, tendo em vista todo cuidado que é tomado no momento da coleta para evitar o contato da amostra com o oxigênio do ar, cabe mencionar ainda, que a quantidade na solução é bem menor que na fase trocável. Com essa avaliação, evidencia-se que a grande parte do erro esteja mesmo no ferro trocável após alagamento, visto que o manganês teve sua fração na solução bem semelhante à fração molar no complexo de troca.

Tabela 7. Frações molares de cátions na solução do solo, na fase trocável e estimando-se a CTC, na média de 21 amostras de solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul, depois de um período de 50 dias de alagamento.

Cátions	Frações relativas		
	Solução do solo	CTC efetiva	CTC efetiva estimada
K	0,02A	0,03A	0,02A
Na	0,15A	0,03B	0,02B
Ca	0,34C	0,51A	0,43B
Mg	0,17A	0,20A	0,17A
Fe	0,24A	0,14B	0,28A
Mn	0,08A	0,10A	0,08A

*Médias seguidas de letras maiúsculas distintas nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Duncan a 5 % de probabilidade de erro.

Agora comparando as frações molares na solução com as frações estimando-se a CTC efetiva e o ferro trocável (Tabela 7), nota-se uma melhora dos resultados, onde que a proporção de Mg, Fe e Mn são iguais na solução do solo com a fase trocável, confirmando a correção das quantidades de ferro subestimadas pela determinação.

3.4. Conclusões

A realização da estimativa da CTC efetiva e do Fe^{2+} trocável após o alagamento se mostrou eficiente.

A estimativa da CTC efetiva após alagamento pelo gradiente de aumento do pH antes e após o alagamento gerou valores mais próximos a CTC pH 7,0, corrigindo a possível subdeterminação da CTC efetiva durante o alagamento.

A quantidade de ferro trocável estimada foi superior ao ferro trocável determinado, corrigindo a possível subestimação dessas quantidades determinadas durante o alagamento.

4. CAPÍTULO 2. Estimativa da acumulação de Fe^{2+} trocável durante o alagamento a partir da análise química de amostras de solos secos

4.1. Introdução

A toxidez por ferro é um dos principais problemas nutricionais do arroz irrigado, sendo responsável por perdas significativas de produtividade. Em casos graves pode causar morte da planta e reduzir de 12-100% a produção de arroz, dependendo da intensidade da toxidez e a tolerância da cultivar de arroz (SAHRAWAT, 2004). Diversos estudos buscando a minimização dos efeitos tóxicos do ferro vêm sendo desenvolvidos e, dentre eles, destaca-se a possibilidade de previsão da ocorrência da toxidez por um método analítico. Porém há a dificuldade em avaliar o solo com a antecedência necessária, ainda em condições de sequeiro, de forma que se possam minimizar os efeitos da acumulação de Fe^{2+} durante o alagamento.

A previsão destas alterações durante o alagamento pode ser feita de dois modos: pela quantificação dos teores de Fe e dos outros cátions de interesse no solo em amostras incubadas em condições anaeróbicas no laboratório durante um determinado período; ou pela estimativa dos teores de Fe e dos outros cátions de interesse através de características do solo que estejam relacionadas às transformações químicas durante o alagamento, determinadas em amostras em condições de sequeiro. Ambos os modos são viáveis, mas o segundo é mais promissor do ponto de vista da agilidade dos procedimentos envolvidos no laboratório. No entanto, exige uma calibração mais aprimorada do processo da redução e suas consequências no equilíbrio catiônico do solo (VAHL, 1991; MADRUGA, 1999).

O que os técnicos e produtores veem utilizando é o histórico de uso da lavoura e, a partir do ano de 2004 foi lançado uma proposta no “Manual de Adubação e de Calagem para os Estados do RS e SC” onde foi estabelecido o teor de ferro no solo a partir de $5,0 \text{ g dm}^{-3}$ (ferro extraído com oxalato de amônio a pH 3,0) como relacionado com a ocorrência de toxidez por ferro (CQFS-RS/SC, 2004). No ano seguinte a Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado, por meio do seu boletim de recomendações “Arroz Irrigado: Recomendações Técnicas da Pesquisa para o Sul do Brasil” lançou também um sistema para diagnóstico da ocorrência de toxidez por ferro na lavoura, baseada no teor de ferro extraído por oxalato de amônio pH 6,0 para estimar o ferro trocável que será acumulado após o alagamento (SOSBAI, 2012). Porém, o uso apenas do ferro extraído para estimar a quantidade acumulada após o alagamento pode

ocasionar estimativas errôneas, já que o teor de ferro extraído nos indica quanto do elemento tem possibilidade de ser reduzido, existindo outras variáveis que irão interferir na definição da quantidade que será reduzida, por exemplo, o teor de carbono orgânico, que ao ser oxidado é quem fornece os elétrons para a redução, os teores de nitrato e óxidos mangânicos, que possuem maior afinidade por esses elétrons, sendo reduzidos anteriormente ao ferro, os valores de pH do solo, que podem influenciar a suscetibilidade dos óxidos a redução, etc. Um modelo levando em consideração essas variáveis pode estimar com maior exatidão a acumulação de ferro durante o alagamento, e conseqüentemente, o risco de ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado no local.

A fonte de energia para os microrganismos no solo é o carbono orgânico da matéria orgânica do solo. Em solos de sequeiro os microrganismos aeróbios utilizam o oxigênio como receptor final de elétrons. Porém, como o alagamento do solo afeta a troca de gases entre o solo e a atmosfera, o suprimento de oxigênio em solo alagado torna-se extremamente lento e muito aquém da demanda microbiológica (VAHL & SOUSA, 2004), os microrganismos aeróbios tornam-se inativos, passando a predominar a população de microrganismos anaeróbios facultativos e obrigatórios, utilizando compostos oxidados do solo e produtos da dissimilação da matéria orgânica como receptores finais de elétrons (PONNAMPERUMA, 1972).

Os compostos oxidados que são reduzidos pelos microrganismos anaeróbios pela ordem são: nitrato, óxidos mangânicos, óxidos férricos, sulfeto, carbonatos e outros elementos oxidados do solo. As reações de redução destes compostos ocorrem em uma seqüência predita termodinamicamente em função de suas afinidades relativas por elétrons (PONNAMPERUMA, 1972). O nitrato tem maior afinidade por elétrons, sendo então reduzido antes dos demais, o Mn^{4+} na forma de óxidos mangânicos só passara a ser reduzido depois que uma parcela significativa do nitrato for reduzida e, como possuem maior afinidade por elétrons que o Fe^{3+} na forma de óxidos férricos, serão reduzidos antes desses, e assim sucessivamente (SOUSA, et al., 2009). Pela grande quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro que podem sofrer redução e pela alta reatividade do ferro com outros compostos do solo, a redução do ferro é a mais importante alteração química que ocorre na condição de alagamento (PONNAMPERUMA, 1985).

O pH do solo influencia a dinâmica do ferro da seguinte maneira: em solos com pH mais ácido o ferro apresenta-se mais solúvel, com o aumento do pH o ferro vai

diminuindo sua solubilidade, ocorrendo sua precipitação como hidróxido. Logo, o pH inicial do solo pode influenciar a dinâmica de redução do ferro, visto que a pH mais baixo do solo pode propiciar a ocorrência de formas mais amorfas de ferro, podendo haver uma maior quantidade de ferro suscetível de ser reduzido com o alagamento do solo ou ainda estar mais solúvel, facilitando a redução.

O carbono orgânico, o pH do solo e o nitrato são determinados por métodos tradicionais e bem definidos. Os óxidos de ferro preferencialmente reduzidos são os de baixa cristalinidade, que são quantificados pela extração por oxalato de amônio 0,2M pH 3,0 (SCHWERTMANN, 1988). Porém, segundo Vahl et al. (1999), essa extração possui pouca relação com a quantidade de ferro que será reduzido com o alagamento, mas, quando o pH da solução extratora é aumentado para 6,0, a relação com o ferro acumulado é melhorada. Pressupõe-se que os óxidos de manganês mais suscetíveis à redução também possam ser quantificados pelo mesmo extrator usado para o ferro, visto o comportamento semelhante desses cátions.

Desse modo, a hipótese do trabalho está na possibilidade de estabelecimento de um modelo de quantificação do Fe^{2+} trocável durante o alagamento, através de relações quantitativas entre as variáveis (ferro oxalato de amônio 0,2M pH 3,0 ou 6,0, manganês oxalato de amônio 0,2M pH 3,0 ou 6,0, carbono orgânico, pH inicial e nitrato) obtidas de amostras em condição de sequeiro com o ferro trocável que é acumulado durante o alagamento do solo.

Assim, objetiva-se estabelecer um modelo de quantificação do Fe^{2+} trocável durante o alagamento através de variáveis determinadas em amostras coletadas antes do alagamento.

4.2. Material e Métodos

Foram coletadas 21 amostras superficiais (0-20 cm) de solos da lavoura orizícola, distribuídas nas regiões do Rio Grande do Sul. A maioria dos solos estão localizados em várzeas, mas algumas em relevo suave ondulado, como ocorre com uma parte significativa dos solos cultivados com arroz na Fronteira Oeste do Estado. A proporção de amostragem foi realizada tentando reproduzir o que acontece na prática, coletando-se em maiores números os solos mais cultivados com arroz. Na Tabela 1 estão descritos as amostras de solos, juntamente com os municípios coletados e a respectiva classificação brasileira de solos (EMBRAPA, 2006).

Após a coleta, subamostras de cada amostra dos solos foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e guardadas para determinação dos teores de ferro e manganês extraído com oxalato de amônio 0,2M pH 3,0 (Fe_o pH 3,0 e Mn_o pH 3,0) e ferro e manganês extraído com oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 (Fe_o pH 6,0 e Mn_o pH 6,0), C orgânico e NO₃⁻.

Tabela 1. Amostras de 21 solos da lavoura orizícola do Rio Grande do Sul utilizados no experimento e seus respectivos municípios coletados e classificação brasileira correspondente.

Amostras	Municípios	Classificação Brasileira (EMBRAPA, 2006)
1	Cachoeira do Sul	Planossolo Háptico Eutrófico arênico
2	Dom Pedrito	Planossolo Háptico Eutrófico arênico
3	Camaquã	Planossolo Háptico Eutrófico solódico
4	Pelotas	Planossolo Háptico Eutrófico solódico
5	Palmares do Sul	Planossolo Háptico Eutrófico espessarênico
6	Itaqui	Plintossolo Argilúvico Eutrófico petroplíntico
7	Itaqui	Plintossolo Argilúvico Alumínico abruptico
8	Itaqui	Plintossolo Argilúvico Alumínico abruptico
9	Alegrete	Chernossolo Ebânico Carbonático vertissólico
10	Uruguaiana	Chernossolo Ebânico Carbonático vertissólico
11	Uruguaiana	Chernossolo Ebânico Carbonático vertissólico
12	Quaraí	Neossolo Litólico Eutrófico típico
13	Uruguaiana	Neossolo Litólico Eutrófico típico
14	Uruguaiana	Vertissolo Ebânico Órtico chernossólico
15	Itaqui	Vertissolo Ebânico Órtico chernossólico
16	Aceguá	Gleissolo Háptico Tb Eutrófico típico
17	São Borja	Gleissolo Háptico Tb Eutrófico típico
18	Palmares do Sul	Gleissolo Melânico Tb Eutrófico típico
19	Osório	Gleissolo Háptico Tb Distrófico típico
20	Osório	Gleissolo Melânico Distrófico típico
21	Santo Antônio das Missões	Gleissolo Melânico Ta Eutrófico típico

As frações de óxidos de ferro e de manganês de baixa cristalinidade foram extraídos com oxalato de amônio 0,2M sob duas condições de pH (3,0 e 6,0) segundo método clássico desenvolvido por Schwertmann (1988) e método descrito em Vahl et al. (1999) que modificou o pH do extrator para 6,0. Usou-se 0,15g de amostra de solo moído em gral para 30 mL do extrator (relação extrator/solo de 1:200), para os dois pHs do oxalato de amônio 0,2M.

Os teores de C orgânico foram determinados pelo método de Walkley-black e os teores de N-NO_3^- foram extraídos com $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, conforme método descrito em Tedesco et al. (1995).

O pH inicial do solo foi considerado o pH da solução do solo determinado ao primeiro dia de alagamento em amostras coletadas com seringa, conforme descrito anteriormente no capítulo I. Os teores de Fe^{2+} trocáveis após o alagamento foram considerados os teores trocáveis estimados obtidos no capítulo I.

O comportamento dos dados e a tendência do relacionamento entre o Fe^{2+} trocável e cada uma das variáveis explicativas foram avaliados por meio de estatísticas descritivas, gráficos Quantil-Quantil e gráficos de dispersão. No primeiro momento, ajustaram-se dois modelos para estimação Fe^{2+} trocável. O primeiro (Modelo_Completo_1) baseou-se na estimação a partir do $\text{Fe}_0 \text{ pH3}$ e $\text{Mn}_0 \text{ pH3}$ com inclusão das variáveis C orgânico, pH inicial e N-NO_3^- para a melhoria da qualidade do ajuste. No segundo (Modelo_Completo_2), o Fe^{2+} trocável foi estimado com base no $\text{Fe}_0 \text{ pH6}$ e $\text{Mn}_0 \text{ pH6}$, havendo também inclusão das variáveis utilizadas para melhoria do ajuste no primeiro modelo. Os modelos foram gerados por regressão linear múltipla, com ajuste dos coeficientes pelo método de mínimos quadrados. A existência de colinearidade entre as variáveis independentes foi avaliada pela matriz de correlação de Pearson. Para execução dos procedimentos seguintes, foram utilizadas apenas as variáveis cuja nulidade foi descartada pelo teste “t”.

Após a eliminação de variáveis com contribuição não significativa, foram ajustados modelos baseados em diferentes combinações das variáveis independentes. As variáveis de entrada do modelo final foram selecionadas com base no Critério de Informação de Akaike (AIC-Akaike Information Criterion) calculado para cada combinação. A identificação de *Outliers* (pontos discrepantes) para as variáveis independentes foi realizada através dos elementos da diagonal da matriz de projeção (H). A influência dos *Outliers* identificados sobre o ajuste do modelo foi avaliada pela estatística Dffit. Também foi avaliada a influência dos *Outliers* sobre os valores

ajustados dos parâmetros, através da estatística Dfbeta. Para o Fe^{2+} trocável os *Outliers* foram identificados pelo gráfico de resíduos padronizados. A multicolinearidade entre as variáveis independentes foi avaliada pelo fator de inflação da variância (VIF-variance inflation factor). A normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos foram avaliadas pelo gráfico Quantil-Quantil, e testes de Breusch-Pagan e Durbin-Watson, respectivamente.

A eficiência do modelo final foi determinada por validação cruzada pelo método k-fold, utilizando três subconjuntos. Todos os procedimentos de análise foram realizados com o auxílio do software estatístico R (R CORE TEAM, 2012). Os argumentos utilizados na rotina de execução das análises no programa estatístico encontram-se descritos no Apêndice 2.

4.3. Resultados e Discussão

Os teores determinados de Fe_0 pH3, Fe_0 pH6, Mn_0 pH3, Mn_0 pH6, C orgânico, N-NO_3^- e pH inicial, juntamente com as quantidades de Fe^{2+} trocáveis acumuladas encontram-se descritos no Apêndice 1. Na tabela 2 são apresentados os valores das estatísticas descritivas dessas variáveis utilizadas no estudo.

Os valores das médias e medianas apresentaram-se próximos para as variáveis Fe^{2+} trocável, Fe_0 pH3, C orgânico, pH inicial e N-NO_3^- , evidenciando a resistência da medida de tendência central da distribuição adotada. A comparação entre os valores máximos observados e os limites superiores determinados pela distribuição Normal, revela a ocorrência de *Outliers* (valores discrepantes) para as variáveis Fe^{2+} trocável, Fe_0 pH6, C orgânico e pH inicial. A forma da distribuição, indicada pelas medidas de dispersão, assimetria e curtose, não apresenta desvios consideráveis em relação à distribuição Normal para as variáveis utilizadas no estudo, excetuando-se as variáveis Fe_0 pH6 e Mn_0 pH6. Para estas variáveis, os desvios são mais evidentes em função dos valores altos de Assimetria, para ambas, e de Curtose e Desvio Padrão para o Fe_0 pH6 e Mn_0 pH6, respectivamente.

Tabela 2. Estatísticas descritivas (Média, Mediana, Desvio Padrão, Curtose, Assimetria, Valores Máximo e Mínimo, 1° e 3° Quartis e Limites Inferior e Superior da distribuição) das variáveis utilizadas no estudo.

Estatística	Fe ²⁺	Fe _O	Mn _O	Fe _O	Mn _O	C org	pH ini	N-NO ₃
	trocável	---- pH3 ----		---- pH6 ----				
	mmol _c kg ⁻¹	----- mmol kg ⁻¹ -----				-g kg ⁻¹ -		- mg kg ⁻¹ -
Média	32,2	64,7	23,0	11,5	4,2	19,7	4,9	24,0
Mediana	29,3	62,7	15,5	9,2	2,9	18,2	4,8	20,0
Desvio Padrão	16,4	38,3	21,2	8,2	4,4	10,4	0,5	16,7
Curtose	0,01	-0,54	-0,53	1,29	-0,36	0,25	-0,19	-0,60
Assimetria	0,81	0,58	0,72	1,35	1,00	1,01	0,67	0,63
Mínimo	10,2	7,2	1,5	2,7	0,1	7,7	4,1	2,0
Máximo	72,1	150,5	75,8	35,5	14,2	46,8	6,2	63,0
1° Quartil	22,0	37,6	3,8	6,1	0,9	11,5	4,6	12,0
3° Quartil	37,6	84,2	40,8	13,9	7,3	24,5	5,2	35,0
Limite Infer.	-1,3	-32,3	-51,6	-5,6	-8,8	-8,0	3,7	-22,5
Limite Super.	60,9	154,1	96,3	25,6	16,9	44,0	6,0	69,5

Embora para as demais variáveis também ocorram valores altos para algumas das medidas que definem a forma da distribuição, estas não se configuram como indícios suficientes de determinação de possíveis desvios em relação à Normal. Além disso, apesar de as variáveis Fe_O pH6 e Mn_O pH6 apresentarem evidências de desvios em relação à normal, a observação dos gráficos Quantil-Quantil (Figura 1) revela que estes não são suficientes para determinar a necessidade de adoção de outra distribuição. Desta forma, foi possível a utilização de todas as observações e variáveis para os procedimentos estatísticos posteriores, sem que houvesse comprometimento da acurácia das informações produzidas.

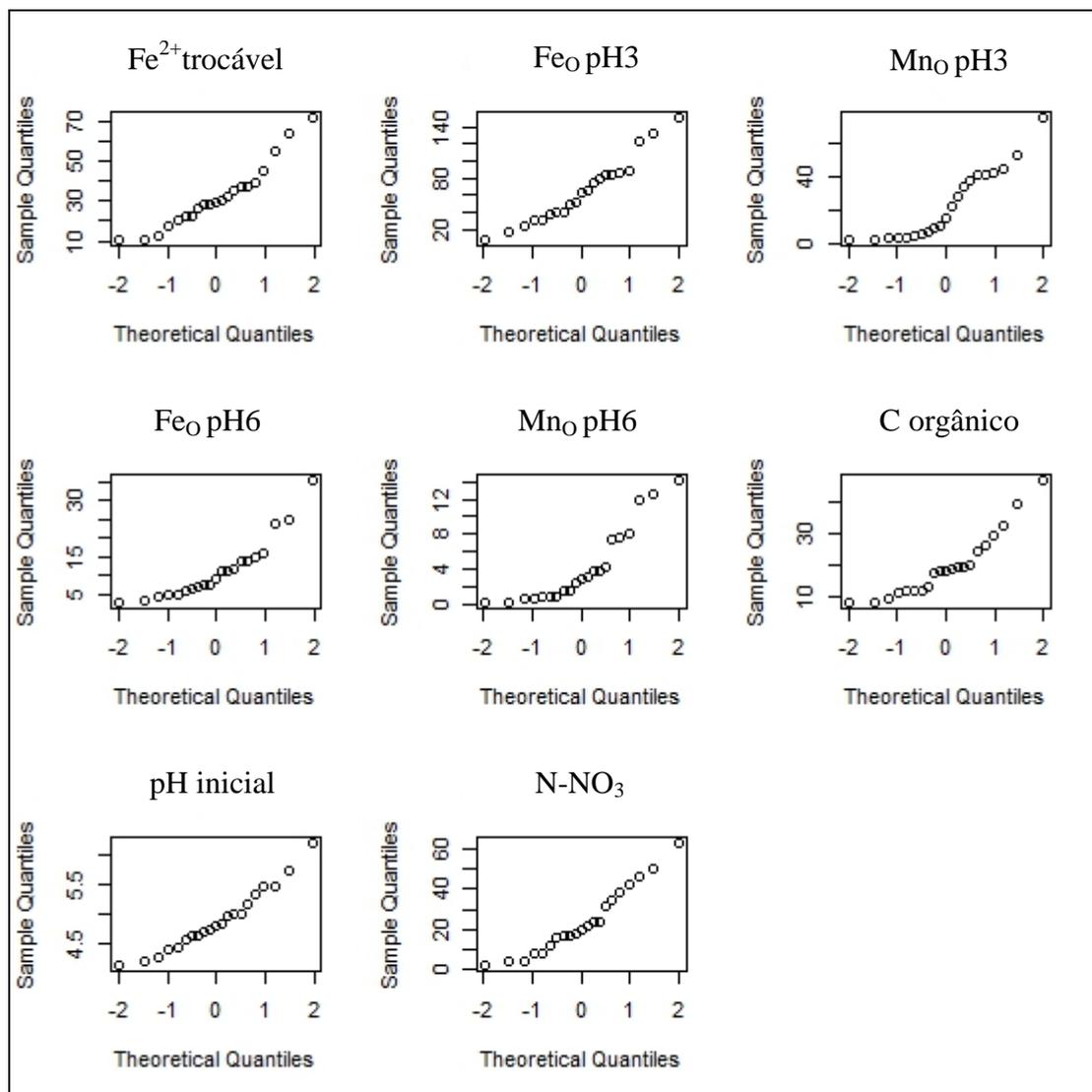


Figura 1. Gráficos Quantil-Quantil para as variáveis Fe^{2+} trocável, FeO pH3, MnO pH3, FeO pH6, MnO pH6, C orgânico, pH inicial e N-NO_3^- .

Na figura 2 são apresentados os gráficos de dispersão da variável dependente Fe^{2+} trocável com cada uma das variáveis independentes.

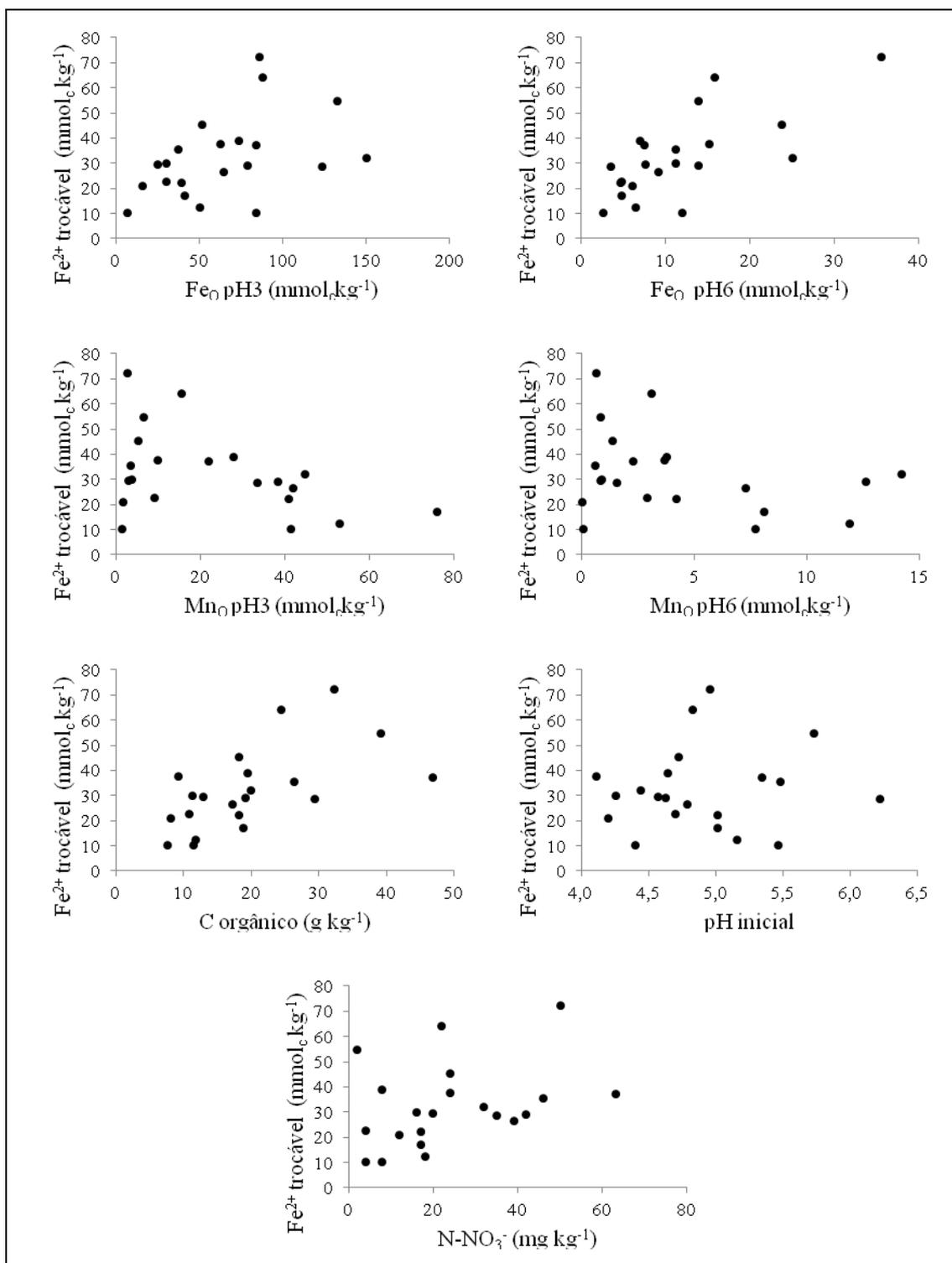


Figura 2. Gráficos de dispersão da variável dependente Fe^{2+} trocável com as variáveis independentes Fe_0 pH3, Fe_0 pH6, Mn_0 pH3, Mn_0 pH6, C orgânico, pH inicial e N-NO_3^- .

Os gráficos de dispersão apresentam diferenças marcantes no relacionamento entre o Fe^{2+} trocável e as demais variáveis. Para pH inicial e N-NO_3^- , os gráficos revelam um grau muito fraco de relacionamento entre estas e o Fe^{2+} trocável. Esperava-

se uma relação maior dos valores de pH inicial com o Fe^{2+} trocável, logo a ideia de que a pH mais baixo do solo pode haver maior quantidade de ferro capaz de ser reduzido parece não ter grande importância na acumulação de Fe^{2+} . O fraco relacionamento entre os teores de N-NO_3^- e o Fe^{2+} trocável pode ser ocasionado devido a eles serem baixos na maioria dos solos quando comparados com as quantidades de ferro extraídos (MADRUGA, 1999), sendo rapidamente reduzidos, não apresentando grande efeito na acumulação de Fe^{2+} trocável.

Para Fe_0 pH3, Fe_0 pH6 e C orgânico, observa-se uma tendência linear positiva moderada no relacionamento com a variável dependente, sendo esta relativamente mais explícita para o Fe_0 pH6 (Figura 2). De forma semelhante, observa-se uma tendência linear moderada, porém negativa, para o relacionamento com as variáveis Mn_0 pH3 e Mn_0 pH6. Estas observações evidenciam a potencialidade de ganho na qualidade do ajuste pela utilização da variável Fe_0 pH6 na estimação do Fe^{2+} trocável, e a possibilidade de melhoria da qualidade da estimativa a partir da inclusão de outras variáveis no modelo de regressão. No processo de redução do solo, os elétrons liberados pela oxidação do C orgânico são disputados pelo NO_3^- , Mn^{4+} e Fe^{3+} (SOUSA et al., 2009), logo as relações estão de acordo com a teoria, visto que o aumento de C orgânico no solo irá beneficiar a redução do solo reduzindo uma quantidade maior desses compostos oxidados, podendo resultar em maior acumulação de Fe^{2+} trocável. A maior extração de Fe das amostras também ocasionará maior acumulação de Fe^{2+} depois do alagamento. No entanto como Mn^{4+} tem maior afinidade por elétrons que Fe^{3+} , suas quantidades irão limitar a acumulação de Fe^{2+} , evidenciando a relação negativa dessas variáveis.

Na tabela 3 são apresentados os resultados das análises de variância das regressões dos modelos completos ajustados (Modelo_Completo_1 e Modelo_Completo_2).

Ambos os valores das probabilidades associadas à estatística F foram significativos, indicando que pelo menos um dos parâmetros utilizados é um bom preditor dos valores de Fe^{2+} trocável para os dois modelos. Abaixo (Tabela 4) são apresentados os valores estimados dos parâmetros e os testes t para a hipótese de nulidade das estimativas.

Tabela 3. Resumo da análise da variância para o ajuste de Regressão Múltipla aos dados de Fe^{2+} trocável.

Fator de Variação	GL	QM	F	p F
Modelo_Completo_1				
Modelo	5	715,9	5,98	0,0031
Erro	15	119,7		
Total	20			
Modelo_Completo_2				
Modelo	5	878,4	13,4	<0,0001
Erro	15	65,8		
Total	20			

Tabela 4. Valores estimados dos parâmetros dos modelos e teste t de Student para as estimativas.

Parâmetro	Estimativa	Erro Padrão	t	p t
Modelo_Completo_1				
Intercepto	66,62	27,94	2,39	0,0307*
Fe_0 pH3	0,15	0,09	1,76	0,0989
Mn_0 pH3	-0,32	0,13	-2,39	0,0304*
C orgânico	0,98	0,45	2,16	0,0476*
pH inicial	-11,43	6,62	-1,73	0,1046
N-NO_3^-	-0,01	0,19	-0,07	0,9489
Modelo_Completo_2				
Intercepto	40,82	21,87	1,87	0,0817
Fe_0 pH6	1,20	0,26	4,65	0,0003**
Mn_0 pH6	-1,02	0,44	-2,31	0,0355*
C orgânico	1,01	0,31	3,29	0,0049**
pH inicial	-6,94	4,93	-1,41	0,1792
N-NO_3^-	-0,17	0,14	-1,16	0,2625

*significativo a 0.05. **significativo a 0.01

Para o Modelo_Completo_1 os resultados dos teste revelam que a variável independente Fe_0 pH3 não apresenta contribuição significativa para a predição do Fe^{2+} trocável. Neste modelo, os preditores significativamente relevantes são Mn_0 pH3 e C

orgânico. Observa-se, também, que o intercepto da reta ajustada não coincide com a origem do plano cartesiano, dado a significância da estatística t para este parâmetro. No Modelo_Completo_2 observaram-se efeitos significativos para os parâmetros Fe_O pH6, Mn_O pH6 e C orgânico. Diferentemente do modelo anterior, pode-se considerar que a origem da reta ajustada neste modelo coincide com a origem do plano cartesiano, uma vez que a hipótese nula não foi descartada para o intercepto. Os resultados estão de acordo com o encontrado por Vahl et al. (1999), onde o Fe_O pH3 apresentou coeficiente de determinação para predição de Fe²⁺ trocável bem inferior a variável Fe_O pH6. O extrator oxalato de amônio 0,2M a pH 3,0 extraí quantidades maiores de ferro do que a pH 6,0 (VAHL et al., 1999; GONÇALVES et al., 2011). Segundo Vahl et al. (1999) nem todo Fe_O pH3 chega a ser reduzido durante o alagamento, mas apenas uma fração deste, e que o ferro potencialmente capaz de ser reduzido é melhor representado pelo Fe_O pH6. A explicação mais provável a este fato pode estar na maior agressividade do extrator ácido (pH 3,0) na dissolução do ferro. Ou ainda, no próprio pH do solo, já que o extrator a pH 6,0 encontra-se próximo ao pH do solo após o alagamento, evidenciando a melhor relação do que é extraído com as quantidades de ferro que são reduzidas.

A tabela 5 mostra a triangular inferior da matriz de correlação de Pearson para as variáveis utilizadas no estudo.

Tabela 5. Triangular inferior da matriz de correlação de Pearson para as variáveis utilizadas no estudo.

	Fe _O pH3	Mn _O pH3	Fe _O pH6	Mn _O pH6	C orgânico	pH inicial	N-NO ₃ ⁻
Fe _O pH3	1,00						
Mn _O pH3	0,26	1,00					
Fe _O pH6	0,45	-0,22	1,00				
Mn _O pH6	0,35	0,79	0,09	1,00			
C orgânico	0,60	-0,02	0,26	-0,17	1,00		
pH inicial	0,47	0,25	-0,13	-0,06	0,64	1,00	
N-NO ₃ ⁻	0,28	0,05	0,37	0,11	0,58	0,22	1,00

Os valores dos coeficientes de correlação de Pearson indicam a não ocorrência de colinearidade entre as variáveis utilizadas no estudo. Entretanto, observam-se valores variando em um intervalo de 0,55 à 0,65, evidenciando uma correlação moderada entre algumas variáveis. Considerando-se as variáveis de entrada do Modelo_Completo_1,

foram observadas correlações moderadas entre Fe_0 pH3 e C orgânico, e C orgânico e pH inicial, com coeficientes de 0,60 e 0,64, respectivamente. A correlação entre o Fe^{2+} trocável e o Fe_0 pH3 foi de 0,44 (dado não publicado), menor que aquela observada entre a primeira e o C orgânico ($r=0,60$, dado não publicado). Estes resultados podem justificar a não significância do coeficiente do Fe_0 pH3 no modelo de regressão múltipla (Tabela 4), embora exista uma tendência linear positiva entre a variável e o Fe^{2+} trocável (Figura 2). Para as variáveis do Modelo_Completo_2, todas as correlações foram fracas.

Embora houvesse parâmetros com influência significativa na predição do Fe^{2+} trocável (Tabela 4), optou-se pela não continuidade dos procedimentos de análise para o Modelo_Completo_1, em função dos resultados associados à variável Fe_0 pH3. Tais resultados descartaram a hipótese de utilização desta variável para obtenção de estimativas do Fe^{2+} trocável em um modelo de regressão múltipla.

Na tabela 6 estão descritos os modelos avaliados, bem como as probabilidades associadas às estatísticas F ($p | F |$), coeficiente de determinação múltiplo ($R^2_{\text{Múltiplo}}$) e os valores do critério de informação de Akaike (AIC) de cada uma das combinações avaliadas.

Tabela 6. Probabilidade da estatística F ($p | F |$), coeficiente de determinação múltiplo ($R^2_{\text{Múltiplo}}$) e critério de informação de Akaike (AIC), para os ajustes das diferentes combinações das variáveis independentes cuja nulidade foi rejeitada no ajuste do Modelo_Completo_2.

Modelo	$p F $	$R^2_{\text{Múltiplo}}$	AIC
Fe^{2+} trocável = Fe_0 pH6	0.0004	0.50	167.6
Fe^{2+} trocável = Mn_0 pH6	0.1451	0.11	179.7
Fe^{2+} trocável = C orgânico	0.0043	0.36	172.8
Fe^{2+} trocável = Fe_0 pH6 + Mn_0 pH6	<0.0001	0.65	161.8
Fe^{2+} trocável = Fe_0 pH6 + C orgânico	<0.0001	0.68	160.0
Fe^{2+} trocável = Fe_0 pH6 + Mn_0 pH6 + C orgânico	<0.0001	0.78	154.1
Fe^{2+} trocável = Mn_0 pH6 + C orgânico	0.0085	0.41	172.9

Os valores de AIC observados mostram que o modelo de regressão composto pela combinação das variáveis Fe_0 pH6, Mn_0 pH6 e C orgânico foi o que apresentou a melhor qualidade do ajuste (Tabela 6). Além disso, os valores de $R^2_{\text{Múltiplo}}$ revelam, também, a maior capacidade do modelo em produzir estimativas acuradas do Fe^{2+} trocável. Embora as variáveis Fe_0 pH6 e C orgânico sejam individualmente capazes de

estimar o Fe^{2+} trocável, estimativas obtidas pela combinação linear destas apresentam-se mais acuradas, como pode ser observado pelos valores de AIC e $R^2_{\text{Múltiplo}}$. O $\text{Mn}_0 \text{ pH6}$ apresenta-se individualmente incapaz de produzir estimativas acuradas do Fe^{2+} trocável, como pode ser verificado pelo valor $p|F|$ do modelo linear simples da variável. Todavia, o decréscimo dos valores de AIC nos modelos de regressão múltipla evidencia que a inclusão do parâmetro proporciona ganhos consideráveis na qualidade das estimativas produzidas. Segundo Sousa et al. (2009), o Fe^{3+} só passa a ser reduzido após parte significativa do Mn^{4+} ser reduzido, o que explica o ganho proporcionado pela inclusão da variável independente $\text{Mn}_0 \text{ pH6}$ no modelo. Esses resultados corroboram com a ideia inicial que o uso de variáveis adicionais ao $\text{Fe}_0 \text{ pH6}$ aumenta a exatidão da predição de Fe^{2+} trocável após o alagamento. Consequentemente, a adição das variáveis $\text{Mn}_0 \text{ pH6}$ e C orgânico ao $\text{Fe}_0 \text{ pH6}$ poderá melhorar o diagnóstico da previsão de ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado comparado ao método descrito em SOSBAI (2012) que é baseado apenas na variável $\text{Fe}_0 \text{ pH6}$.

Na tabela 7 são apresentados os valores dos elementos da diagonal da matriz de projeção e as estatísticas Dfbeta e Dffit. Os resultados evidenciam a necessidade de uma avaliação mais criteriosa das observações 7, 9, 12 e 20. Considerando apenas o subespaço das variáveis independentes, verifica-se que as observações 7, 12 e 20 apresentam valores de projeção acima do nível crítico, determinado por $2 \cdot h_{\text{médio}}$, sendo $h_{\text{médio}}$ a média dos valores da diagonal da matriz de projeção H ($h_{\text{médio}}=0,19$). Observando-se os valores de Dfbeta, cujo nível crítico é dado por $\frac{2}{\sqrt{n}}$, sendo n o número de observações, percebe-se que a observação 7 apresenta influência apenas sobre o coeficiente da variável $\text{Mn}_0 \text{ pH6}$. Para a observação 12, não é verificada influência apenas sobre o coeficiente deste parâmetro, afetando, porém, o coeficiente de todos os demais, com maior expressão sobre o C orgânico. Considerando o subespaço das estimativas, com nível crítico da estatística Dffit dada por $2 \cdot \sqrt{h_{\text{médio}}}$, verifica-se a influência das observações 9 e 12, com relevância um pouco mais elevada para a última. Apesar de apresentar valor de h acima do nível crítico, a observação 20 não demonstra influência acima dos níveis críticos para os subespaços dos coeficientes e das estimativas.

Embora as medidas de influência sugiram a exclusão das observações 7, 9, 12 e 20 (com destaque para a penúltima) do conjunto de dados utilizados para o ajuste, os valores das variáveis em cada uma destas estão de acordo com aqueles compreendidos

pela faixa de variação característica de suas respectivas classes de solo. Desta forma, optou-se pela manutenção de todas as observações para o ajuste do modelo de regressão múltipla final.

Tabela 7. Medidas de Influência do conjunto de observações utilizadas no estudo ($h_{\text{médio}}=0,19$).

Observação	Dfbeta				Dffit	h_i
	Intercepto	Fe _o pH6	Mn _o pH6	C orgânico		
1	0,196	0,152	-0,077	-0,237	0,317	0,134
2	-0,152	0,019	0,093	0,098	-0,158	0,178
3	-0,031	-0,007	0,023	0,024	-0,038	0,125
4	0,081	-0,012	-0,051	-0,042	0,090	0,110
5	-0,575	0,190	0,307	0,319	-0,587	0,202
6	0,100	-0,041	-0,027	-0,052	0,108	0,110
7	0,300	-0,342	-0,516*	-0,001	-0,706	0,415*
8	0,218	-0,206	-0,009	0,046	0,415	0,064
9	-0,010	0,379	-0,209	0,244	1,009*	0,070
10	0,020	-0,023	0,049	-0,001	0,085	0,079
11	-0,014	0,016	-0,002	-0,002	-0,025	0,083
12	0,524*	0,552*	-0,072	-1,267*	-1,371*	0,465*
13	-0,082	0,006	0,272	0,036	0,309	0,235
14	-0,010	0,036	-0,038	-0,012	-0,061	0,132
15	0,008	-0,019	0,049	-0,008	0,062	0,236
16	-0,054	-0,301	0,162	0,128	-0,369	0,217
17	-0,237	-0,077	-0,278	0,299	-0,621	0,103
18	-0,043	0,015	0,106	-0,078	-0,206	0,096
19	-0,097	-0,019	-0,060	0,235	0,294	0,235
20	0,153	-0,413	0,149	-0,039	-0,481	0,538*
21	-0,020	0,089	0,021	-0,085	-0,139	0,174
Críticos		0,436			0,873	0,381

* Acima do nível crítico.

Na tabela 8 são apresentados os Fatores de Inflação da Variância (VIF) dos parâmetros do modelo e os resultados dos testes de Breusch–Pagan e Durbin-Watson.

Tabela 8. Fator de inflação da variância (VIF) para os parâmetros dos modelos avaliados e resultados dos teste de Breusch–Pagan e Durbin-Watson.

VIF			Breusch–Pagan		Durbin-Watson	
Fe ₀ pH6	Mn ₀ pH6	C orgânico	χ^2	p	d-w	p
1,09	1,05	1,12	0,476	0,49	1,51	0,208

Os resultados dos VIF's mostram correlações múltiplas fracas, não havendo problemas de multicolinearidade ($VIF \geq 10$) dos parâmetros do modelo. A adequação dos resíduos às pressuposições de homocedasticidade e independência é demonstrada pela não significância das estatísticas calculadas nos testes de Breusch–Pagan e Durbin-Watson, respectivamente (Tabela 8).

A aproximação dos resíduos do modelo ajustado à distribuição normal é demonstrada no gráfico Quantil-Quantil (Figura 3).

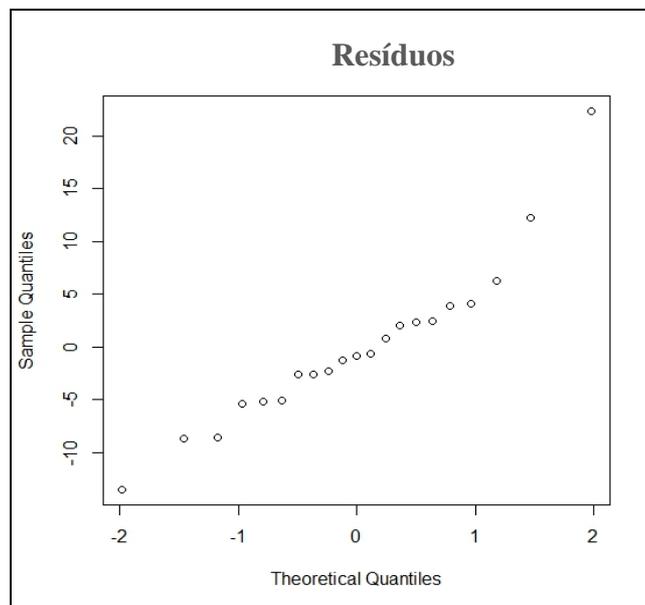


Figura 3. Gráfico Quantil-Quantil dos resíduos da variável dependente Fe²⁺ trocável com os resíduos das estimativas do modelo de regressão múltipla.

O resultado do teste de validação cruzada é apresentado na tabela 9. Observa-se um decréscimo expressivo no valor de R² do ajuste original (0,782) em relação ao ajuste obtido a partir dos subconjuntos de dados (0,581), com uma variação de aproximadamente 25,7%.

Tabela 9. Variação do coeficiente de determinação (R^2) médio dos ajustes dos subconjuntos em relação ao modelo original.

Modelo	R^2	Variação (%)
Original	0,782	25,7
Subconjuntos	0,581	

Estes resultados poderiam indicar a inabilidade do modelo em produzir estimativas acuradas quando aplicados à um conjunto de dados diferentes daqueles para os quais foi ajustado. Todavia, a seleção automática dos subconjuntos feita pelo algoritmo pode ter contribuído para as variações dos ajustes, visto que os valores observados correspondem a classes de solo cuja variação natural compreende uma ampla faixa de valores dos parâmetros de entrada e da variável dependente. Idealmente, seria necessária a avaliação de subconjuntos compostos de observações de cada uma das classes de solo no processo de validação cruzada. Todavia, o número de observações por classe de solo seria insuficiente para a adoção de tal procedimento.

Embora os resultados da validação cruzada mostrem variações expressivas do coeficiente de determinação, considera-se o modelo de regressão múltipla produzido neste estudo adequado para obtenção de estimativas do Fe^{2+} trocável, visto que a magnitude da variabilidade dos valores observados das variáveis dependentes e independentes compreende àquela naturalmente observada para as classes de solos avaliadas. A adequação do modelo e o ganho na qualidade das estimativas ficam evidentes no gráfico da dispersão das estimativas do modelo e dos valores observados do Fe^{2+} trocável (Figura 4).

Segundo Gaudio & Zandonade (2001), não existem regras que estabeleçam, em termos absolutos, se o grau de previsibilidade é bom ou ruim a partir do valor de R^2 (esse valor tem muito mais utilidade quando se deseja comparar a capacidade de previsão de dois modelos: o que possui maior R^2 possui maior grau de previsibilidade).

Um refinamento no modelo que poderia ter consequências no aumento do R^2 e na melhora das estimativas do Fe^{2+} trocável seria a determinação da parte do Carbono orgânico mais “lábil” ou mais suscetível a ser oxidado pelos microrganismos, já que a determinação do C orgânico pelo método Walkley-black não possibilita a interpretação do elemento em termos de natureza dos compostos de carbono presentes. Isto foi observado por Oliveira et al. (1993), que ao compararem o potencial de redução de dois solos, verificou valores de Eh sempre superiores em solo com quase o dobro de C

orgânico comparado com a amostra com menor Eh (ou seja mais reduzido), os autores então atribuíram a esse resultado a natureza distinta do carbono nos solos, explicando que a intensidade de redução não está diretamente relacionada com o conteúdo total de C orgânico, mas com a sua parte mais prontamente decomponível.

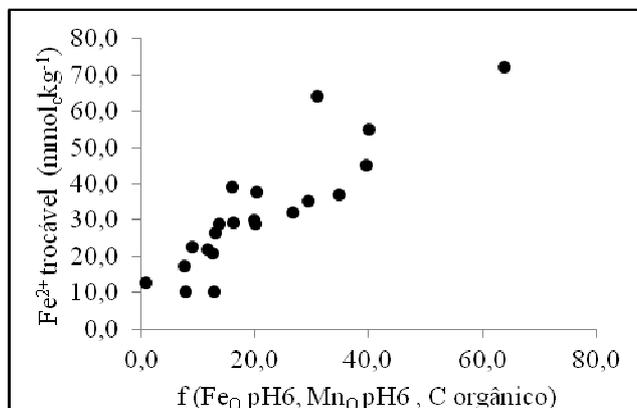


Figura 4. Gráfico de dispersão da variável dependente Fe^{2+} trocável com as estimativas do modelo de regressão múltipla.

O modelo de regressão múltipla final, bem como as estatísticas do ajuste, são descritos na tabela 10.

Tabela 10. Coeficientes e teste de significância dos parâmetros, probabilidade do teste F, coeficiente de determinação múltiplo ($R^2_{Múltiplo}$) e erro quadrático médio do resíduo ($EQM_{Resíduo}$), para o modelo final.

Parâmetro	Estimativa	p t	p F	$R^2_{Múltiplo}$	$EQM_{Resíduo}$
Intercepto	10.92	0.03813*			
Fe_O pH6	1.28	<0.0001**	<0.0001**	0.782	8.308
Mn_O pH6	-1.22	0.01246*			
C orgânico	0.56	0.00573**			

*significativo a 0.05. **significativo a 0.01.

O sinal dos coeficientes de cada variável independente está de acordo com a teoria: positivo para C orgânico e Fe_O pH6, e negativo para Mn_O pH6 (Tabela 10), sendo a quantidade de C orgânico e Fe_O pH6 diretamente relacionados ao Fe^{2+} trocável, e a quantidade de Mn_O pH6 inversamente relacionada a acumulação de Fe^{2+} trocável após o alagamento. Como no processo de redução do solo, os elétrons liberados pela oxidação do C orgânico irão reduzir os compostos oxidados (no caso, Mn^{4+} e Fe^{3+}), onde a

quantidade de Mn^{4+} (medido no modelo como $Mn_{O\ pH6}$) é um limitador da acumulação de Fe^{2+} , pois tem maior afinidade por elétrons que Fe^{3+} (SOUSA et al., 2009), sendo reduzido anteriormente a este, e por essa razão apresenta sinal do coeficiente negativo no modelo. Quanto maior a quantidade de $Fe_{O\ pH6}$ de uma amostra de solo maior poderá ser a acumulação de Fe^{2+} trocável após o alagamento.

Ao se fazer uma comparação com os modelos propostos pela CQFS-RS/SC (2004), SOSBAI (2012) e o modelo descrito na Tabela 10, respectivamente, nota-se o aumento da complexidade, pelo maior número de variáveis envolvidas. O modelo da CQFS-RS/SC (2004), é baseado no teor de ferro extraído com oxalato de amônio a pH 3,0, sendo que valores a partir de $5,0\ g\ dm^{-3}$ no solo pode estar relacionado com a ocorrência de toxidez por ferro, não fazendo nenhuma referência a estimação do Fe^{2+} trocável após o alagamento. Já o modelo de SOSBAI (2012), é baseado no uso do teor de ferro extraído com oxalato de amônio a pH 6,0 para estimar o ferro trocável que será acumulado após o alagamento, sendo que a equação ajustada desse modelo apresenta R^2 de 0,50. Logo, existe a vantagem do modelo de SOSBAI (2012) ser mais simples (menos variáveis envolvidas) que o modelo descrito na Tabela 10, porém, apresenta coeficiente de determinação menor ($R^2 = 0,50$) comparado ao modelo descrito na Tabela 10 ($R^2 = 0,78$). Esse maior valor de R^2 pode proporcionar maior grau de previsibilidade ao modelo descrito na Tabela 10.

4.4. Conclusões

A variável $Fe_{O\ pH3}$ não apresenta contribuição significativa para a predição do Fe^{2+} trocável.

A variável $Fe_{O\ pH6}$ é individualmente capaz de estimar o Fe^{2+} trocável com R^2 de 0,50.

A estimação do Fe^{2+} trocável após o alagamento é realizada com exatidão razoável ($R^2_{Múltiplo}$ de 0,78) através da equação $Fe^{2+}\ (mmol_c\ kg^{-1}) = 10,92 + 0,56C\ (g\ kg^{-1}) - 1,22Mn_{OpH6}\ (mmol\ kg^{-1}) + 1,28Fe_{OpH6}\ (mmol\ kg^{-1})$.

5. CAPÍTULO 3. Toxidez por ferro causada pelo desbalanço de cátions em solução nutritiva devido a concentrações elevadas de ferro e/ou baixos teores de nutrientes

5.1. Introdução

A toxidez por ferro em arroz irrigado é um distúrbio nutricional que ocorre em lavouras de diversos países, principalmente da Ásia, África e América do Sul (SAHRAWAT, 2004), sendo atribuída ou a excessiva absorção do elemento pelas plantas (toxidez direta) ou a deficiência generalizada de outros nutrientes, causados por altos teores de ferro na solução do solo (toxidez indireta). Esta toxidez é a desordem nutricional de maior ocorrência nas áreas de cultivo do arroz irrigado em sistemas alagados (BECKER & ASCH, 2005). No Brasil já foi constatada toxidez por ferro em todos os principais Estados produtores de arroz irrigado.

A intensidade dos sintomas de toxidez por ferro é determinada em virtude das diferentes condições de pH, teor de matéria orgânica e do conteúdo e reatividade dos óxidos de ferro presentes no solo, sendo verificadas concentrações críticas na solução do solo que variam de 30 mg L⁻¹ a mais de 500 mg L⁻¹ (SOUSA et al., 2012). Tamanha variação nos teores críticos de ferro reportados na literatura demonstra o tipo especial de toxidez que esse elemento apresenta, pois quando se refere à toxidez nutricional, normalmente a intensidade dos sintomas são diretamente relacionados ao aumento da concentração do elemento. No entanto, na toxidez por ferro tal relação não pode ser aplicada de forma generalizada, pois já foram observados sintomas em plantas cultivadas em solos com baixos teores de ferro e ausência de sintoma foi observada em lavouras cujos solos apresentavam altos teores de ferro.

Uma forma de explicar a grande variação nos teores críticos de ferro capazes de causar a toxidez é que mais importante para a manifestação do problema talvez seja a relação dos teores de cátions na solução do solo do que os teores absolutos de ferro. Moore & Patrick (1989) sugerem que a competição entre os cátions pelos sítios de absorção nas raízes tem grande influência sobre a absorção do ferro e de outros nutrientes e, em consequência, sobre a manifestação da toxidez por ferro. Os autores observaram que a absorção do ferro pelas plantas de arroz correlacionou-se melhor com fração molar de ferro (índice resultante da razão entre a concentração de Fe²⁺ e a soma dos cátions divalentes na solução do solo (Fe²⁺/Ca²⁺+Mg²⁺+Mn²⁺+Fe²⁺)), relativamente à atividade do Fe²⁺ em solução. A absorção excessiva de ferro pelas plantas de arroz

ocorreu a partir do valor 0,75 desse índice, ou seja, quando a concentração de Fe^{2+} na solução do solo foi superior a 75% do total dos cátions divalentes presentes.

Em seu trabalho, Farias (2007) também observou relações mais claras dos teores de ferro no tecido com a fração molar de ferro na solução do solo comparados aos valores absolutos de ferro em solução, sendo que os teores de ferro no tecido das plantas de arroz foram aproximadamente constantes até a fração molar de ferro de 0,4 (definido como valor crítico), sendo que acima deste a absorção de ferro pela planta tornou-se descontrolada, aumentando muito rápido em resposta ao aumento da fração de ferro na solução do solo. No entanto, o autor não observou a ocorrência de sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz neste trabalho e os maiores valores da fração molar de ferro na solução obtidos foram da ordem de 0,60.

Do mesmo modo que os autores anteriores, Wolter (2010) também observou melhores relações dos teores de ferro no tecido das plantas de arroz com a fração molar de ferro em solução comparado a concentração de ferro em solução do solo. No trabalho deste autor a ocorrência de sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz foi observada apenas a partir de valores da fração molar de ferro em solução do solo de 0,30 que é próximo do valor crítico de 0,40 definido por Farias (2007).

As relações observadas por esses autores foram determinadas de amostras da solução do solo, vindas de tipos de solos bem distintos. Talvez essa seja uma das causas das variações observadas, sendo que existe uma carência de dados a respeito da relação entre a fração molar de ferro em solução e a ocorrência de sintomas de toxidez por ferro em diferentes tipos de solos. Assim, a realização de um experimento em solução nutritiva pode definir melhor a relação existente da fração molar de ferro na solução com a absorção excessiva de ferro e a ocorrência da toxidez por ferro.

Desse modo, levanta-se a hipótese que a toxidez por ferro em plantas de arroz é associada ao desbalanço nutricional da alta proporção de Fe^{2+} em relação à soma dos cátions divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) na solução nutritiva.

Objetivou-se com o trabalho verificar se a absorção do ferro e o desenvolvimento da toxidez por ferro em arroz irrigado estão relacionados com a fração molar de ferro na solução, determinar qual o valor da fração molar de ferro na solução a partir do qual são observados sintomas de toxidez por ferro, e determinar quais elementos apresentam-se em níveis deficientes quando as plantas estão sob estresse por excesso de ferro em variedade de arroz resistente e suscetível.

5.2. Material e Métodos

O experimento foi conduzido em bancada com fornecimento de luz artificial no laboratório de Nutrição de Plantas do Departamento de Solos da FAEM/UFPel, em vasos plásticos com solução nutritiva completa. Os tratamentos (2 cultivares diferentes quanto a tolerância a toxidez por ferro e 6 frações molares de ferro na solução nutritiva) foram estruturados em fatorial 2x6 e os vasos dispostos em um delineamento inteiramente casualizados com três repetições, totalizando 36 unidades experimentais. As unidades experimentais foram compostas por vasos com 3,7 litros de solução nutritiva e três plantas de arroz. Os fatores de tratamento testados foram:

a) Cultivares:

BRS Pelota – suscetível a toxidez por ferro

BRS Querência – resistente a toxidez por ferro

b) Frações molares de Fe^{2+} pela soma de cátions divalentes ($\text{Fe}^{2+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$):

0,15; 0,30; 0,45; 0,60; 0,75; 0,90

As sementes de arroz foram pré-germinadas no interior de duas camadas de esponjas de 1 cm de espessura e colocadas em vasilha plástica contendo água destilada, para manter a umidade. Após a germinação das sementes, quando a radícula apresentou aproximadamente 2 cm de comprimento, foi realizada uma seleção das plântulas mais uniformes, que foram transferidas para vasos plásticos de 3,7 L de volume envoltos por filme plástico adesivo preto para diminuir a luminosidade evitando assim a proliferação de algas. Os vasos foram cobertos com tampa de isopor perfurada onde foram acoplados pequenos discos de isopor com uma incisão da extremidade para o centro, permitindo a sustentação das plântulas. A descrição da solução nutritiva completa usada nos vasos encontra-se na Tabela 1.

Foram cultivadas três plantas por vaso em solução nutritiva completa até quando as plantas de arroz atingiram estágio V3 (14 dias após o transplante das plantas para os vasos), quando foi aplicado o tratamento das frações molares de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva. Para isso foi realizado a variação das concentrações de cálcio, magnésio e manganês na solução nutritiva. Para estabelecimento das doses de Ca, Mg e Mn tomou-se como base o experimento realizado por Wolter (2010), onde na média dos dados da solução do solo a razão entre esses cátions foi de 0,703 para Ca, de 0,275 para Mg e de 0,022 para Mn. Assim, as

concentrações de cálcio na solução foram de 7,13; 2,94; 1,54; 0,84; 0,42; 0,14 mmol L⁻¹, de magnésio de 2,79; 1,15; 0,60; 0,33; 0,16; 0,05 mmol L⁻¹, de manganês de 0,223; 0,092; 0,048; 0,026; 0,013; 0,004 mmol L⁻¹, respectivamente com os níveis dos tratamentos, e a concentração de ferro foi de 1,79 mmol L⁻¹ constante para todos os tratamentos. Diariamente foram realizadas análises dos teores de cátions divalentes, para monitorar as concentrações dos nutrientes, sendo a solução trocada quando as relações $Fe^{2+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+} + Mn^{2+} + Fe^{2+})$ propostas nos tratamentos apresentassem alterações superiores a 20%. Não chegando nesse índice, as soluções eram trocadas semanalmente. O pH da solução nutritiva foi ajustado a 4,0 pela adição de HCl 0,5 M ou Na OH 0,5 M.

Tabela 1. Nutrientes, concentração e as substâncias utilizadas no preparo da solução nutritiva.

Nutriente	Concentração na solução (mmol L ⁻¹)	Substância utilizada
K	1	KCl
Cl	1	
Mg	0,3	MgSO ₄ . 7H ₂ O
S	0,3	
N_NH ₄	1	NH ₄ NO ₃
N_NO ₃	1	
N_NH ₄	0,5	NH ₄ H ₂ PO ₄
P	0,5	
Ca	0,5	CaCl ₂ .2H ₂ O
Cl	1	
Mn	0,0047	MnSO ₄ .H ₂ O
S	0,0047	
Mo	0,0011	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O
Zn	0,0015	ZnSO ₄ .7H ₂ O
S	0,0015	
Cu	0,0047	CuSO ₄ .5H ₂ O
S	0,0047	
B	0,023	H ₃ BO ₃
Fe	0,01	FeSO ₄ .7H ₂ O
S	0,01	

As plantas foram cultivadas por um período de 45 dias após o transplante para os vasos com solução nutritiva, sendo 14 dias em solução nutritiva completa padrão para todos os vasos e 31 dias nas soluções contendo os tratamentos. Foram avaliados nas plantas o comprimento da raiz principal e parte aérea, através de medições com régua milimetrada logo após a coleta das plantas de arroz, a massa de matéria seca do sistema radicular e da parte aérea em balança de precisão após secagem em estufa a 60°C de temperatura. As concentrações de macro e de micronutrientes na parte aérea das plantas de arroz foram avaliadas segundo metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). A avaliação da intensidade de sintomas visuais de toxidez por ferro na parte aérea das plantas foi realizada através da porcentagem de folhas com sintomas (100 x (n° folhas com sintomas/n° total de folhas)).

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste F e quando significativos, foram comparados pelo teste de comparação de médias de Duncan a 5 % de probabilidade de erro (fator qualitativo) e análise de regressão polinomial (fator quantitativo) utilizando o programa estatístico Winstat (MACHADO & CONCEIÇÃO, 2001). Os valores da variável independente (x) corresponderam aos diferentes valores da fração molar de ferro na solução ($Fe^{2+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+} + Fe^{2+} + Mn^{2+})$) e os valores da variável dependente (y) aos indicadores avaliados. Foram realizadas ainda análises de correlação linear simples de Pearson, considerando níveis de significância maiores que 95% ($\alpha < 0,05$).

5.3. Resultados e discussão

Na Figura 1 é apresentado o gráfico com a porcentagem de sintomas de toxidez por ferro nas folhas do arroz. Os sintomas observados para ambas cultivares foram de toxidez direta com pontuações castanho-escuras. No entanto, na cultivar BRS Pelota, com o avanço, as folhas atacadas pelas manchas ainda exibiam um leve amarelecimento. Estes sintomas surgiram inicialmente nas folhas mais velhas estendendo com o tempo para as demais.

Como o efeito da interação entre os fatores de tratamentos (cultivares x fração molar de ferro) foi significativo para a variável porcentagem de sintomas de toxidez por ferro nas folhas de arroz, o gráfico de regressão é apresentado com as regressões em separado para cada cultivar (Figura 1). Até a fração molar de 0,45 não ocorreram sintomas nas folhas para nenhuma cultivar, na fração de 0,60 a porcentagem de

sintomas foi de aproximadamente 26% para a BRS Querência e de 35% para a BRS Pelota, chegando na fração de 0,90 para a cultivar BRS Querência a ser superior a 70% das folhas danificadas com sintomas de toxidez por ferro.

Em trabalho realizado por Wolter (2010) utilizando a cultivar BRS Pelota só ocorreram sintomas de toxidez por ferro nas folhas das plantas de arroz a partir da fração molar de ferro pelos cátions divalentes na solução do solo de 0,3. Já no trabalho de Farias (2007) mesmo observando valores da fração molar de ferro de até 0,6 na solução do solo, não ocorreram sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz da cultivar BR-IRGA 409. O valor da fração molar de ferro na solução nutritiva quando da ocorrência de sintomas de toxidez por ferro encontrada nesse trabalho é distante do valor observado por Wolter (2010), mas é próximo do valor de 0,75 definido por Moore & Patrick (1989) como sendo crítico para a absorção de ferro pelas plantas de arroz.

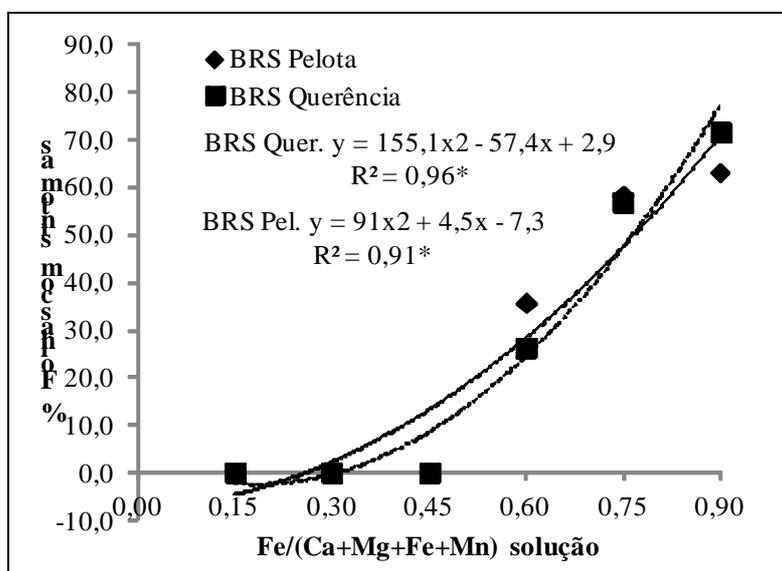


Figura 1. Regressões entre a fração molar de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva e a porcentagem de folhas com sintomas. *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro.

O peso da massa seca da parte aérea e da raiz, e o comprimento da parte aérea e da raiz em função da fração molar de ferro pelos cátions divalentes em solução nutritiva são apresentados na Figura 2. Para as variáveis peso da massa seca da parte aérea e da raiz somente o efeito do fator fração molar de ferro foi significativo (Apêndice 9). As variáveis comprimento da parte aérea e da raiz tiveram efeito do fator fração molar de ferro e do fator cultivares significativos, com a cultivar BRS Querência apresentando maiores comprimentos tanto da parte aérea como de raiz que a BRS Pelota. Como os

resultados não apresentaram significância do teste estatístico para a interação entre os fatores de tratamento (cultivares x fração molar de ferro) utilizou-se as médias das cultivares para cada fração na confecção da regressão. As massas de matéria seca da parte aérea e da raiz tenderam a serem constantes até a fração molar de 0,60 de ferro em relação aos cátions divalentes na solução nutritiva, ocorrendo uma diminuição a partir desta, chegando a um mínimo de massa da parte aérea e raiz na fração de 0,90 (Figura 2a e 2b).

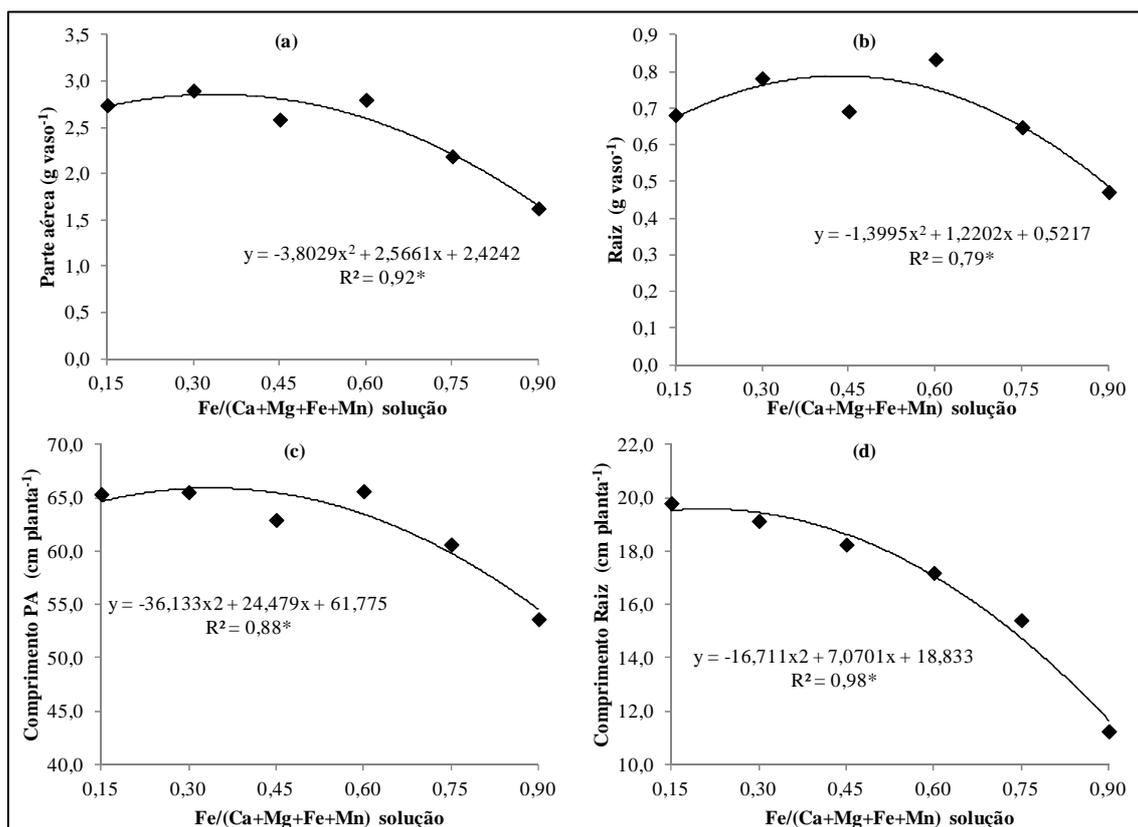


Figura 2. Regressões entre a relação de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva e a massa da parte aérea (a), massa de raízes (b), comprimento da parte aérea (c), comprimento radicular (d). *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro.

O comprimento da parte aérea esboçou uma regressão semelhante a massa de matéria seca da parte aérea (Figura 2c), onde que o comprimento foi constante até a fração molar de 0,60 e então caiu acentuadamente até atingir o mínimo na fração molar de ferro de 0,90. Comparando-se a redução do comprimento da parte aérea na fração de 0,90 com o comprimento na fração de 0,60, ocorreu uma redução de 19% no comprimento da parte aérea das plantas de arroz. O comprimento radicular foi diminuindo com aumento da fração molar de ferro na solução nutritiva. No entanto, essa

redução foi menor até a fração de 0,60, sendo mais drástica a partir desta, com uma redução de 35% do comprimento do sistema radicular na fração molar de 0,90 comparada a fração de 0,60 (Figura 2d). Bresolin (2010) verificou que a toxidez por excesso de ferro interfere negativamente sobre o desenvolvimento do comprimento da parte aérea e comprimento radicular, sendo este último a variável mais afetada.

Na Figura 3 pode ser visualizado esse efeito negativo do aumento da fração molar de ferro pelos cátions divalentes no comprimento da parte aérea (Figura 3a e 3b) e mais claro ainda no comprimento radicular (Figura 3c e 3d). Essas observações estão de acordo com a literatura, visto que a toxidez por ferro está associada com a redução da altura e da acumulação da matéria seca da planta (FAGERIA et al., 1984; ABU et al., 1989), que é grandemente afetada pela biomassa da raiz (FAGERIA, 1988). Em trabalho realizado por Ponnampetuma et al. (1955) já era descrito que a toxidez por ferro em plantas de arroz causa crescimento e perfilhamento reduzidos apresentando sistema radicular escasso, curto, grosso, com coloração marrom ou avermelhada.

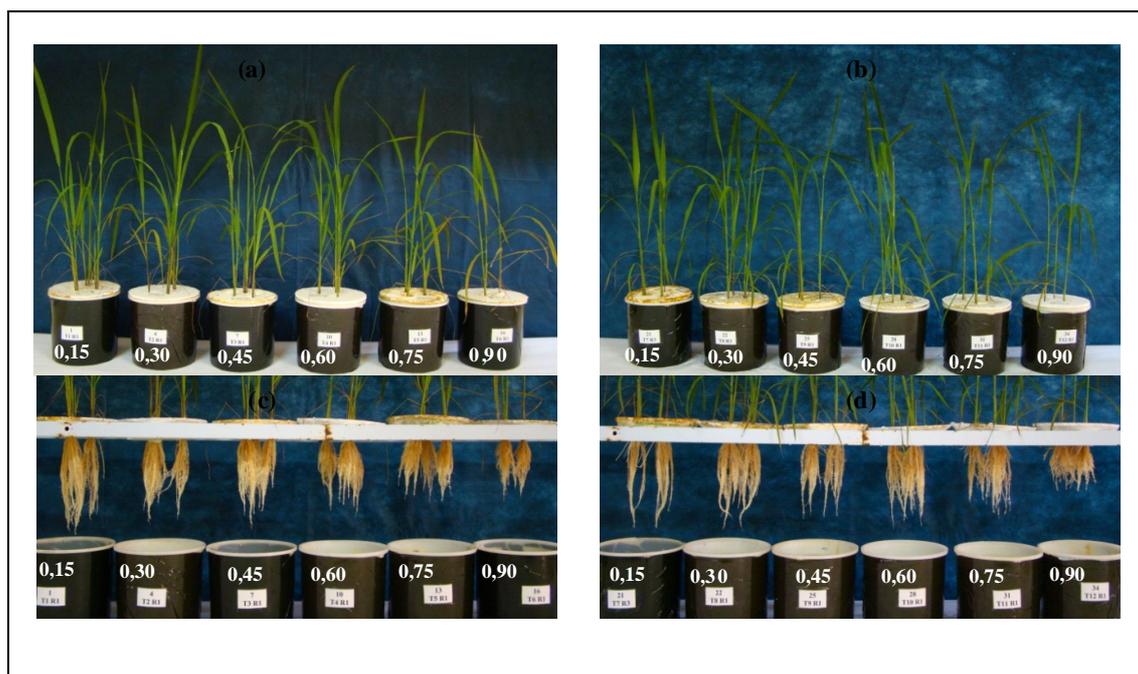


Figura 3. Efeito de relações crescentes de ferro pelos cátions divalentes em solução nutritiva ($\text{Fe}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Fe})$) sobre o crescimento da parte aérea de plantas de arroz da cultivar BRS Pelota (a), da cultivar BRS Querência (b), sobre o comprimento radicular das plantas de arroz da cultivar BRS Pelota (c) e BRS Querência (d).

Na Tabela 2 são apresentados os coeficientes de correlação das variáveis: peso da massa da parte aérea, peso da massa de raiz, comprimento da parte aérea, comprimento radicular e porcentagem de folhas com sintomas de toxidez por ferro das

36 unidades experimentais. Nota-se que os sintomas de toxidez por ferro tiveram efeito negativo em todas as variáveis, ou seja, quanto maior a porcentagem de folhas com sintomas em uma planta maior é a redução do comprimento da parte aérea e do sistema radicular diminuindo também a massa destas variáveis. A variável que apresentou maior coeficiente de correlação negativo com a porcentagem de sintomas foi o comprimento radicular. Isto está de acordo com o observado por Bresolin (2010) onde o comprimento radicular foi a variável mais afetada pela toxidez por ferro. A toxidez por ferro torna o sistema radicular escasso, curto, causando o engrossamento das raízes (PONNAMPERUMA et al., 1955).

A redução da produção de matéria da parte aérea devido a ocorrência de sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz já foi observado em diversos trabalhos (VAHL, 1991; PILLON, 1994; AUDEBERT & SAHRAWAT, 2000; SCHMIDT, 2009, WOLTER, 2010).

Tabela 2. Coeficientes de correlação entre as variáveis: peso da massa da parte aérea, peso da massa de raiz, comprimento da parte aérea, comprimento radicular e porcentagem de folhas com os sintomas de toxidez por ferro.

	P parte aérea	P raiz	C parte aérea	C raiz	% Sintomas
P parte aérea	1	0,92*	0,91*	0,81*	-0,70*
P raiz		1	0,90*	0,68*	-0,48*
C parte aérea			1	0,77*	-0,60*
C raiz				1	-0,85*
% Sintomas					1

*Significativo a 1% de probabilidade de erro.

Os teores dos macronutrientes N, P, K, Ca e Mg no tecido da parte aérea das plantas de arroz em função da fração molar de ferro em solução nutritiva são apresentados na Figura 4. A variável teor de cálcio apresentou apenas efeito significativo para o fator de tratamento da fração molar de ferro. Para a variável teor de nitrogênio teve-se efeito significativo do fator de tratamento fração molar de ferro e do fator de tratamento cultivares (Apêndice 10), onde que a BRS Querência apresentou maiores teores de nitrogênio no tecido que a BRS Pelota. Como não se teve efeito significativo para interação dos fatores de tratamentos nestas variáveis o gráfico da regressão foi apresentado considerando apenas o efeito principal de tratamento (Figura 4a e 4d). Para as variáveis teor de magnésio, potássio e fósforo tanto o fator de

tratamento fração molar de ferro como o fator de tratamento cultivares tiveram efeitos significativos, sendo que os maiores teores ocorreram na cultivar BRS Pelota.

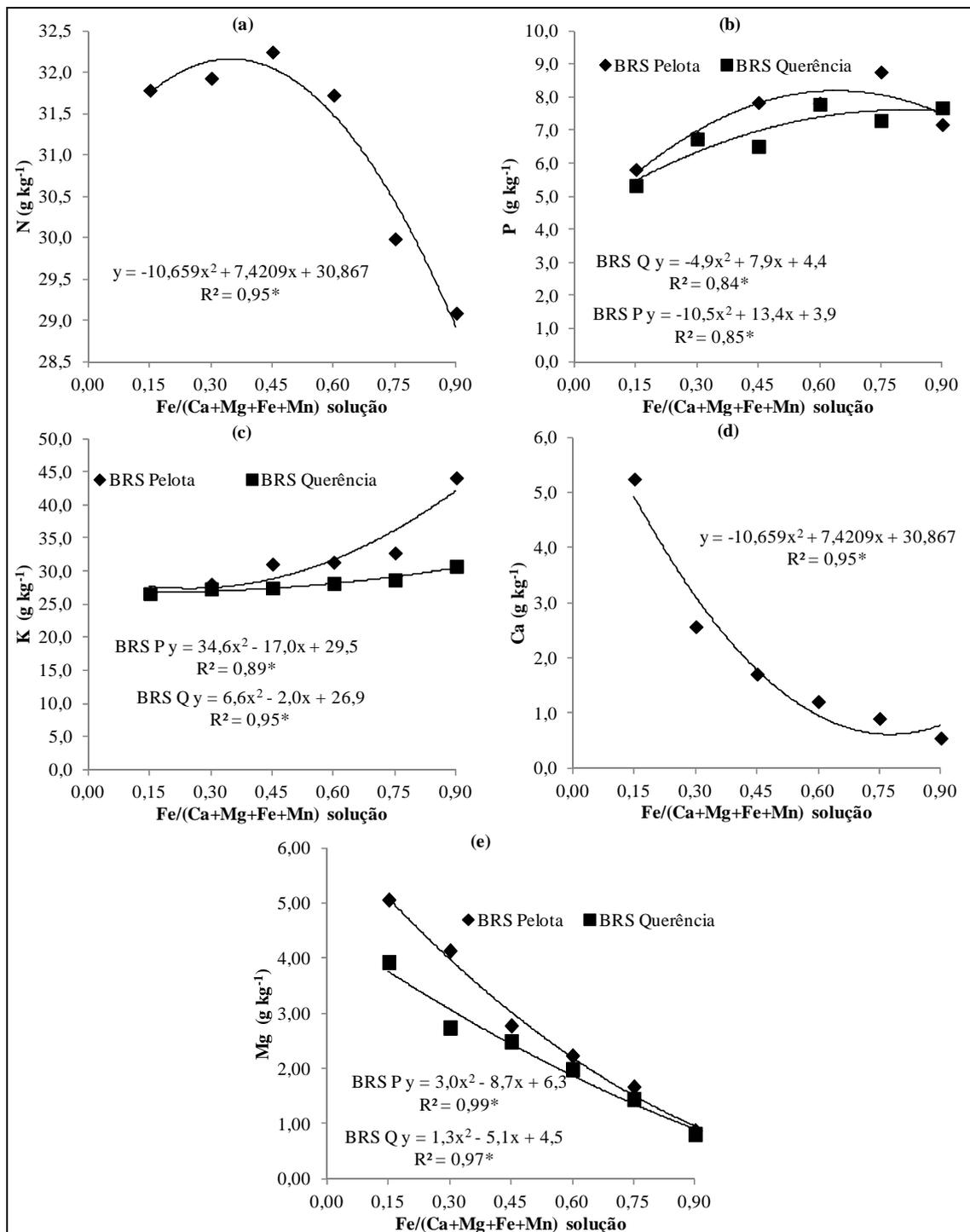


Figura 4. Regressões entre a fração molar de ferro em relação aos cátions divalentes na solução nutritiva e o teor de nitrogênio no tecido (a), teor de fósforo no tecido (b), teor de potássio no tecido (c), teor de cálcio no tecido (d) e teor de magnésio no tecido das plantas de arroz (e). *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro.

Ainda se teve efeito significativo para interação entre os fatores de tratamento (cultivares x fração molar de ferro) dessas variáveis. Por isso os gráficos de regressão foram apresentados considerando o efeito simples de tratamento (analisando as regressões das cultivares em separados) (Figura 4b, 4c e 4e).

Os teores de nitrogênio, potássio e fósforo na parte aérea do arroz (Figura 4a, 4b, 4c) encontram-se dentro das faixas adequadas, segundo Dobermann & Fairhurst (2000).

O teor de nitrogênio na parte aérea das plantas de arroz tendeu a ser constante até a fração molar de 0,60, diminuindo depois desta (Figura 4a). Não há uma relação clara dos teores de N com a ocorrência dos sintomas, já que as frações de ferro que proporcionaram a ocorrência de sintomas foram a 0,60, 0,75 e 0,90 (Figura 1) e os teores de N no tecido tiveram os menores teores apenas nas duas últimas frações.

Ocorreu um aumento do teor de potássio no tecido das plantas com aumento da fração molar de ferro na solução nutritiva. No entanto, esse aumento foi mais pronunciado na cultivar BRS Pelota, sendo um aumento leve na BRS Querência (Figura 4c). Esse aumento do teor pode estar condicionado a um efeito de concentração do potássio no tecido pela redução que houve na massa da parte aérea nas últimas frações do ferro (Figura 2a).

A variável teor de fósforo tendeu a um leve aumento com aumento da fração molar de ferro na solução nutritiva para ambas as cultivares (Figura 4b). Howeller (1973) observou que a toxidez direta de ferro é aumentada por deficiências de fósforo no tecido das plantas. No entanto, nesse trabalho não foi possível verificar tal observação, pois não se teve uma relação dos teores de fósforo com a ocorrência de sintomas da toxidez por ferro.

O teor de cálcio diminuiu com o aumento das frações molares de ferro (Figura 4d), porém esse decréscimo deve ter ocorrido em função da diminuição da concentração de cálcio na solução nutritiva, já que nas frações mais altas de ferro a concentração de cálcio era menor. Segundo os níveis estabelecidos por Dobermann & Fairhurst (2000) quanto ao nível ótimo de cálcio no tecido que é de 2-6 mg kg⁻¹. Observando a Figura 4d, apenas as frações de 0,15 e 0,30 é que atingiram esses níveis, onde que os teores nos tratamentos de 0,60, 0,75 e 0,90 ficaram no nível de deficiência (teores menores que 1,5 mg kg⁻¹), porém não foram observados sintomas de deficiência desse elemento nas plantas, mas justamente nesses mesmos tratamentos que as folhas apresentaram sintomas de toxidez por ferro (Figura 1). Uma das principais funções do cálcio nas

plantas é a manutenção da integridade da membrana do citoplasma, regulando a seletividade da absorção iônica (MARSCHNER, 1986), e assim tendo efeito importante na inibição da absorção de K e dos outros cátions por Fe^{2+} , consequência da alteração do ferro nas características da membrana (VAHL 1991, VAHL & LOPES, 1998).

O teor de magnésio diminuiu nas duas cultivares com o aumento da fração molar de ferro (Figura 4e), isso também deve ter sido pela concentração de magnésio também decrescer com aumento da fração molar de ferro. Nas frações molares de ferro de 0,15 até 0,75 os teores de magnésio encontram-se dentro das faixas adequadas ($1,5 - 3,0 \text{ mg kg}^{-1}$) segundo Dobermann & Fairhurst (2000); porém, na fração de 0,90 o teor de magnésio se enquadra no nível de deficiência para esse elemento, em ambas cultivares (Figura 4e). No entanto, não foi observado sintomas de deficiência desse elemento nas plantas, mas foi nessa fração que os sintomas de toxidez por ferro nas folhas foram mais quantificados (Figura 1).

Logo, quando se teve ocorrência de sintomas de toxidez por ferro nas folhas de arroz, os teores do macronutriente cálcio estavam na faixa de deficiência, para as duas cultivares, e nível deficiência de magnésio foi observado quando os sintomas ocorreram de forma mais intensa, acima de 63% de folhas atacadas (fração molar de 0,90).

Em seu trabalho, Vahl (1991) observou que as raízes são mais afetadas pelo estresse causado pela toxidez por ferro, como ocorreu nesse trabalho (Tabela 2), mencionando que essa diminuição do crescimento e na alteração da morfologia seja consequência do estresse nutricional, e que podem ser o agravador do problema, visto a diminuição que ocorre da superfície absorvente das raízes, ocasionando diminuição da capacidade de absorção de nutrientes.

Os teores de Fe, Mn, Cu e Zn no tecido da parte aérea das plantas de arroz em função da fração molar de ferro pelos cátions divalentes em solução nutritiva são apresentados na Figura 5. Para as variáveis teor de ferro e de manganês, tanto o fator fração molar de ferro como o fator cultivares tiveram efeitos significativos (Apêndice 11), sendo que os maiores teores dessas variáveis ocorreram na cultivar BRS Pelota. Ainda se teve efeito significativo para interação entre os fatores de tratamento (cultivares x fração molar de ferro) dessas variáveis, por isso os gráficos de regressão foram apresentados considerando o efeito simples de tratamento (analisando as regressões das cultivares em separados) (Figura 5a e 5b). A variável teor de cobre apresentou apenas efeito significativo para o fator de tratamento cultivares, onde que a BRS Pelota apresentou maiores teores de cobre no tecido que a BRS Querência. Para a

variável teor de zinco teve-se efeito significativo apenas do fator de tratamento fração molar de ferro. Como não se teve efeito significativo para interação dos fatores de tratamentos nestas variáveis o gráfico da regressão foi apresentado considerando apenas o efeito principal de tratamento (Figura 5c e 5d).

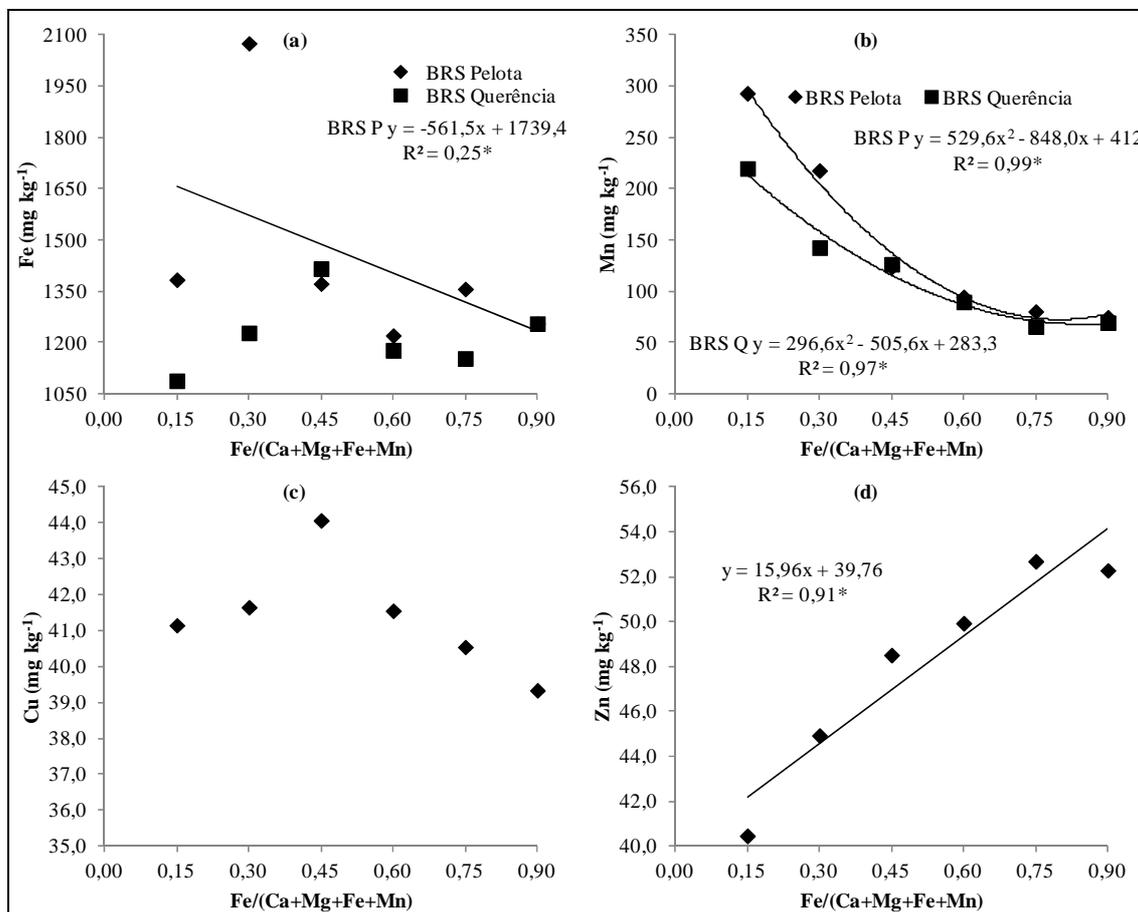


Figura 5. Regressões entre a fração molar de ferro em relação aos cátions divalentes na solução nutritiva e o teor de ferro no tecido (a), teor de manganês no tecido (b), teor de cobre no tecido (c) e teor de zinco no tecido (d). *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro.

A cultivar BRS Querência apresentou comportamento variável do teor de ferro no tecido das plantas em relação a fração molar de ferro na solução nutritiva. Já a BRS Pelota tendeu a diminuir o teor de ferro no tecido com aumento da fração de ferro na solução nutritiva (Figura 5a). O teor de ferro no tecido das plantas foi alto em todos os tratamentos variando de 1088 a 2075 mg kg⁻¹ (Figura 5a) estando todo acima do nível crítico para a toxidez de ferro que é de 300-500 mg kg⁻¹, segundo Dobermann & Fairhurst (2000). Logo seria esperado sintomas de toxidez por ferro nas folhas em todas as frações molares de ferro, mas isso ocorreu apenas nas frações de 0,60, 0,75 e 0,90 (Figura 1). Outros autores, como Ottow et al. (1983) e Vahl (1991) já haviam

constatado que mesmo em plantas com teores muito altos de ferro no tecido não ocorreram sintomas de toxidez direta de ferro, indicando que somente o teor de ferro no tecido das plantas não ocasionam o surgimento de sintomas de toxidez por ferro, o que sugere a existência de outras variáveis associadas para ocorrência.

Em trabalho realizado por Moore & Patrick (1989) foi observado que a absorção de ferro pelas plantas foi mais bem relacionada com a fração molar do ferro pelos cátions divalentes em solução do que simplesmente pela concentração de ferro em solução, onde que a absorção excessiva de ferro ocorreu apenas a partir de 0,75 da relação de $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mn^{2+} + Ca^{2+} + Mg^{2+})$. No entanto, a variação dos teores de ferro no tecido foi de 25 até 1205 mg kg⁻¹, mas com apenas quatro de um total de 175 amostras com teores superiores a 400 mg kg⁻¹. Do mesmo modo, Farias (2007) observou relações mais claras dos teores de ferro no tecido com a fração molar de ferro na solução do solo comparados aos valores absolutos, definindo o valor de 0,40 da fração de ferro na solução como crítico, sendo que acima deste a absorção do elemento aumenta exponencialmente, a variação neste trabalho dos teores de ferro no tecido foi de 125 a 565 mg kg⁻¹. Logo, o que pode ter acontecido nesse trabalho é que em todas as amostras o ferro já se encontrava em teores muito altos no tecido das plantas, não detectando a variação em função da fração molar de ferro na solução. Talvez isso tenha acontecido em função das plantas passarem pela maior parte do tempo na solução nutritiva contendo os tratamentos (31 do total de 45 dias), cuja concentração de ferro era de 1,79 mmol L⁻¹ (100 mg L⁻¹), diferente do que ocorre na lavoura de arroz. Pois, em solo alagado o ferro atinge um pico de concentração na solução do solo e após declina, estabilizando em valores inferiores (SOUSA et al., 2002; SILVA & RANNO, 2005; SCHMIDT, 2009; WOLTER, 2010).

O teor de manganês diminuiu com o aumento das frações molares de ferro para as duas cultivares (Figura 5b). Porém, esse decréscimo ocorreu em função da diminuição da concentração de manganês na solução nutritiva, já que nas frações mais altas de ferro a concentração desse elemento era menor.

O teor de cobre na parte aérea das plantas de arroz não apresentou efeito significativo para a fração molar de ferro na solução nutritiva, apresentando teor variável entre as frações de ferro (Figura 5c).

O teor de zinco na parte aérea das plantas de arroz foi crescente com a fração de ferro pelos cátions divalentes (Figura 5d). Uma explicação para esse aumento no teor de zinco no tecido das plantas pode ter ocorrido no processo de absorção, como os

teores de ferro foram variáveis, e os teores de Ca, Mg, Mn diminuiram com aumento da fração molar de ferro, pode ter ocorrido uma maior absorção de Zn. Outra explicação é que os transportadores de ferro também conseguem fazer o transporte de zinco.

Segundo os níveis estabelecidos por Dobermann & Fairhurst (2000) os teores de manganês, cobre e zinco na parte aérea do arroz (Figura 5b, 5c, 5d) encontram-se dentro das faixas adequadas, que são respectivamente 40 - 700, 7 - 15, 25 - 50 mg kg⁻¹.

Conforme a Figura 6a, o teor de ferro no tecido das plantas de arroz não apresentou relação com a ocorrência dos sintomas de toxidez por ferro. No entanto, existe correlação positiva dos sintomas de toxidez por ferro com a fração molar de ferro pelos cátions divalentes no tecido das plantas de arroz, apresentando coeficiente de correlação de 0,86, sendo que a medida que aumenta o teor de ferro em relação aos cátions divalentes no tecido a porcentagem de folhas com sintomas nas plantas também aumenta (Figura 6b). Em seu trabalho Schmidt (2009) também observou que em plantas coletadas aos 42 dias após a emergência os sintomas de toxidez por ferro eram mais bem relacionados com a fração molar de ferro pelos cátions no tecido comparado ao teor de ferro no tecido.

Na Figura 6c é apresentada a regressão da fração molar de ferro pelos cátions divalentes no tecido das plantas em função da fração molar de ferro solução nutritiva. Apenas foi observado efeito significativo do fator de tratamento fração molar de ferro. Como não se teve efeito significativo para interação dos fatores de tratamentos o gráfico da regressão foi apresentado considerando apenas o efeito principal de tratamento. A fração de ferro no tecido das plantas de arroz aumentou com o aumento da fração molar de ferro na solução nutritiva, chegando a dobrar da fração de 0,60 para 0,90 (Figura 6c), ou seja, à medida que a fração molar de ferro em solução nutritiva é aumentada também ocorre aumento desta fração no tecido das plantas de arroz.

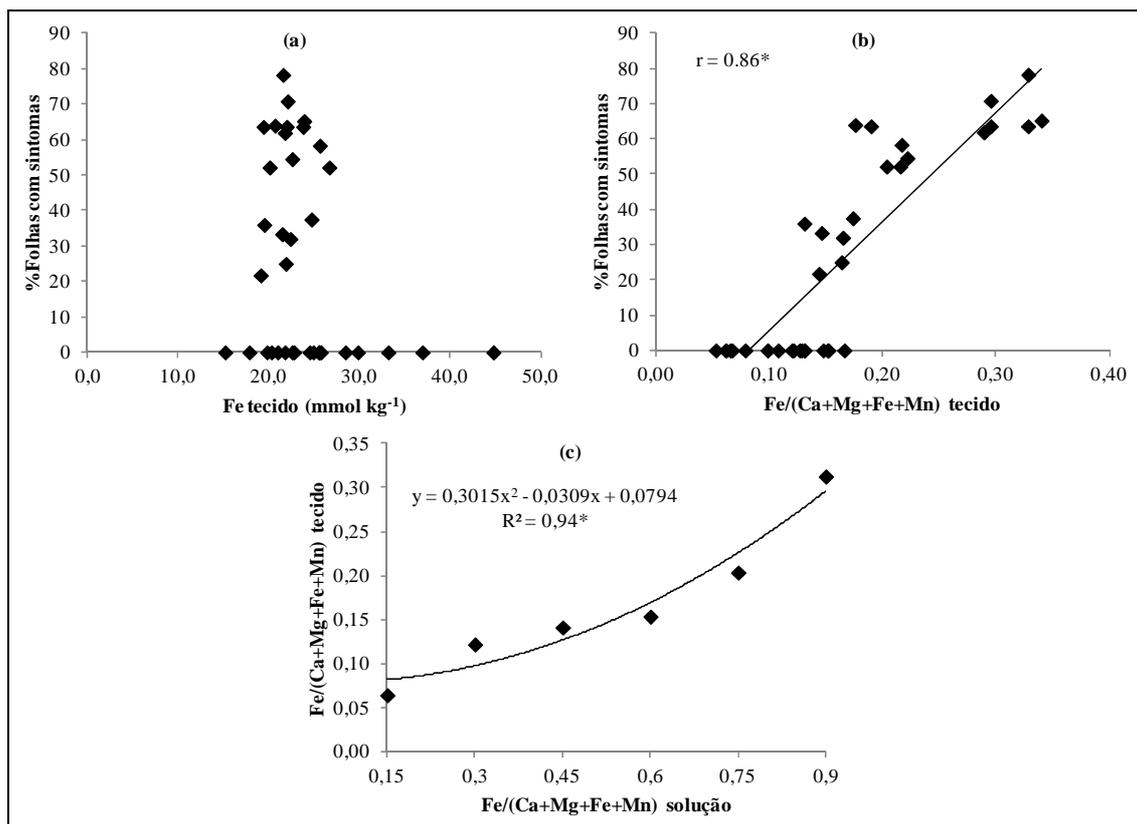


Figura 6. Correlação entre a porcentagem de folhas com sintomas com o teor de ferro na parte aérea (a), com a fração molar de ferro pelos cátions divalentes no tecido das plantas de arroz (b), e a regressão entre a fração de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva com a fração molar de ferro no tecido das plantas de arroz (c). *Significativo ao nível de 1% de probabilidade de erro.

5.4. Conclusões

Os teores de ferro no tecido das plantas de arroz não tem relação com a fração molar de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva.

Sintomas de toxidez por ferro são observados a partir da fração molar entre 0,45 e 0,60 de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva.

A partir da fração molar de ferro pelos cátions divalentes de 0,60 ocorre diminuição tanto da massa quanto do comprimento da parte aérea e das raízes das plantas de arroz.

Tanto na variedade de arroz resistente como na suscetível o teor de cálcio na parte aérea está em nível de deficiência em todas as frações que ocorreram sintomas de toxidez por ferro nas folhas, e o teor de magnésio é deficiente na relação que ocorreu maior porcentagem de sintomas (fração molar de ferro de 0,90).

6. CAPÍTULO 4. Validação do modelo de prognóstico da ocorrência de toxidez por ferro em arroz irrigado através da estimativa do Fe^{2+} trocável após o alagamento

6.1. Introdução

A toxidez por ferro em arroz irrigado é um dos mais importantes estresses abióticos a limitar a produção do arroz a nível mundial (Dobermann & Fairhurst, 2000). Estratégias para diminuir os efeitos tóxicos do ferro vêm sendo desenvolvidas, mas, no entanto, há a dificuldade em avaliar o solo com a antecedência necessária, ainda em condições de sequeiro, com objetivo de realizar a previsão do problema, para minimizar os efeitos da acumulação de Fe^{2+} durante o alagamento.

O prognóstico da ocorrência de toxidez por ferro em arroz irrigado é uma ferramenta importante para o produtor, já que permite a ele tomar decisões que visem evitar quedas na produtividade provocadas por este distúrbio anteriormente a instalação da cultura na área. A forma mais eficiente e econômica de contornar o problema é o uso de cultivares tolerantes, mas algumas adequações no manejo também minimizam a toxidez, como calagem prévia do solo, adubação (nitrogenada e potássica), uso de irrigação intermitente (SOSBAI, 2012).

A proposta de SOSBAI (2012) para previsão da ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado, baseada na porcentagem de saturação da CTC por Fe^{2+} (PSFe^{2+}), inicialmente estima o teor de Fe^{2+} trocável acumulado após o alagamento, utilizando o teor de ferro extraído por oxalato de amônio a pH 6,0 (Fe_o pH 6,0). Após é determinado a PSFe^{2+} pela razão entre o Fe^{2+} trocável e a CTC, e, enfim, classifica-se o solo em função da PSFe^{2+} em baixo, médio e alto risco de ocorrência de toxidez por ferro. Em seu trabalho, Wolter (2010) testou esse método e verificou que este foi eficiente para prognosticar a toxidez por ferro para o grupo de onze solos que foram avaliados. No entanto, nesse estudo a maioria dos solos usados foi da Zona Sul do Rio Grande do Sul, necessitando assim, verificar se o método é eficiente também para outros solos das diferentes regiões produtoras de arroz irrigado do Estado.

No Capítulo II é verificado que o ferro trocável é estimado com maior exatidão quando se utiliza além do ferro extraído por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 como variável preditora, também manganês extraído por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 (Mn_o pH 6,0) e C orgânico (determinadas em amostras em condições de sequeiro). Espera-se que a utilização dessa melhor estimativa de Fe^{2+} trocável após o alagamento

comparado ao estimado apenas pelo ferro extraído por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 venha a melhorar a previsão de ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado pelo método descrito em SOSBAI (2012). No entanto, não se tem estudos que comprovem se essa melhor estimativa do ferro trocável irá se refletir numa melhora da eficiência de prognóstico da toxidez por ferro para o arroz irrigado.

Assim, as hipóteses do trabalho são: que o método proposto por SOSBAI (2012) e o definido no Capítulo II são eficientes para prognosticar o risco de ocorrência da toxidez por ferro para o arroz irrigado, e que o ferro trocável estimado com o uso das variáveis predictoras: C orgânico, ferro e manganês extraídos por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 definido no Capítulo II, tem melhor previsibilidade do risco de ocorrência da toxidez por ferro comparado ao método proposto em SOSBAI (2012).

Objetivou-se com o presente trabalho comparar o prognóstico do risco de toxidez por ferro do método proposto por SOSBAI (2012) usando o ferro trocável predito pelo ferro extraído por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 e quando ele é estimado pela adição das variáveis C orgânico e manganês extraídos por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 conforme proposto no Capítulo II; e verificar se esses critérios de interpretação para prognóstico do risco de toxidez por ferro em arroz irrigado por alagamento proposto por SOSBAI (2012) e os definidos no Capítulo II a partir de variáveis determinadas de amostras de solos secos são válidos para as principais classes de solos de várzea do Estado.

6.2. Material e Métodos

Para atingir os objetivos, foram conduzidos quatro experimentos em casa de vegetação do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel (FAEM), da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Os tratamentos foram compostos por amostras de solos de várzea das principais regiões produtoras de arroz do Rio Grande do Sul, sendo estruturados num unifatorial e os vasos dispostos em um delineamento em blocos casualizados com quatro repetições. Assim foram utilizados no primeiro experimento nove solos da região da zona sul, no segundo experimento 10 solos da região da fronteira oeste, no terceiro 11 solos da região da campanha e no quarto experimento 13 solos das regiões da depressão central e planície costeira, que somados atingiram 43 solos, totalizando 172 unidades experimentais. As unidades experimentais foram compostas por amostras de 6 kg de solo seco e 4 plantas de arroz da cultivar BRS Pelota, acondicionadas em vasos plásticos. Foi utilizado essa cultivar,

pois, além de apresentar um alto potencial produtivo ela é classificada como suscetível à toxidez por ferro (SOSBAI, 2012).

As amostras de solo foram formadas pela camada superficial (0-20 cm) dos 43 solos de várzea do Estado (no Apêndice 3 encontra-se o município de coleta de cada amostra de solo). Após a coleta as amostras foram secas ao ar, destorroadas, passadas em peneira com abertura de malha de 10 mm e colocadas em vasos plásticos de 8 dm³, em quantidade equivalente a 6 kg de solo seco por vaso. Uma sub-amostra de cada unidade experimental foi coletada, passada em peneira com abertura de 2 mm e reservada para as determinações de C orgânico, da CTC potencial do solo e outros atributos químicos (Apêndice 4 e 5) que foram realizadas segundo metodologia descrita por Tedesco et al. (1995). Ainda nas mesmas sub-amostras de solo foram realizadas as extrações de Fe e Mn extraídos com oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 na relação solo:extrator de 200 de amostras moídas em gral, segundo método clássico desenvolvido por Schwertmann (1988) e método descrito em Vahl et al. (1999) que modificou o pH do extrator para 6,0 (Apêndice 5).

Em cada vaso, com 6 kg de solo seco previamente peneirado foi realizada a adubação de base aplicando-se a quantidade equivalente a 180 kg ha⁻¹ de P₂O₅, 64 kg ha⁻¹ de N e 120 kg ha⁻¹ de K₂O, sendo o fósforo e nitrogênio na forma de Di-amônio-fosfato (DAP) e o potássio na forma de cloreto de potássio. As doses correspondem duas e uma vez e meia a maior necessidade de adubação para fósforo e potássio respectivamente, conforme as tabelas de recomendação de adubação da CQFS-RS/SC (2004). A essa adubação exclui-se o primeiro experimento, onde apenas foi realizada a adubação de base com fósforo na forma de superfostato triplo, sendo aplicada a quantidade equivalente a 360 kg ha⁻¹ de P₂O₅, baseado em uma adubação pela capacidade máxima de adsorção de fósforo (CARDOSO, 2007). O adubo foi aplicado individualmente nas amostras de solo de cada vaso, sendo misturado uniformemente aos 6 kg de solo em uma lona plástica.

Após a adubação de base, à medida que as amostras de solo foram colocadas nos vasos, acomodou-se os dispositivos de coleta da solução do solo (SOUSA et al., 2002) na profundidade de 10 cm da superfície do solo, que consistiam de tubos de polietileno com duas fileiras de orifícios recobertos com tela de nylon, construído na forma de espiral acoplado a um sifão de vidro projetado para fora do vaso. Isso permite a retirada da solução do solo sem utilizar sucção forte, evitando dessa maneira o entupimento da tela de nylon ou o arrastamento de partículas de solo junto com a

solução. Em seguida foi adicionada água destilada em cada unidade experimental a fim de chegar a 18% de umidade gravimétrica. Logo após os vasos foram cobertos com um plástico transparente e mantiveram-se incubados por um período de 7 dias.

Sementes da variedade BRS Pelota foram pré-germinadas durante um período de três dias em bandejas com papéis toalhas umedecidos. Depois de pré-germinadas foram transplantadas 12 sementes em cada vaso. O solo foi mantido saturado por cinco dias para que as plântulas de arroz fixassem as raízes ao solo e desenvolvessem parte aérea suficiente para suportar a lâmina de água aplicada ao fim do período. Uma lâmina de água de 5 cm de altura foi mantida constante até o final do experimento através de irrigações diárias com água destilada. Realizou-se um desbaste das plantas aos dez dias do transplante, deixando-se quatro plantas de arroz por vaso.

Foram realizadas adubações de cobertura de nitrogênio e potássio na forma de ureia e cloreto de potássio. Para facilitar a aplicação dos adubos sobre a lâmina de água, em função das pequenas quantidades, diluiu-se a ureia e o cloreto de potássio em água destilada e aplicou-se o volume de 20 mL dessa solução com uma seringa calibrada a cada unidade experimental.

As coletas de solução do solo foram realizadas semanalmente após o alagamento do solo. Após a coleta as amostras foram filtradas em filtro milipore de 0,45 μm , transferindo-se aproximadamente 30 mL de solução para frascos de vidro, contendo 1 mL de HCl 3 mol L⁻¹, para que a concentração final de HCl da amostra ficasse em torno de 0,1 mol L⁻¹, possibilitando dessa maneira, a análise da composição química das amostras em laboratório. Nas amostras foram avaliados os teores totais de ferro, manganês, cálcio e magnésio através do fotômetro de absorção atômica, utilizando metodologia descrita em Sousa et al. (2002).

O arroz foi cultivado por um período de 60 dias até o início do período reprodutivo (diferenciação do primórdio da panícula). A coleta da parte aérea das plantas foi realizada com corte rente ao solo em duas épocas de amostragem. A primeira coleta foi realizada aproximadamente 42 dias após o transplante, coletando-se duas planta por vaso e a segunda ocorreu aos 60 dias, coletando-se as outras duas. O material coletado foi seco em estufa a 60°C de temperatura, até peso constante, quando foi determinado o peso de matéria seca em balança de precisão (0,01g). Após o material foi moído para as análises químicas. Foram determinados os teores de Ca, Mg, Mn e Fe da matéria seca seguindo metodologia descrita em Tedesco et al. (1995).

Ainda foi realizada aos 60 dias após o transplante a avaliação da intensidade de sintomas visuais de toxidez por ferro na parte aérea das plantas, previamente ao momento da coleta das plantas, através da porcentagem de folhas com sintomas ($100 \times (\text{n}^\circ \text{ folhas com sintomas} / \text{n}^\circ \text{ total de folhas})$).

Para realização do cálculo da PSFe^{2+} para cada forma de estimativa do ferro trocável (SOSBAI, 2012 e Capítulo II) foram estimados inicialmente os valores do Fe^{2+} trocável conforme descrito em SOSBAI (2012), usando os valores extraídos de $\text{Fe}_o \text{ pH } 6,0$ para estimar as quantidades de ferro trocável durante o alagamento através da equação: $\text{Fe}^{2+} (\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}) = 0,322 + 17,92 \text{ Fe}_o \text{ pH } 6,0 (\text{g } 100\text{cm}^{-3})$ e conforme descrito no Capítulo II, com os resultados de $\text{C}_{\text{orgânico}}$, $\text{Fe}_o \text{ pH } 6,0$ e $\text{Mn}_o \text{ pH } 6,0$ através da equação: $\text{Fe}^{2+} (\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}) = 10,92 + 1,28 \text{ Fe}_o \text{ pH } 6,0 (\text{mmol } \text{dm}^{-3}) - 1,22 \text{ Mn}_o \text{ pH } 6,0 (\text{mmol } \text{dm}^{-3}) + 0,56 \text{ C}_{\text{org}} (\text{g } \text{kg}^{-1})$. Posteriormente com os valores de Fe^{2+} trocável estimado de cada método e da CTC potencial do solo foi calculada a porcentagem de saturação da CTC por Fe^{2+} : $\text{PSFe}^{2+} (\%) = 100 \times \text{Fe}^{2+} (\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}) / \text{CTC}_{\text{pH}7,0}$, e finalmente cada solo foi classificado quanto ao risco de ocorrência de toxidez por ferro segundo a escala de interpretação proposto em SOSBAI (2012) do grau de PSFe^{2+} : baixo ($\text{PSFe}^{2+} < 20$), médio ($21 < \text{PSFe}^{2+} < 40$) e alto ($\text{PSFe}^{2+} > 40$) para cada forma de estimativa do ferro trocável.

Os resultados das quantidades de Fe^{2+} trocável estimados e PSFe^{2+} foram submetidos a análise de variância pelo teste F e quando significativos, as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade de erro (fator qualitativo). Ainda foram realizadas análises de correlação linear simples de Pearson, considerando níveis de significância maiores que 95% ($\alpha < 0,05$). O programa estatístico utilizado para análise dos dados foi o Winstat (Machado & Conceição, 2001).

6.3. Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das quantidades de ferro trocáveis estimadas segundo a equação proposta em SOSBAI (2012) e pela equação determinada no Capítulo II, suas respectivas PSFe^{2+} e classificação de cada solo quanto ao risco de ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado.

Tabela 1. Quantidade de Fe^{2+} trocável estimado a partir de SOSBAI (2012) e a partir da equação do capítulo II com suas respectivas PSFe^{2+} e classificação quanto ao risco de ocorrência de toxidez por ferro, e a porcentagem de folhas com sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz nos solos utilizados nos experimentos.

Solos	Fe^{2+} trocável SOSBAI	PSFe^{2+}	Risco de toxidez por Fe	Fe^{2+} trocável Cap. II	PSFe^{2+}	Risco de toxidez por Fe	Sintomas
	$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$	%		$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$	%		%
1	1,22B	13,7b	Baixo	3,01A	33,8a	Médio	0,3
2	3,91B	12,0a	Baixo	5,68A	17,5a	Baixo	1,8
3	2,52B	27,7b	Médio	4,11A	45,2a	Alto	32,9
4	3,36B	54,1b	Alto	5,31A	85,4a	Alto	20,1
5	2,68B	39,7b	Médio	4,48A	66,6a	Alto	21,2
6	2,55B	38,7b	Médio	4,44A	67,3a	Alto	19,7
7	2,55B	38,3b	Médio	4,30A	64,5a	Alto	13,3
8	3,44B	13,9b	Baixo	7,06A	28,5a	Médio	0,0
9	2,23B	43,8b	Alto	3,89A	76,6a	Alto	10,9
10	1,65A	7,9a	Baixo	0,31B	1,5a	Baixo	0,0
11	1,47A	6,5a	Baixo	1,54A	6,9a	Baixo	0,0
12	1,26A	5,6a	Baixo	0,94A	4,1a	Baixo	0,0
13	0,94A	5,1a	Baixo	0,62A	3,3a	Baixo	0,0
14	1,30A	2,2a	Baixo	1,71A	2,8a	Baixo	0,0
15	1,94B	5,2a	Baixo	2,85A	7,6a	Baixo	0,0
16	1,54A	9,4a	Baixo	0,00B	0,0b	Baixo	0,0
17	2,09A	11,0a	Baixo	1,86A	9,8a	Baixo	0,0
18	2,47A	19,3a	Baixo	1,32B	10,3b	Baixo	0,0
19	1,48B	5,0a	Baixo	2,77A	9,3a	Baixo	0,0
20	2,24B	55,7b	Alto	3,95A	97,9a	Alto	19,4
21	1,09B	15,7b	Baixo	2,41A	34,5a	Médio	0,0
22	1,94B	25,1b	Médio	3,83A	49,6a	Alto	0,0
23	2,10B	33,7b	Médio	3,39A	54,4a	Alto	0,0
24	0,71B	7,8b	Baixo	1,76A	19,2a	Baixo	0,0
25	1,33B	21,5b	Médio	2,85A	45,9a	Alto	0,0
26	2,95B	33,5b	Médio	4,92A	55,8a	Alto	0,0
27	1,99B	17,7b	Baixo	3,80A	33,8a	Médio	0,0
28	2,54B	15,5b	Baixo	4,81A	29,4a	Médio	0,0
29	2,15B	16,2b	Baixo	3,73A	28,2a	Médio	0,0
30	4,78B	31,1b	Médio	6,87A	44,6a	Alto	0,0
31	1,72B	25,2b	Médio	2,94A	42,9a	Alto	29,3
32	2,52B	39,2b	Médio	3,95A	61,6a	Alto	25,0
33	1,69B	32,1b	Médio	3,11A	59,3a	Alto	33,3
34	2,19B	28,3b	Médio	3,99A	51,5a	Alto	30,2
35	2,89B	38,0b	Alto	4,77A	62,7a	Alto	22,8
36	3,05B	48,2b	Alto	5,08A	80,3a	Alto	26,3
37	3,85B	27,0b	Médio	5,71A	40,0a	Médio	22,4
38	1,51B	16,9b	Baixo	3,15A	35,2a	Médio	24,2
39	8,23B	99,9b	Alto	10,36A	125,7a	Alto	31,4
40	1,50B	23,4b	Médio	3,12A	48,5a	Alto	24,1
41	2,58B	34,1b	Médio	3,99A	52,6a	Alto	21,9
42	5,37B	54,3b	Alto	8,62A	87,2a	Alto	24,6
43	3,56B	54,0b	Alto	5,80A	88,1a	Alto	30,0

*Médias seguidas de letras maiúsculas distintas e letras minúsculas distintas nas linhas diferem estatisticamente pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade de erro.

Os valores do Fe^{2+} trocável estimado variaram de $0,71 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no solo 24 até $8,23 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no solo 39, sendo em média de $2,44 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para o método de SOSBAI (2012). Nas estimativas realizadas pelo método do Capítulo II houve variação nos teores de Fe^{2+} trocável de $0,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no solo 16 até $10,36 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no solo 39, sendo em média de $3,78 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ (Tabela 1). Apenas três amostras de solos (10, 16 e 18) apresentaram valores inferiores significativos quando se estimou o Fe^{2+} trocável pelo método do Capítulo II comparado ao método de SOSBAI (2012). Os valores estimados conforme o Capítulo II foram em média maiores em $1,33 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para o grupo dos 43 solos. Conforme os resultados obtidos no Capítulo II quando o Fe^{2+} trocável é estimado a partir da extração de Fe_o pH 6,0, Mn_o pH 6,0 e C orgânico comparado a quando ele é estimado apenas pela extração de Fe_o pH 6,0 se gera valores mais precisos do ferro que é acumulado após o alagamento. Vahl et al. (1999) também observaram melhores coeficientes de determinação dos modelos de estimação de Fe^{2+} trocável quando outras variáveis preditoras eram incluídas a extração de Fe_o pH 6,0.

Os valores da PSFe^{2+} dos solos para o método de SOSBAI (2012) variaram de 2,2% no solo 14 a 99,9% no solo 39 apresentando 19 solos classificados como baixo, 16 solos como médio e oito solos como alto risco de ocorrência de toxidez por ferro. Para o método do Capítulo II os valores da PSFe^{2+} foram de 0% no solo 16 a 125,7% no solo 39, apresentando 12 solos classificados como baixo, oito solos como médio e 23 solos como alto risco de ocorrência de toxidez por ferro (Tabela 1). Em apenas dois solos (16 e 18) que a PSFe^{2+} a partir do método do Capítulo II foi significativamente menor que quando calculada conforme SOSBAI (2012), conseqüentemente comparando-se a classificação dos solos quanto ao risco de ocorrência de toxidez por ferro do método do Capítulo II para o de SOSBAI (2012) teve-se menos amostras classificadas como baixo e médio risco, e mais amostras classificadas com alto risco. Como a PSFe^{2+} é calculada pelo ferro trocável em função da CTC do solo, os maiores valores estimados conforme a equação do Capítulo II do ferro trocável deram origem a maiores valores da PSFe^{2+} e assim maior número de solos classificados com alto de risco de ocorrência de toxidez por ferro por esse método.

Ainda, na Tabela 1 é apresentada a porcentagem de folhas com sintomas de toxidez por ferro. Os sintomas se caracterizaram por manchas de coloração escura (castanho), que começavam na base do limbo foliar e evoluíam para toda folha, com o avanço as folhas atacadas pelas manchas exibiam um leve amarelecimento e acabavam secando. Os sintomas surgiram primeiro nas folhas mais velhas, evoluindo para as mais

novas. As plantas das amostras dos solos 8, 10 a 19 e 21 a 30 não apresentaram sintomas característicos de toxidez por ferro, nas plantas das amostras 1 e 2 os sintomas foram inferiores a 2% das folhas e nas plantas das amostras de 3 a 7, 9, 20 e 31 a 43 os sintomas variaram entre 10,9 a 33,3% das folhas com sintomas de toxidez por ferro (Tabela 1).

A classificação dos solos quanto ao risco de ocorrência de toxidez por ferro foi coerente com a manifestação dos sintomas (Tabela 1). Pelo método de SOSBAI (2012), das 19 amostras que foram classificadas como baixo risco não houve ocorrência de toxidez ou ela foi insignificante (inferior a 2%), com exceção da amostra 38 que apresentou 24,2% de folhas com sintomas. Nas 16 amostras classificadas com médio risco a ocorrência de sintomas variaram de 13,3 a 33,3% de folhas atacadas, sendo que em 5 amostras (22, 23, 25, 26 e 30) não se teve presença de sintomas, enquanto que nas oito amostras classificadas com alto risco de ocorrência de sintomas as plantas apresentaram de 10,9 a 31,4% das folhas com sintomas de toxidez por ferro. Quando a classificação foi realizada com base na estimativa do ferro trocável conforme o Capítulo II, as 12 amostras classificadas com baixo risco não tiveram a ocorrência de sintomas ou ela foi insignificante (inferior a 2%), nas oito amostras classificadas como médio risco apenas as plantas das amostras 37 e 38 tiveram a ocorrência da toxidez por ferro nas folhas com ataque de 22,4 e 24,2% respectivamente, sendo que no restante das amostras não ocorreram sintomas. Nas 23 amostras classificadas com alto risco de ocorrência de sintomas foram observados de 10,9 a 33,3% das folhas com sintomas de toxidez por ferro, com exceção de cinco amostras (22, 23, 25, 26 e 30) que não apresentaram sintomas característicos de toxidez por ferro.

As amostras 22, 25, 26 e 30 foram coletadas em lavoura de arroz com histórico de ocorrência da toxidez por ferro, porém no cultivo em vaso na casa de vegetação não ocorrem manifestações desses sintomas. Esse comportamento contrastante apresentado em alguns solos da condição do campo para a casa de vegetação também foi descrita por Dias (1991) e Gomes et al. (1990) que observaram em seus experimentos de casa de vegetação que os solos da Unidade de Mapeamento Pedregal (Neossolo Regolítico) e da Unidade de Mapeamento Virgínia (Plintossolo Argilúvico) não apresentavam sintomas nas plantas, ou quando surgiam eram com baixa intensidade, enquanto que no histórico de ocorrência de toxidez por ferro a campo a manifestação da intensidade dos sintomas era alta nas plantas cultivadas nesses solos.

Desconsiderando-se aquelas quatro amostras de solos (22, 25, 26 e 30), que apresentaram médio risco de ocorrência de toxidez por ferro pelo método de SOSBAI (2012) e alto risco a partir do Capítulo II e não apresentaram sintomas de toxidez, nota-se que a relação do prognóstico do risco por ambos os métodos com a ocorrência de sintomas torna-se ainda mais efetiva.

Com esses resultados não é possível estabelecer claramente qual é a melhor forma para estimativa do ferro trocável, mas eles demonstram a eficiência da interpretação para prognóstico do risco de ocorrência de toxidez por ferro sugerida por SOSBAI (2012), independente da forma de cálculo do ferro trocável, pois se verificou que a alta $PSFe^{2+}$ de um solo está relacionada a uma maior probabilidade de ocorrência de toxidez por ferro, e em amostra com baixa $PSFe^{2+}$ quase não ocorrem sintomas de toxidez por ferro.

Na Figura 1 é apresentado o gráfico de correlação entre as $PSFe^{2+}$ calculadas conforme cada método de estimativa do ferro trocável. As duas formas de estimativa proporcionaram porcentagens de saturação da CTC por Fe^{2+} fortemente correlacionadas, com $r = 0,96$. Essa alta correlação denota que mesmo com a adição ou não de outras variáveis preditoras (Mn_o , pH 6,0 e C orgânico) além do Fe_o pH 6,0 os resultados da $PSFe^{2+}$ tem comportamento coerente. No entanto a menor inclinação da reta (menor coeficiente angular) observada na Figura 1 reafirma os maiores valores quando a $PSFe^{2+}$ é calculada pela estimativa do ferro trocável conforme o Capítulo II.

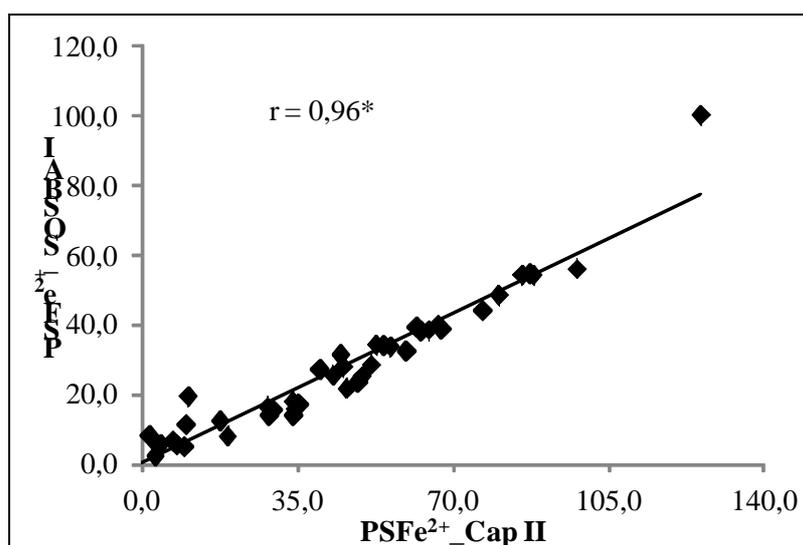


Figura 1. Correlação entre a $PSFe^{2+}$ determinada conforme SOSBAI (2012) com a $PSFe^{2+}$ obtida a partir da estimativa do ferro trocável conforme o Capítulo II.

Na Figura 2 são apresentados os gráficos de correlação da $PSFe^{2+}$ calculado conforme SOSBAI (2012) e da $PSFe^{2+}$ estimando-se o ferro trocável conforme o

Capítulo II com a concentração de ferro na solução do solo no momento da coleta das plantas e com a fração molar de ferro pelos cátions divalentes na solução do solo também no momento da coleta das plantas de arroz. Independente da forma de determinação, a $PSFe^{2+}$ apresentou correlação significativa e positiva com a concentração do ferro na solução e com a fração molar do ferro pelos cátions divalentes na solução, ou seja a medida que a $PSFe^{2+}$ aumenta ocorre aumento da concentração de ferro e aumento da fração molar de ferro pelos outros cátions divalentes na solução do solo (Figura 2).

Os coeficientes de correlação da concentração de ferro na solução do solo com as $PSFe^{2+}$ foram altos, independente do modo da estimativa do ferro trocável, sendo que a $PSFe^{2+}$ de SOSBAI (2012) foi maior ($r=0,81$) comparada a $PSFe^{2+}$ calculada conforme o Capítulo II ($r=0,73$) (Figura 2b e 2a). Da mesma forma, independente do modo da estimativa do ferro trocável, a correlação das $PSFe^{2+}$ com a fração molar de ferro pelos cátions divalentes na solução do solo foi alta, sendo que a $PSFe^{2+}$ calculada conforme o Capítulo II apresentou maior coeficiente de correlação ($r=0,86$) comparada a $PSFe^{2+}$ de SOSBAI (2012) ($r=0,83$) (Figura 2c e 2 d).

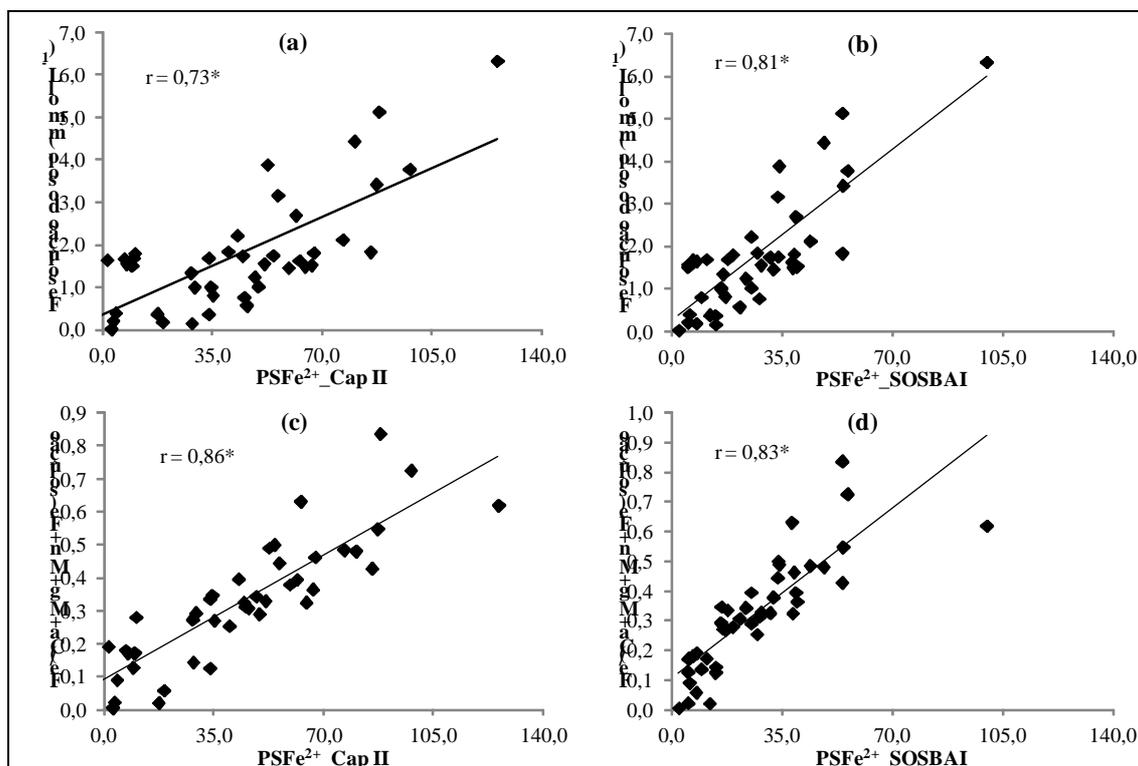


Figura 2. Correlação da a $PSFe^{2+}$ obtida da estimativa do ferro trocável a partir da equação do Capítulo II com o ferro na solução do solo (a) e com a fração molar de ferro na solução do solo (c), e correlação da a $PSFe^{2+}$ determinada conforme SOSBAI (2012) com o ferro na solução do solo (b) e com a fração molar de ferro na solução do solo (d).

A maior correlação das $PSFe^{2+}$ com a fração molar de ferro pelos cátions divalentes comparada a concentração de ferro na solução do solo já era esperada, pois como Saeki et al. (2004) verificaram que entre os cátions divalentes Fe^{2+} , Mn^{2+} e Ca^{2+} não há preferência entre eles na adsorção na fase sólida, logo a relação dos cátions na solução do solo deve ser proporcional a porcentagem que eles ocupam na fase trocável.

A $PSFe^{2+}$ obtida através de SOSBAI (2012) apresentou melhor correlação com a concentração de ferro na solução, já a $PSFe^{2+}$ obtida conforme o Capítulo II teve melhor coeficiente de correlação com a fração molar de ferro na solução. Logo, não se tem como afirmar qual dos dois métodos relaciona-se melhor com os atributos da solução do solo, mas que ambos métodos apresentaram próximas e forte relação com o ferro após o alagamento do solo. Esses resultados denotam a eficiência do método em relacionar-se com o comportamento do ferro após o alagamento do solo, já que a $PSFe^{2+}$ é calculada a partir de uma variável (Fe^{2+} trocável) que é estimada a partir de uma amostra de solo coletada anterior ao alagamento do solo.

Na Figura 3 são apresentados os gráficos de correlação da $PSFe^{2+}$ calculado conforme SOSBAI (2012) e da $PSFe^{2+}$ estimando-se o ferro trocável conforme o Capítulo II com a porcentagem de folhas com sintomas de toxidez por ferro, com o peso de matéria seca das plantas de arroz aos 60 dias após o transplante, com o teor de ferro no tecido das plantas e com a fração molar de ferro pelos cátions divalentes no tecido das plantas de arroz.

Independente da forma de determinação, a $PSFe^{2+}$ apresentou correlação positiva com a porcentagem de folhas com sintomas de toxidez por ferro, ou seja a medida que a $PSFe^{2+}$ aumenta ocorre aumento dos sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz (Figura 3a e 3b). O coeficiente de correlação da porcentagem de folhas com sintomas de toxidez por ferro com a $PSFe^{2+}$ obtida por SOSBAI (2012) foi menor ($r=0,67$) comparada a $PSFe^{2+}$ calculada conforme o Capítulo II ($r=0,69$).

Observa-se que os sintomas de toxidez por ferro ocorreram apenas a partir de 35% da $PSFe^{2+}$ obtida pelo método do Capítulo II e a partir de 23 % quando calculada conforme SOSBAI (2012) (com exceção da amostra 38 que apresentou sintomas já com 16,9%), ou seja, quando o ferro trocável correspondeu a 35% e 23% do total de cátions trocáveis presentes nos sítios de troca, respectivamente. Tais resultados evidenciam que a divisão de classes quanto ao risco de ocorrência de toxidez por ferro proposta por SOSBAI (2012) está bem ajustada, para o grupo de solos testado.

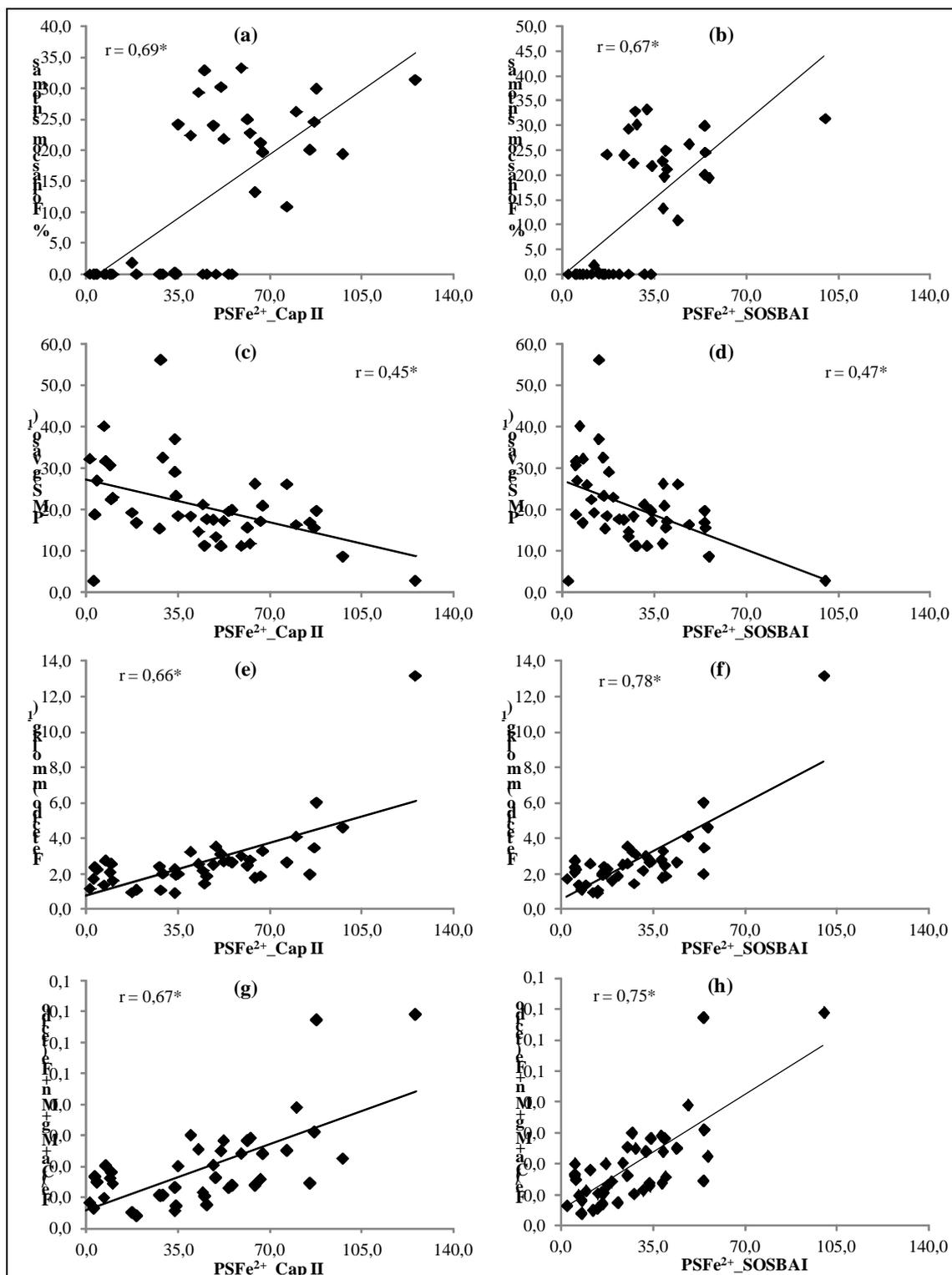


Figura 3. Correlação da PSFe²⁺ obtida da estimação do ferro trocável a partir da equação do Capítulo II com a porcentagem de folhas com sintomas (a), com a massa de matéria seca da parte aérea aos 60 dias após o transplante (c), com o teor de ferro no tecido das plantas de arroz (e) e com a fração molar de ferro no tecido das plantas de arroz (g), e correlação da PSFe²⁺ determinada conforme SOSBAI (2012) com a porcentagem de folhas com sintomas (b), com a massa de matéria seca da parte aérea aos 60 dias após o transplante (d), com o teor de ferro no tecido das plantas de arroz (f) e com a fração molar de ferro no tecido das plantas de arroz (h).

As relações apresentadas na Figura 3 evidenciam uma boa estimativa da ocorrência de sintomas de toxidez por ferro a partir do uso da $PSFe^{2+}$, demonstrando que sua utilização é vantajosa, uma vez que ela é calculada com base na análise de solo seco, possibilitando o diagnóstico do risco de toxidez por ferro de uma lavoura, e assim medidas preventivas podem ser tomadas para diminuir esse problema.

O peso de matéria seca das plantas de arroz correlacionou-se negativamente com a $PSFe^{2+}$, ou seja, a medida que aumentou a $PSFe^{2+}$ diminuiu o peso de matéria seca das plantas de arroz. A redução da produção de matéria da parte aérea devido a ocorrência de sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz já foi observado em diversos trabalhos (PILLON, 1994; AUDEBERT & SAHRAWAT, 2000; WOLTER, 2010; SCHMIDT et al., 2013), e como a $PSFe^{2+}$ está relacionada diretamente com a ocorrência da toxidez por ferro, o seu aumento ocasionará diminuição na parte aérea das plantas de arroz.

O coeficiente de correlação do peso de matéria seca das plantas de arroz com a $PSFe^{2+}$ foi significativo, porém seus valores foram baixos, com $r=0,47$ para a $PSFe^{2+}$ obtida por SOSBAI (2012) e $r=0,45$ a partir do Capítulo II (Figura 3c e 3d). Esses valores baixos dos coeficientes já eram esperados, pois como se trabalhou com 43 amostras de solos distintas, a heterogeneidade quanto a o teor de matéria orgânica, CTC, aspectos físicos e biológicos contribuíram para que ocorresse esse comportamento na produção de matéria seca.

A $PSFe^{2+}$ apresentou correlação positiva com a concentração do ferro no tecido das plantas de arroz e com a fração molar do ferro pelos cátions divalentes no tecido, ou seja a medida que a $PSFe^{2+}$ do solo aumentou ocorreu aumento do teor de ferro absorvido pelas plantas e aumento da fração molar de ferro pelos outros cátions divalentes no tecido das plantas de arroz (Figura 3e, 3f, 3g, 3h).

Os coeficientes de correlação do teor de ferro no tecido com as $PSFe^{2+}$ foram altas, independente do modo da estimação do ferro trocável, sendo que a $PSFe^{2+}$ de SOSBAI (2012) foi maior ($r=0,78$) comparada a $PSFe^{2+}$ calculada conforme o Capítulo II ($r=0,66$) (Figura 3e e 3f).

A correlação das $PSFe^{2+}$ com a fração molar de ferro pelos cátions divalentes no tecido das plantas foi semelhante a do teor de ferro, alta, independente do modo da estimação do ferro trocável, sendo que a $PSFe^{2+}$ de SOSBAI (2012) apresentou maior coeficiente de correlação ($r=0,75$) comparada a $PSFe^{2+}$ calculada conforme o Capítulo II ($r=0,67$) (Figura 3g e 3h).

Analisando os coeficientes de correlação da Figura 3 das duas formas de estimação da $PSFe^{2+}$, o método a partir do Capítulo II possuiu a melhor correlação com a porcentagem de folhas com sintomas e o método a partir de SOSBAI (2012) teve melhor coeficiente com as demais variáveis, ou seja, não se teve um método que foi superior em todas as correlações, dificultando a definição do melhor estimador. No entanto, todos os coeficientes foram próximos entre os métodos, o que evidencia a eficiência de ambos para utilização na interpretação para prognóstico do risco de ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado. Assim, como o método de SOSBAI (2012) utiliza menor número de variáveis a serem determinadas, ou seja, maior facilidade de execução, a estimação do ferro trocável obtido apenas pelo ferro extraído por oxalato de amônio pH 6,0 é o método indicado como mais eficiente para prognosticar o risco de ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado.

6.4. Conclusões

O método proposto por SOSBAI (2012) é mais eficiente quando comparado ao método do Capítulo II para prognosticar o risco de ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado.

A interpretação para prognóstico do risco de ocorrência da toxidez por ferro em arroz irrigado proposto por SOSBAI (2012) e o método do Capítulo II, baseados na $PSFe^{2+}$, são eficientes para a previsão da ocorrência do problema para o grupo de solos do estudo.

O uso das variáveis C orgânico, ferro e manganês extraídos por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0 produz estimativas com valores maiores de ferro trocável e da $PSFe^{2+}$, com maior número de amostras classificadas como alto risco de ocorrência de toxidez por ferro, do que quando realizada somente pela extração do ferro por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O ferro trocável é raramente determinado em amostras de solos, e como no solo em condição de alagamento ele se encontra na forma de Fe^{2+} , que é muito mais instável, a dificuldade em sua determinação torna-se mais elevada ainda. Verificou-se que uso da solução extratora de $\text{KCl } 1\text{mol L}^{-1}$ ocasionou a subdeterminação do Fe^{2+} trocável após o alagamento, pela dificuldade dessa determinação. A forma eficiente encontrada para contornar esse problema foi a realização da estimativa do ferro trocável após o alagamento, através da estimativa CTC efetiva após alagamento pelo aumento do pH do solo e com a diferença dessa pela soma de Ca, Mg, Mn, K e Na, estimar o Fe^{2+} trocável após alagamento, corrigindo dessa forma a subdeterminação da extração.

A partir da variável resposta ferro trocável estimado após o alagamento foi possível a realização de um modelo de quantificação do Fe^{2+} trocável durante o alagamento através de variáveis determinadas em amostras coletadas antes do alagamento. Verificou-se que o ferro trocável é estimado com maior exatidão ($R^2_{\text{múltiplo}} = 0,78$) quando se utilizam como variáveis preditoras o C orgânico, ferro e manganês extraídos por oxalato de amônio 0,2M pH 6, mas que essa estimativa pode ser realizada apenas com o uso do ferro extraído por oxalato de amônio 0,2M pH 6 ($R^2 = 0,50$) (forma que é usada por SOSBAI, 2012). Também foi verificado que o ferro extraído por oxalato de amônio 0,2M pH 3, emitido nos laudos de análise do solo, não apresentam contribuição significativa para a predição do Fe^{2+} trocável. Essas variáveis preditoras utilizadas para a estimativa já são emitidas no laudo de análise do solo, sendo que se deve adaptar a forma de extração de ferro, passando a ser utilizado a extração a partir de uma amostra moída em gral na relação solo:extrator de 200, e ao invés de oxalato de amônio 0,2M pH 3,0, alterar o pH para 6,0. Esse extrato também é utilizado para a determinação do manganês extraído por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0.

Essa quantidade de Fe^{2+} trocável que será acumulado durante o alagamento possibilita uma forma para a previsão da ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado. Para isso, SOSBAI (2012) estabelece relações entre o Fe^{2+} trocável e a CTC potencial do solo, originando a Porcentagem de Saturação da CTC por Fe^{2+} (PSFe^{2+}), que, para determinação do risco de ocorrência de toxidez por ferro, dependerá da relação entre esta e a ocorrência do distúrbio na cultura.

Para a verificação se as classes de SOSBAI (2012) são relacionadas com o surgimento dos sintomas de toxidez por ferro foi realizado experimento em solução

nutritiva usando a fração molar de ferro pelos cátions divalentes, sendo verificado que o surgimento dos sintomas apenas ocorreu a partir da fração de 0,60 de ferro pelos cátions divalentes na solução nutritiva. No entanto, não foi detectado mudança nos teores de ferro no tecido das plantas de arroz quando se variou a fração molar de ferro pelos cátions divalentes em solução nutritiva. Isso ocorreu porque em todas as amostras o ferro já se encontrava em teores muito altos no tecido. Talvez isso tenha acontecido em função das plantas passarem pela maior parte do tempo na solução nutritiva contendo os tratamentos (31 do total de 45 dias), cuja concentração de ferro era de $1,79 \text{ mmol L}^{-1}$ (100 mg L^{-1}), diferente do que ocorre na lavoura de arroz.

O método de SOSBAI (2012) baseada na PSFe^{2+} foi eficiente para prever a ocorrência de sintomas de toxidez por ferro nas plantas de arroz, para o grupo de 43 solos deste estudo. Dos solos testados se verificou que a alta PSFe^{2+} de uma amostra de solo está relacionada a uma maior probabilidade de ocorrência de toxidez por ferro, e em amostra com baixa PSFe^{2+} quase não ocorrem sintomas de toxidez por ferro.

Como o uso das variáveis predictoras C orgânico, ferro e manganês extraídos por oxalato de amônio 0,2M pH 6 melhora a exatidão da estimação do ferro trocável comparado a estimação apenas pela extração de ferro, esperava-se que ao usar-se esse ferro trocável no método proposto por SOSBAI (2012) resultaria em melhores prognósticos do risco de ocorrência de toxidez por ferro nas plantas de arroz. Entretanto, pelos resultados do grupo de 43 solos estudados não foi o que ocorreu. As correlações com as duas formas de cálculos da PSFe^{2+} com os atributos relacionados com a toxidez por ferro mostraram coeficientes bem próximos, impossibilitando a definição do melhor método. No entanto, como o método de SOSBAI (2012) utiliza um número menor de variáveis a serem determinadas (maior facilidade de execução) é o método mais eficiente para prognosticar o risco de ocorrência de toxidez por ferro para o arroz irrigado.

Todas as correlações realizadas com a PSFe^{2+} e os atributos dos solos relacionados com a toxidez por ferro originaram associações significativas e positivas, ou seja, mantiveram-se como o esperado teoricamente. Assim, quando um solo apresentou alta PSFe^{2+} , teve concentrações altas de ferro na solução, maiores porcentagens de folhas com sintomas de toxidez por ferro, e maiores teores de ferro no tecido das plantas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIFARIN, A.O. Grain yield loss due to iron toxicity. **West Africa Rice Development Association Technical Newsletter**, Bouaké, v.8, p.1-2, 1988.

ABRAHAM, M.J.; PANDEY, D.K. Performance of selected varieties and advance generation genotypes in rainfed lowland iron toxic soil. **International Rice Research Newsletter**, Los Baños, v. 14, p. 21-21, 1989.

ABU, M.B.; TUCKER, E.S.; HARDING S.S.; SESAY, J.S. Cultural practices to reduce iron toxicity in rice **International Rice Research Newsletter**, Los Baños, v. 14, p. 19-19, 1989.

AUDEBERT, A.; SAHRAWAT, K.L. Mechanisms for iron toxicity tolerance in lowland rice. **Journal of Plant Nutrition**, Philadelphia, v.23, p.1877-1885, 2000.

AYOTADE, K.A. Reaction of some rice varieties to iron toxicity in flooded strongly acid ferralitic soil in Nigeria. **West Africa Rice Development Association Technical Newsletter**, Bouaké, v. 1, p. 11-11, 1979.

BECKER, M. & ASCH, F. Iron toxicity - Conditions and management concepts. **J. Plant Nutr. Soil Sci.**, 168:558- 573, 2005.

BENCKISER, G.; OTTOW, J.C.G.; SANTIAGO, S.; WATANABE, I. Iron toxicity – Effect of phosphorus, potassium, calcium and magnesium fertilization on rhizoflora, redox potential and iron uptake by different rice varieties (*Oryza sativa* L.). **Landw. Forschung** 36, 285–299. 1983.

BLUME, H.P. The fate of iron during soil formation in humid-temperate environment. In: STUCKY, J. W.; GOODMAN, B. A. & SCHWERTMANN, U., Eds. **Iron in soils and Clay minerals**. Holland, D. Reidel. Cap. 21. 749-777. 1988.

BRASIL. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife: Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária, 1973. 431p.

BRESOLIN, A. P. S. **Caracterização morfológica e análise da expressão gênica em arroz (*Oryza sativa* L.) sob estresse por ferro**. 2010. 143f. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

CAMARGO, F. A., O.; SANTOS, G. A.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, v.29, n.1, p. 171-180, 1999.

CAMARGO, O. A.; CASTRO, O. M.; VIEIRA, S. R.; QUAGGIO, J. A. Alteração de atributos químicos do horizonte superficial de um latossolo e um podzólico com a calagem. **Scientia Agrícola**, v.54, p.1-8,1997.

CARDOSO, E.F. **Adubação fosfatada para o arroz irrigado em solos com diferentes capacidades de adsorção de fósforo**. 2007. 83f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Agronomia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

CHAN, K.Y.; DAVEY, B.G.; GEERING, H.R. Adsorption of magnesium and calcium by a soil with variable charge. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.43, p.301-304, 1979.

CHEMA, S.S.; CHAUDHARY, U.; TAKKAR, P.N.; SHARMA, B.D. Effect of dates of transplanting on uptake of micronutrients by rice cultivars of different growth stages. **Journal Research Punjab Agricultural University**, Ludhiana, v. 27, p. 199-206, 1990.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - RS/SC. **Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Porto Alegre: SBCSNRS/ EMBRAPA-CNPT, 2004, 400 p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Nono levantamento, junho 2014 / Companhia Nacional de Abastecimento, – Brasília : Conab, 2014.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo. I. conceitos básicos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 505-572.

CURIE, C.; BRIAT, J.F. Iron transport and signaling in plants. **Annu. Rev. Plant Biol.** v.54, p.183–206. 2003.

DIAS, A.D. **Caracterização de parâmetros do solo aerado que permitam prever a ocorrência da toxidez por ferro em arroz irrigado (*Oryza Sativa* L.)**. 1991. 69 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 1991.

DIJKSHOORN, W.; SUJITNO, S.A.; ISMUNADJI, M. Potassium uptake by rice plants and interation with other cátions. **Plant and Soil**, The Hague, v. 40, p. 525-534, 1974.

DOBERMANN, A.; FAIRHURST, T.H. Rice: nutrient disorders and nutrient management. Manila, The Philippines: **International Rice Research Institute**. 191p, 2000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

FAGERIA, N. K.; BARBOSA FILHO, M. P.; CARVALHO, J. R. P. Influence of iron on growth and absorption of P, K, Ca and Mg by rice plant in nutrient solution. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira** 16: 483–488, 1981.

FAGERIA, N.K. Influence of iron on nutrient uptake by rice. **International Rice Research Newsletter**, Los Baños, v. 13, p. 20-21, 1988.

FAGERIA, N.K.; BARBOSA FILHO, M.P.; CARVALHO, J.R.P.; RANGEL, P.H.N.; CUTRIM, V.A. Avaliação preliminar de cultivares de arroz para tolerância à toxidez de ferro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v.19, n.10, p. 1278-1280. 1984.

FARIAS, M.O. **Efeito da adubação com fósforo e potássio na toxidez de ferro em arroz irrigado**. 2007. 43 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2007.

FAVRE, F.; TESSIER, D.; ABDELMOULA, M.; GÉNIN, J.M.; GATES, W.P.; BOIVIN, P. Iron reduction and changes in cation exchange capacity in intermittently waterlogged soil. **European Journal of Soil Science** 53: 175–183, 2002.

FEDER, F.; TROLARD, F.; KLINGELHOEFER, G.; BOURRIÉ, G. Variations with time and depth of the Fe^{3+}/Fe^{2+} molar ratio in fougérite in a Gleysol. Evidence from in situ Mössbauer spectroscopy and soil solution composition. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 69: 4463-4483, 2005.

GAUDIO, A. C.; ZANDONADE, E. . Proposição, Validação e Análise dos Modelos que Correlacionam Estrutura Química e Atividade Biológica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n.5, p. 658-671, 2001.

GOMES, A. da S.; SILVEIRA, R.J.; SANTOS FILHO, B.G.; PAULETTO, E.A. **Problemática da toxicidade e ferro em arroz irrigado no RS**. Pelotas, EMBRAPA – CPATB, 1990. (EMBRAPA. PNP Arroz Projeto 00187026/0). Projeto concluído.

GONÇALVES, G. K. ; MEURER, E. J. ; BORTOLON, L. ; GONÇALVES, D.R.N. . Relação entre óxidos de ferro e de manganês e a sorção de fósforo em solos no rio grande do sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1633-1639, 2011.

GUERINOT, M.L.; YI, Y. Iron: nutritious, noxious, and readily available. **Plant Physiology**, 104, 815-820. 1994.

HARMSSEN, K.; VAN BREEMEN, N. Translocation of iron in sulfate acid soils: II. Reduction and diffusion of dissolved ferrous iron. **Soil Science Society American Proceedings**, 39, 1148-1153. 1975.

HOWELER, R.H. Iron-induced orange disease of rice in relation to physico-chemical changes in a flooded oxisol. **Soil Science Society of America. Proceedings**, Madison, v.37, p.898-993, 1973.

INDA JUNIOR, A.V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, p.1139-1147, 2003.

ISHIMARU, Y.; SUZUKI, M.; TSUKAMOTO, T.; SUZUKI, K.; NAKAZONO, M.; KOBAYASHI, T.; WADA, Y. WATANABE, S.; MATSUHASHI, S.; TAKAHASHI, M.; NAKANISHI, H.; MORI, S.; NISHISAWA, N.K. Rice plants take up iron as an Fe^{3+} -phytosiderophore and as Fe^{2+} . **Plant Journal**. v.45, p. 335-346. 2006.

KÄMPF, N. O ferro no solo. In: REUNIÃO SOBRE FERRO EM SOLOS INUNDADOS, 1., 1987, Goiânia. **Anais...** Goiânia: CNPAF/EMBRAPA, 1988. p. 35-71.

KIRK, G. J. D. The biogeochemistry of submerged soils. 2004. *Chichester, UK: Wiley*.
LANTIN, R.S.; NEUE, H.U. Iron toxicity: a nutritional disorder in wetland rice. **Lavoura Arrozeira**, Porto Alegre, v. 42, p. 3-8, 1989.

LANTIN, R.S.; NEUE, H.U. Iron toxicity: a nutritional disorder in wetland rice. In: REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 18, Pelotas, 1988. **Anais**. Pelotas: 1988. 16p. (Palestra apresentada).

LINDSAY, W.L. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability. **Plant and Soil**, 130: 27-34, 1991.

MACHADO, A.A.; CONCEIÇÃO, A.R. **WinStat – Sistema de Análises Estatísticas para Windows**, versão 2.0, NIA – Núcleo de Informática Aplicada, UFPel, CD-ROOM, 2003.

MACHADO, P. L. O. A. **Considerações gerais sobre a toxicidade do alumínio nas plantas**. Rio de Janeiro: EMBRAPACNPS, 1997. 22p. (Documentos, 2)

MADRUGA, E.F. **Efeito da aplicação de material vegetal e nitrato sobre a redução do solo**. 1999. 45f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Agronomia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 1999.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London, Academic Press Inc., 674p. 1986.

MARSCHNER, H.; ROMHELD, V.; KISSEL, M. Different strategies in higher plants in mobilization and uptake of iron. **J. Plant Nutr.** 9, 3–7, 1986.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.C. Iron oxide removal from soil and clay by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: National conference on clay minerals, 7, **Anais...** New York, 1960.

MENGEL, K. Einführung in den Stoffwechsel der Pflanze. G. Fischer Verlag, Stuttgart, 1972.

MEURER, E.J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C.A. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E.J. (editor). **Fundamentos de química do solo**. 5.ed. Porto Alegre: Evangaf, p.113-154, 2012.

MOORE, P.A.; PATRICK, W.H. Iron availability and uptake by Rice in Acid Sulfate Soils. **Soil Science Society American Journal**. Madison, v.53, p.471-476, 1989.

MOORMANN, F.R.; VAN BREEMEN N. **Rice: Soil, Water, Land**. Manila: International Rice Research Institute. 1978.

MOREL, D.A.; MACHADO, M.O. Identification of iron toxicity in Brazil. **International Rice Research Newsletter**, Los Baños, v. 6, p. 9-9, 1981.

MUNCH, J.C.; OTTOW, J.C.G. Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity. **Science**. 129, 15–31. 1977.

OLIVEIRA, C. de; VELLOSO, A.C.X.; LEAL, J.R. Processos redox em Gleis Húmicos do Estado do Rio de Janeiro: I Variações eletroquímicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.17, n.1, p. 17-22, 1993.

OLIVEIRA, C.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X. Processos redox em gleis húmicas do Estado do Rio de Janeiro: IV. Variação no "status redox" (pe+pH) de solos cultivados com arroz alagado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.17, n.1, p. 35-39, 1993.

OTTOW, J.C.G. Bacterial mechanism of iron reduction and gley formation. In: Schlichting E, Schwertmann U, eds. **Pseudogley and Gley**. Weinheim: International Soil Science Society, 29–35, 1973.

OTTOW, J.C.G.; BENCKISER, G.; WATANABE, I.; SANTIAGO, S. Multiple nutritional soil stress as the prerequisite for iron toxicity of wetland rice (*Oriza Sativa* L.). **Tropical Agriculture**, Trinidad, 60:102-6, 1983.

OTTOW, J.C.G.; MUNCH, J.C. Mechanisms of reductive transformations in the anaerobic microenvironment of soils. **Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology**, 2, 483-491, 1969.

PARFITT, R.L. Chemical properties of variable charge soils In: THENG, B.K.G. (Ed.) **Soil with variable charges**. New Zealand Soil Science Society: Lower Hutt, 1980. p.167-194.

PILLON, C.N. **Propriedades de solos associadas à ocorrência de sintomas de toxidez de ferro em arroz irrigado por inundação**. 1994. 107 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1994.

PONNAMPERUMA, F. N.; Bradfield, R.; Peech, M. Physiological disease of rice attributable to iron toxicity. **Nature** 175: 265, 1955.

PONNAMPERUMA, F.N. Chemical kinetics of wetland rice soil relative to soil fertility. In: International Rice Research Institute. **Wetland soils: Characterization, classification and utilization**. Los Baños, Int. Rice Res. Inst. 1985 p. 71-89.

PONNAMPERUMA, F.N. Dynamic aspects of flooded soils and the nutrition of the rice plant. In: Symposium on the Mineral Nutrition of the Rice Plant, 1964, Los Baños. **Proceedings**. Baltimore: IRRI, 1965. p.295-328.

PONNAMPERUMA, F.N. Electrochemical changes in submerged soils and the growth of rice. In: **Soils & rice**. Los Baños, Philippines, IRRI, 1978. p. 421-441.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 24, p. 29-96, 1972.

PRADE, K.; OTTOW, J.C.G.; JACQ, V.A.; MALOUF, G.; LOYER, J.Y. Relationships between the properties of flooded rice soils and iron toxicity in Lower Casamance (Senegal). Studies, review and summary of previous work. Cahiers ORSTOM, Serie Pedologie, IRD, Montpellier, France, p. 453-474. 1990.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. Disponível em: <<http://www.r-project.org/>>.

RANNO, S.K. **Estimativa da disponibilidade de fósforo para a cultura do arroz irrigado em solos do RS**. 2004. 139p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

REIS, C.E.S. **Caracterização química e disponibilidade de enxofre em solos de várzea do Rio Grande do Sul**. 2008. 86p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

RÖHMELD, V.; MARSCHNER, H. Mobilization of iron in the rhizosphere of different plant species. *Adv. Plant Nutr.* v.2, p.155± 204. 1986.

SAEKI, K.; WADA, S.; SHIBATA, M. Ca^{2+} - Fe^{2+} and Ca^{2+} - Mn^{2+} exchange selectivity of kaolinite, montmorillonite, and illite. *Soil Science.* 169: 125-132, 2004.

SAHRAWAT, K. L. Iron toxicity in wetland rice and the role of other nutrients. *Journal Plant Nutr.* v..27, p.1471-1504, 2004.

SANTOS, L. S.; OLIVEIRA, A. C. de. Rice iron metabolism:from source to solution. *Journal of Crop Science and Biotechnology.* v. 10, p. 64-72, 2007.

SCHMIDT, F. **Manejo da irrigação por alagamento e a toxidez por ferro no arroz cultivado em casa de vegetação.** 86f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Agronomia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 2009.

SCHMIDT, F.; FORTES, M. A.; WESZ, J.; BUSS, G. L.; SOUSA, R. O. Impacto do manejo da água na toxidez por ferro no arroz irrigado por alagamento. *Revista Brasileira de Ciência do Solo.* 37:1226-1235, 2013

SCHMIDT, W. Mechanisms and regulation of reduction based iron uptake in plants. *New Phytology.* v. 141, p.1–26. 1999.

SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenviroments. In: STUCKY, J. W.; GOODMAN, B. A. & SCHWERTMANN, U., Eds. **Iron in soils and Clay minerals.** Holland, D. Reidel. Cap. 11. 267-308. 1988.

SCHWERTMANN, U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Advanced Soil Science,* Georgetown, v 1, 171–200. 1985.

SILVA, L.S. da; RANNO, S.K. Calagem em solos de várzea e a disponibilidade de nutrientes na solução do solo após o alagamento. *Ciência Rural.* Santa Maria. 35: 1054-1061, 2005.

SINGH, B.P.; DAS, M.; PRASAD, R.N.; RAM, M. Characteristics of Fe-toxic soils and affected plants and their correction in acid Haplaquents of Meghalaya. **Rice Research Newsletter**, Los Baños, v. 17, p. 18-19, 1992.

SMYTH, T.J.; SANCHEZ, P.A. Effects of lime, silicate and phosphorus applications to an oxisol on phosphorus sorption and ion retention. **Soil Science Society of America Journal**, v.44, p.500-504, 1980.

SOSBAI – Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado. **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil**. Reunião Técnica da Cultura do Arroz Irrigado, 29. Gravatal, SC. – Itajaí, SC: SOSBAI, 2012. 179 p.

SOUSA, R.O.; BOHNEN, H.; MEURER, E.J. Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. 26: 343-348, 2002.

SOUSA, R.O.; CAMARGO, F.A.O.; VAHL, L.C. Solos alagados (reações de redox). In: MEURER, E.J. (editor). **Fundamentos de química do solo**. 5.ed. Porto Alegre: Evangaf, 2012. p.177-200.

SOUSA, R.O.; GOMES, A.S.; VAHL, L.C. Toxidez por ferro em arroz irrigado. In: GOMES, A.S.; MAGALHÃES Jr, .A.M. (eds.). **Arroz irrigado no Sul do Brasil**. 1º ed. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2004. p. 305-337.

SOUSA, R.O.; VAHL, L.C.; OTERO, X.L. Química de Solos Alagados. In: MELLO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e Mineralogia do Solo. Parte II – Aplicações**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.485-528.

SPOSITO, G. **The chemistry of Soil**. New York: Oxford University Press. 1989. 277p.

STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C.; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E.; PINTO, L.F.S. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2.ed. Porto Alegre, EMATER/RS-ASCAR, 2008. 222p.

TAKAGI, S.; NOMOTO, K.; TAKEMOTO, T., Physiological aspect of mugineic acid, a possible phytosiderophore of graminaceous plant. **J. Plant Nutr.** v.7, p.469-477. 1984.

TANAKA, A.; NAVASERO, S.A. Manganese content of rice plant under water culture conditions. **Soil Science and Plant Nutrition**, Weinheim, v. 12, p. 67-72, 1966.

TANAKA, A.; TADANO, T. El potassio en relacion con la toxicidad del hierro en El arroz. **Revista de la Potasa**, Suíça, v.21, p.1-12, 1972.

TEDESCO, M.J. GIANELLO, C.; BISSANI, C.A ; BOHNEN, H.; VOLK WEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. rev. e ampl. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS. 1995. 174 p. (Boletim Técnico de Solos, n.5)

TEDESCO, M.J.; BISSANI, C.A. Acidez do solo e seus efeitos nas plantas. In: BISSANI, C.A.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M.J.; CAMARGO, F.A.O. (editores). **Fertilidade dos solos e manejo da adubação de culturas**. Porto Alegre: Genesis, 2004. p.75-92.

VAHL, L. C. **Toxidez de ferro em genótipos de arroz irrigado por alagamento**. 1991. 173 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.

VAHL, L.C. **Disponibilidade de nutrientes para o arroz em solos do Rio Grande do Sul**. 1982. 140 p. Dissertação (Mestrado em Solos) Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1982.

VAHL, L.C.; GUIDOTTI, R.M.M.; FABRES, R.T. Análise química de solo para a estimativa da acumulação de Fe²⁺ e Mn²⁺ durante o alagamento. In: Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, 1 e Reunião da cultura do Arroz Irrigado, 23. Pelotas. **Anais...** Pelotas, 1999. p. 369-371.

VAHL, L.C.; LOPES, S.I.G. Nutrição de plantas. In: PESQUE, S.T.; NEDEL, J.L.; BARROS, A.C.S.A. (Eds.) **Produção de arroz irrigado**. Pelotas: Editora e Gráfica Universitária, 1998. 149-206.

VAHL, L.C.; SOUSA, R.O. Aspectos físico-químicos de solos alagados. In: GOMES, A.S.; MAGALHÃES Jr., A.M. (eds.). **Arroz irrigado no Sul do Brasil**. 1º ed. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2004. p. 97-118.

VAN BREEMEN, N. Long-term chemical, mineralogical, and morphological effects of iron-redox processes in periodically flooded soils. In: STUCKY, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., Eds. **Iron in soils and Clay minerals**. Holland, D. Reidel. Cap. 24. 811-823. 1988.

VAN MENSVOORT, M.E.; LANTIN, R.S; BRINKMANN, R.; VAN BREEMEN, N. Toxicity of wetland soils. In: INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE. **Wetland soils: characterization, classification and utilization**. Los Baños: IRRI, 1985. p.308-19.

VIRMANI, S.S. Varietal tolerance of rice to iron toxicity in Liberia. **Rice Research Newsletter**, Los Baños, v. 2, p. 4-5, 1977.

WOLTER, R.C.D. **Prognóstico da toxidez de ferro em arroz irrigado por alagamento através da análise de solo pelo método oxalato de amônio**. 2010. 83f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração: Solos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

9. APÊNDICES

Apêndice 1. Quantidade de Fe^{2+} trocável e teores determinados de Fe_0 pH3, Mn_0 pH3, Fe_0 pH6, Mn_0 pH6, C orgânico, pH inicial e N-NO_3^- , nas amostras dos solos utilizadas no estudo.

Amostras	Fe^{2+} trocável $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$	Fe_0 pH3	Mn_0 pH3	Fe_0 pH6	Mn_0 pH6	C_org	pH inicial	N-NO_3^- mg kg^{-1}
		----- mmol kg^{-1} -----				%		
1	36,8	62,7	10,0	15,2	3,7	9,2	4,11	24
2	20,6	16,1	1,8	6,1	0,06	8,2	4,20	12
3	29,6	30,5	3,8	11,2	0,91	11,4	4,26	16
4	29,0	25,1	3,1	7,6	0,88	12,9	4,57	20
5	10,2	7,2	1,5	2,7	0,09	7,7	4,40	4
6	22,1	30,5	9,1	4,8	2,9	10,9	4,70	4
7	31,4	150,5	44,8	25,1	14,2	20,0	4,44	32
8	37,9	73,5	27,9	7,0	3,8	19,5	4,64	8
9	63,1	87,8	15,5	15,8	3,1	24,5	4,83	22
10	25,9	64,5	41,9	9,2	7,3	17,3	4,79	39
11	21,5	39,4	40,8	4,7	4,2	18,2	5,01	17
12	36,4	84,2	21,9	7,5	2,3	46,8	5,34	63
13	28,2	78,9	38,2	13,9	12,6	19,2	4,63	42
14	16,9	41,2	75,8	4,9	8,1	18,8	5,01	17
15	12,6	50,2	52,8	6,5	11,9	11,8	5,16	18
16	44,5	52,0	5,5	23,8	1,4	18,2	4,72	24
17	9,9	84,2	41,4	12,0	7,7	11,5	5,46	8
18	34,7	37,6	3,6	11,3	0,60	26,4	5,48	46
19	53,9	132,6	6,6	13,9	0,86	39,1	5,73	2
20	71,4	86,0	2,7	35,5	0,66	32,3	4,96	50
21	28,4	123,7	33,5	3,6	1,6	29,4	6,22	35

Apêndice 2. Rotina de programação dos diferentes procedimentos estatísticos realizados no software estatístico R.

Procedimento	Rotina de entrada no software R
Entrada dos dados e verificação do tipo de dado	<pre>Dados_Roberto<-read.table(file.choose(), h=TRUE) attach(Dados_Roberto) is.data.frame(Dados_Roberto) is.numeric(Fetroc) is.numeric(Mntroc) is.numeric(FeoxpH3) is.numeric(MnoxpH3) is.numeric(FeoxpH6) is.numeric(MnoxpH6) is.numeric(C_org) is.numeric(pHinicial) is.numeric(N_NO3)</pre>
Estatísticas descritivas e gráficos	<pre>library(fBasics) basicStats(Dados_Roberto) par(mfrow =c(3,3)) qqnorm(Fetroc) qqnorm(Mntroc) qqnorm(FeoxpH3) qqnorm(MnoxpH3) qqnorm(FeoxpH6) qqnorm(MnoxpH6) qqnorm(C_org) qqnorm(pHinicial) qqnorm(N_NO3) detach("package:fBasics")</pre>
Ajuste dos modelos completos	<pre>Modelo_Completo_1<- lm(Fetroc~FeoxpH3+MnoxpH3+C_org+pHinicial+N_NO3) summary(Modelo_Completo_1) Modelo_Completo_2<- lm(Fetroc~FeoxpH6+MnoxpH6+C_org+pHinicial+N_NO3) summary(Modelo_Completo_2)</pre>
Análise de colinearidade	<pre>cor(Dados_Roberto)</pre>
Seleção dos parâmetros de entrada	<pre>Modelo_2_1<-lm(Fetroc~FeoxpH6) summary(Modelo_2_1) AIC(Modelo_2_1) Modelo_2_2<-lm(Fetroc~MnoxpH6) summary(Modelo_2_2) AIC(Modelo_2_2) Modelo_2_3<-lm(Fetroc~C_org) summary(Modelo_2_3) AIC(Modelo_2_3) Modelo_2_1_1<-lm(Fetroc~FeoxpH6+MnoxpH6) summary(Modelo_2_1_1)</pre>

	<pre>AIC(Modelo_2_1_1) Modelo_2_1_2<-lm(Fetroc~FeoxpH6+C_org) summary(Modelo_2_1_2) AIC(Modelo_2_1_2) Modelo_2_1_3<-lm(Fetroc~FeoxpH6+MnoxpH6+C_org) summary(Modelo_2_1_3) AIC(Modelo_2_1_3) Modelo_2_2_1<-lm(Fetroc~MnoxpH6+C_org) summary(Modelo_2_2_1) AIC(Modelo_2_2_1)</pre>
Análise de valores influente	<pre>library(car) hat<-hatvalues(Modelo_2_1_3) Media_H<-mean(hat) influence.measures(Modelo_2_1_3) Critico_hat<-2*Media_H Critico_Dffit<-2*(Media_H**(1/2)) Critico_Dfbeta<-2/(21**(1/2)) Media_H Critico_hat Critico_Dffit Critico_Dfbeta</pre>
Análise de resíduos do modelo final	<pre>qqnorm(residuals(Modelo_2_1_3)) ncvTest(Modelo_2_1_3) durbinWatsonTest(Modelo_2_1_3)</pre>
Análise de multicolinearidade do modelo final	<pre>vif(Modelo_2_1_3) detach("package:car")</pre>
Validação cruzada	<pre>library(bootstrap) x<-as.matrix(Dados_Roberto[c("FeoxpH6","MnoxpH6")]) y<-as.matrix(Dados_Roberto[c("Fetroc")]) theta.fit<-function(x,y){lsfit(x,y)} theta.predict<-function(fit,x){cbind(1,x)%**%fit\$coef} results<-crossval(x,y,theta.fit,theta.predict,ngroup=3) cor(y,Modelo_2_1_3\$fitted.values)**2 cor(y,results\$cv.fit)**2 detach("package:bootstrap")</pre>

Apêndice 3. Amostras de 43 solos de várzea do Rio Grande do Sul, município coletado e sua respectiva classificação brasileira.

Solos	Município	Classificação Brasileira (EMBRAPA, 2006)
1	Rio Grande	Planossolo Háplico
2	Alegrete	Vertissolo Ebânico
3	Capão do Leão	Planossolo Háplico* ¹
4	Capão do Leão	Planossolo Háplico* ²
5	Capão do Leão	Planossolo Háplico* ³
6	Capão do Leão	Planossolo Háplico
7	Pelotas	Planossolo Háplico
8	Rio Grande	Chernossolo Argilúvico
9	Camaquã	Planossolo Háplico
10	Uruguaiana	Vertissolo Ebânico
11	Uruguaiana	Vertissolo Ebânico
12	Uruguaiana	Chernossolo Ebânico
13	Uruguaiana	Chernossolo Ebânico
14	Alegrete	Vertissolo Ebânico
15	Alegrete	Chernossolo Ebânico
16	Alegrete	Luvissolo Háplico
17	Alegrete	Plintossolo Argilúvico
18	Alegrete	Plintossolo Argilúvico
19	Alegrete	Neossolo Regolítico
20	Rosário do Sul	Planossolo Háplico
21	Rosário do Sul	Planossolo Háplico
22	Rosário do Sul	Planossolo Háplico
23	Rosário do Sul	Planossolo Háplico
24	Dom Pedrito	Planossolo Háplico
25	Dom Pedrito	Planossolo Háplico
26	Dom Pedrito	Planossolo Háplico
27	Dom Pedrito	Luvissolo Háplico
28	Dom Pedrito	Chernossolo Argilúvico
29	Aceguá	Planossolo Háplico
30	Aceguá	Planossolo Háplico
31	Arroio Grande	Planossolo Háplico
32	Arroio Grande	Planossolo Háplico
33	Faxinal do Soturno	Planossolo Háplico
34	Faxinal do Soturno	Planossolo Háplico
35	Restinga Seca	Planossolo Háplico
36	Restinga Seca	Planossolo Háplico
37	São Vicente do Sul	Planossolo Háplico
38	Santa Vitória do Palmar	Planossolo Háplico
39	Manoel Viana	Planossolo Háplico
40	Camaquã	Planossolo Háplico
41	Camaquã	Planossolo Háplico
42	Viamão	Gleissolo Háplico
43	Viamão	Gleissolo Háplico

*1 Área de corte. *2 Área original. *3 Área de aterro.

Apêndice 4. Atributos físicos e químicos das 43 amostras dos solos de várzea utilizados nos experimentos.

Solos	M. O.	pH água	CTC _{efetiva}	H + Al	Al	Ca	Mg	K	Na	Mn
	- % -			----- cmol _c kg ⁻¹ -----					----- mg kg ⁻¹ -----	
1	3,0	5,3	7,43	1,8	0,3	4,6	2,2	37	76	47
2	3,0	7,3	32,47	0,0	0,0	26,2	5,5	58	146	28
3	0,7	6,0	8,65	1,3	0,8	3,8	3,1	44	206	16
4	1,2	5,5	5,38	1,8	1,0	2,3	1,6	36	86	33
5	1,4	5,2	4,76	2,7	0,7	2,4	1,4	34	57	19
6	1,6	5,0	3,58	4,0	1,0	1,5	0,9	35	46	12
7	1,5	5,4	4,38	2,7	0,3	2,3	1,4	38	45	22
8	6,5	5,1	17,87	7,3	0,4	9,7	5,9	200	334	39
9	1,5	5,1	2,74	3,1	0,8	1,3	0,5	50	24	36
10	2,1	5,6	17,33	3,6	0,1	11,7	4,1	65	40	288
11	3,2	5,4	17,64	4,9	0,1	12,0	4,5	62	45	186
12	1,5	5,6	18,22	4,3	0,0	13,8	3,5	45	34	177
13	1,0	7,7	18,13	0,3	0,0	14,3	3,1	38	125	7
14	2,3	7,0	58,76	1,2	0,0	45,5	12,8	70	43	11
15	2,9	5,7	31,88	5,3	0,0	22,0	8,7	77	30	217
16	1,4	5,2	12,56	4,1	0,2	7,6	3,5	42	9	305
17	1,8	5,5	15,32	3,8	0,1	10,3	3,9	53	27	205
18	1,6	5,4	9,09	4,0	0,2	5,3	2,1	97	26	307
19	4,3	5,4	23,47	6,4	0,1	14,1	8,6	102	21	115
20	1,5	5,0	2,23	2,6	0,8	1,0	0,2	43	18	18
21	1,8	4,9	4,74	2,8	0,5	3,3	0,5	51	19	58
22	2,3	5,4	5,26	2,6	0,2	3,8	1,0	82	19	4
23	1,5	4,9	3,82	3,0	0,6	2,2	0,4	72	13	87
24	2,1	7,0	8,50	0,7	0,0	6,6	0,8	37	212	15
25	1,9	5,0	4,01	2,5	0,3	3,2	0,3	31	15	20
26	2,2	4,5	5,53	4,2	0,9	3,3	0,8	76	25	48
27	2,6	5,1	7,45	4,2	0,4	5,4	1,0	124	30	40
28	3,4	5,2	12,14	4,8	0,6	8,7	2,1	129	63	35
29	2,5	5,1	9,56	3,9	0,3	6,4	1,8	79	132	91
30	2,8	5,1	11,12	4,9	0,7	6,8	2,3	151	116	141
31	1,2	5,0	4,20	3,1	0,3	2,2	0,9	67	104	45
32	1,1	5,3	4,40	2,2	0,2	2,5	1,1	73	81	43
33	1,1	5,5	2,63	2,9	0,3	1,6	0,6	73	0	0
34	1,8	5,5	4,26	3,7	0,2	2,7	1,0	114	1	2
35	1,4	4,4	3,72	6,2	2,3	0,8	0,4	47	3	1
36	2,1	4,8	2,86	3,9	0,4	1,7	0,6	47	6	15
37	1,7	4,7	10,76	4,2	0,3	8,4	1,3	92	46	59
38	2,0	4,9	5,64	3,6	0,3	3,3	1,3	132	84	10
39	1,8	4,3	3,89	5,8	1,4	1,3	0,5	61	9	159
40	1,9	5,1	3,48	3,4	0,4	2,0	0,8	55	13	6
41	1,6	4,8	4,56	3,7	0,7	2,4	0,9	107	29	52
42	3,5	4,8	3,81	7,1	1,0	1,9	0,7	62	18	1
43	1,9	4,4	2,59	5,4	1,4	0,6	0,3	86	9	2

Apêndice 5. Quantidades de ferro e manganês extraídos por oxalato de amônio 0,2M pH 6,0, teores de Carbono orgânico e CTCpH7 das 43 amostras de solos de várzea utilizados nos experimentos.

Solos	Fe _{OpH6}	Mn _{OpH6}	C orgânico	CTC pH7
	----- mmol dm ⁻³ -----		-- % --	cmol _c dm ⁻³
1	9,0	1,6	1,73	8,9
2	35,8	7,9	1,71	32,5
3	22,0	0,2	0,43	9,1
4	30,4	0,4	0,68	6,2
5	23,5	0,5	0,79	6,8
6	22,3	0,3	0,93	6,6
7	22,2	1,0	0,86	6,7
8	31,1	1,0	3,76	24,8
9	19,0	1,1	0,89	5,1
10	13,2	25,9	1,22	20,9
11	11,4	16,8	1,84	22,4
12	9,3	15,2	0,90	22,5
13	6,1	13,0	0,58	18,4
14	9,8	11,4	1,33	60,0
15	16,2	10,4	1,69	37,2
16	12,2	31,5	0,83	16,4
17	17,6	16,9	1,02	19,0
18	21,5	24,8	0,91	12,8
19	11,6	9,9	2,50	29,8
20	19,2	0,83	0,89	4,0
21	7,7	2,05	1,04	7,0
22	16,2	0,51	1,31	7,7
23	17,8	3,81	0,87	6,2
24	3,9	4,20	1,21	9,2
25	10,1	1,16	1,09	6,2
26	26,3	2,10	1,29	8,8
27	16,7	2,24	1,52	11,3
28	22,1	1,74	1,96	16,4
29	18,2	4,26	1,47	13,2
30	44,6	6,80	1,60	15,4
31	13,98	2,8	0,72	7,0
32	21,96	2,6	0,65	6,4
33	13,62	0,6	0,62	5,3
34	18,67	0,5	1,02	7,7
35	25,66	0,6	0,83	7,6
36	27,25	1,5	1,20	6,3
37	35,24	3,7	1,00	14,6
38	11,91	1,0	1,17	9,0
39	79,01	11,8	1,05	8,3
40	11,77	0,8	1,09	6,4
41	22,56	4,1	0,90	7,6
42	50,41	0,5	2,03	9,9
43	32,33	0,5	1,12	6,6

Apêndice 6. Concentrações de cálcio, magnésio, manganês, ferro e fração molar de ferro pelos cátions divalentes na solução do solo no momento da segunda coleta da parte aéreas das plantas das 43 amostras de solos de várzea utilizados nos experimentos.

Solos	Ca	Mg	Mn	Fe	Fe/(Ca+Mg+Mn+Fe)
	----- mmol _c L ⁻¹ -----				
1	1,64	0,84	0,05	0,37	0,13
2	12,92	3,09	0,37	0,38	0,02
3	0,93	0,73	0,01	0,77	0,31
4	1,47	0,93	0,04	1,84	0,43
5	1,67	0,96	0,02	1,53	0,37
6	1,25	0,84	0,03	1,81	0,46
7	1,75	1,30	0,06	1,50	0,33
8	0,52	0,40	0,01	0,16	0,14
9	1,47	0,65	0,12	2,12	0,49
10	4,24	1,83	0,84	1,65	0,19
11	4,66	2,20	0,75	1,68	0,18
12	2,65	0,93	0,32	0,40	0,09
13	6,46	1,74	0,32	0,21	0,02
14	2,42	1,28	0,07	0,03	0,01
15	4,53	2,66	0,34	1,56	0,17
16	2,35	1,59	1,08	0,80	0,14
17	4,83	2,35	0,86	1,69	0,17
18	2,24	1,44	0,93	1,80	0,28
19	4,53	5,11	0,55	1,51	0,13
20	0,94	0,38	0,11	3,78	0,73
21	1,36	0,35	0,18	1,01	0,35
22	1,61	0,87	0,03	1,03	0,29
23	1,07	0,33	0,39	1,75	0,50
24	2,43	0,50	0,18	0,19	0,06
25	1,06	0,20	0,07	0,58	0,31
26	2,64	1,02	0,27	3,17	0,45
27	2,39	0,76	0,22	1,69	0,34
28	1,63	0,66	0,09	1,01	0,29
29	2,19	1,06	0,30	1,35	0,27
30	2,06	1,08	0,44	1,75	0,33
31	1,82	1,14	0,42	2,22	0,40
32	2,17	1,56	0,39	2,70	0,40
33	1,35	1,01	0,02	1,46	0,38
34	1,72	1,41	0,03	1,56	0,33
35	0,54	0,38	0,03	1,63	0,63
36	2,52	1,96	0,28	4,45	0,48
37	4,03	1,03	0,33	1,84	0,25
38	1,30	0,81	0,06	0,81	0,27
39	1,21	0,87	1,81	6,34	0,62
40	1,32	0,99	0,07	1,25	0,34
41	1,94	1,43	0,64	3,89	0,49
42	1,35	1,46	0,02	3,43	0,55
43	0,52	0,46	0,04	5,14	0,84

Apêndice 7. Produção de matéria seca da parte aérea aos 60 dias após o transplante das plantas em 43 amostras de solos de várzea utilizados nos experimentos.

Solos	Produção de massa seca (g vaso ⁻¹)
1	37,04
2	19,25
3	11,29
4	16,87
5	17,17
6	20,94
7	26,23
8	56,22
9	26,09
10	32,25
11	40,18
12	27,02
13	18,81
14	2,75
15	31,70
16	26,03
17	22,42
18	22,97
19	30,73
20	8,65
21	23,29
22	13,39
23	19,55
24	16,84
25	17,67
26	19,91
27	29,09
28	32,59
29	15,38
30	21,19
31	14,65
32	15,64
33	11,15
34	11,19
35	11,79
36	16,35
37	18,42
38	18,48
39	2,82
40	17,58
41	17,27
42	15,60
43	19,72

Apêndice 8. Teores de cálcio, magnésio, manganês, ferro e fração molar de ferro pelos cátions divalentes no tecido das plantas de arroz aos 60 dias após o transplante nas 43 amostras de solos de várzea utilizados nos experimentos.

Solos	Ca	Mg	Mn	Fe	Fe/(Ca+Mg+Mn+Fe)
	----- mmol _c L ⁻¹ -----				
1	64,16	90,17	7,00	0,89	0,006
2	105,05	74,40	11,23	0,93	0,005
3	45,83	84,67	8,68	1,42	0,010
4	51,47	74,40	8,91	1,97	0,015
5	42,30	69,79	4,50	1,85	0,016
6	51,47	77,67	4,82	3,27	0,024
7	48,65	71,42	6,58	1,76	0,014
8	34,55	62,94	3,05	1,05	0,010
9	42,30	53,27	8,87	2,64	0,025
10	72,40	54,32	13,85	1,15	0,008
11	63,21	58,21	13,07	1,35	0,010
12	75,10	57,36	15,20	2,22	0,015
13	79,42	51,29	9,23	2,36	0,017
14	156,14	96,58	7,93	1,70	0,006
15	73,48	52,25	9,30	2,73	0,020
16	56,19	43,36	20,24	1,37	0,011
17	72,40	49,03	17,87	2,55	0,018
18	48,09	41,25	19,99	1,59	0,014
19	57,27	55,47	12,29	2,07	0,016
20	106,56	91,88	6,35	4,61	0,022
21	128,38	132,74	11,16	1,91	0,007
22	90,94	119,58	3,01	3,53	0,016
23	98,36	101,00	14,38	2,71	0,013
24	122,95	135,99	8,35	1,08	0,004
25	107,92	136,71	8,02	1,85	0,007
26	70,94	109,66	9,67	2,63	0,014
27	61,14	102,62	7,06	2,25	0,013
28	66,27	117,41	6,60	2,00	0,010
29	79,12	134,73	9,96	2,39	0,011
30	73,77	105,33	9,76	2,16	0,011
31	28,82	54,62	13,41	2,55	0,025
32	29,86	48,16	6,95	2,45	0,028
33	46,37	73,47	3,05	3,00	0,024
34	53,60	71,55	3,71	3,09	0,025
35	36,58	51,93	3,65	2,76	0,029
36	38,77	55,16	6,57	4,08	0,039
37	45,25	50,93	7,87	3,22	0,030
38	35,02	55,93	5,82	1,98	0,020
39	62,59	63,16	62,08	13,16	0,069
40	41,97	73,39	5,45	2,49	0,020
41	32,39	51,70	8,61	2,67	0,028
42	37,50	69,93	1,01	3,44	0,031
43	34,49	47,47	2,22	6,01	0,067

Apêndice 9. Resumo da análise da variância para os caracteres: peso de matéria seca da parte aérea (PMS PA) e peso de matéria seca de raiz (PMS Raiz) em g vaso⁻¹; comprimento de parte aérea (Comp. PA) e comprimento de raiz (Comp. Raiz) em cm planta⁻¹, e folhas com sintomas de toxidez por ferro em % de duas cultivares e seis frações molares de Fe²⁺ em solução nutritiva.

Fonte de variação	GL	p				
		PMS PA	PMS Raiz	Comp. PA	Comp. Raiz	Sintomas
Frações molares de Fe ²⁺	5	1,4 x10 ⁻⁶	3,5 x10 ⁻⁶	2,5 x10 ⁻⁵	0	0
Cultivares	1	0,53	0,13	0,01	0,05	0,74
Cul x Fra	5	0,24	0,27	0,43	0,15	0,01
Resíduo	24	-	-	-	-	-
Média Geral	-	2,47	0,68	62,3	16,8	25,9

Apêndice 10. Resumo da análise da variância para os teores de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio em g kg^{-1} de duas cultivares e seis frações molares de Fe^{2+} em solução nutritiva.

Fonte de variação	GL	p				
		N	P	K	Ca	Mg
Frações molares de Fe^{2+}	5	$0,1 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-7}$	0	$4,8 \times 10^{-10}$	0
Cultivares	1	$0,4 \times 10^{-3}$	0,008	0	0,25	$1,5 \times 10^{-6}$
Cul x Fra	5	0,11	0,01	$1,1 \times 10^{-10}$	0,78	$0,5 \times 10^{-3}$
Resíduo	24	-	-	-	-	-
Média Geral	-	31,1	7,13	30,2	2,03	2,51

Apêndice 11. Resumo da análise da variância para os teores de ferro, manganês, cobre e zinco em mg kg^{-1} de duas cultivares e seis frações molares de Fe^{2+} em solução nutritiva.

Fonte de variação	GL	p			
		Fe	Mn	Cu	Zn
Frações molares de Fe^{2+}	5	0,01	0	0,33	0,009
Cultivares	1	0,005	$0,8 \times 10^{-3}$	$0,7 \times 10^{-3}$	0,07
Cul x Fra	5	0,02	0,01	0,39	0,13
Resíduo	24	-	-	-	-
Média Geral	-	1332	133,3	41,4	48,1