

# O MANGANÊS E OS SOLOS

---

## DO ESTADO DE SÃO PAULO

---

POR

J. E. DE PAIVA NETTO

Chefe de Serviço Científico da Secção de  
Solos do Instituto Agrônomico do Estado

### II

#### O MANGANÊS NO REINO VEGETAL

A presença do Mn nos tecidos dos vegetais, foi observada já em 1774 por Scheele (56), químico suéco. Humboldt (57) faz menção do elemento em 1793.

De Saussure (58) observou em 1804, que as cinzas das sementes continham em menor proporção o Mn do que as dos ramos. Viu, também que as fôlhas das árvores continham mais Mn na primavera do que no outono.

Em 1814, John (59) publicou uma tabela de análises de cinzas de plantas fazendo referência ao Mn, nas cinzas de *Solanum tuberosum*, de *Brassica oleracea*, *Vitis* sp., etc. Kane (1847) (60) encontrou traços de Mn em algumas amostras de linho e em outras não; examinando os solos observou que estes seguiam o mesmo paralelo. Isto foi confirmado por Meyer e Brazier (1849) (61).

Herapather (62), em 1849, encontrou o Mn em várias verduras, tais como couve-flor, beterrabas, etc.

Wolff (63) (1871) fez várias análises quantitativas: Em *Tropa natans* — 0,15% de  $Mn_3O_4$ ; em *Acorus communis* — 2,15% de  $Mn_3O_4$ ; em *Alnus incana* — 0,73% de  $Mn_3O_4$ ;

em *Pyrus communis* — 2,15% de  $Mn_3O_4$ . Algumas outras plantas, ainda foram mencionadas por Wolff (63) com conteúdo de Mn.

Leclerc (1872) (64) também pesquisou o Mn. Dunnington (1878) (65) conseguiu dosar o Mn no trigo.

Schroeder (1878) (66) dosou o Mn no abeto e no pinheiro, na forma de  $Mn_3O_4$  e encontrou o seguinte :

Em 100 partes de cinzas		Em 1000 partes de matéria sêca	
Abeto	Pinheiro	Abeto	Pinheiro
33,18	13,46	2,76	0,77

Estudou bem detalhadamente a distribuição dos elementos nas diversas partes do Abeto.

Andreasch (1878) (67) encontrou traços de Mn nas flôres de *Dianthus caryophyllus*.

Leclerc (68), em 1872 e mais tarde Maumené (66), em 1884, dosaram o Mn, em 34 vinhos da Europa e da África e encontraram, em Mn metálico, de 0,0001 a 0,002 g por litro.

Maumené (66) também encontrou Mn nas cinzas das raízes das plantas de vinha de Avy e nas cinzas das sementes.

Ricciardi (1889) (69) e Hattensaur (1890) (70) publicaram lista de plantas contendo Mn.

Guérin (71) (1897) retirou de tecidos lenhosos, um composto orgânico azotado, desprovido de ferro, porém, rico em manganês.

A análise elementar dêste composto foi:

C	—	52,762
H	—	5,04
N	—	4,6
S	—	0,666
P	—	1,297
Mn	—	0,402

Guérin (71) admitiu êste composto como fazendo parte de combinações nuclêicas.

Bertrand (1897) (72) descobriu um novo fermento oxidante, a lacase. Encontrou na análise desta lacase 2,5% de seu peso, em Mn. Mostrou que a ação oxidante deste fermento, estava em relação com o teor em Mn que continha.

Quando separava o manganês desta lacase, seu poder oxidante se tornava quasi nulo.

Damos a seguir os números clássicos das experiências de Bertrand (72).

	Oxigênio absorvido	Mn %
Amostra n.º 1	19,10 cc	0,159
" 2	15,5 "	0,126
" 3	10,6 "	0,098

Mais tarde extraía uma lacase, muito pobre em Mn, da alfafa, em que  $(\text{Mn} < \frac{1}{5.000})$ .

Esta última era de fraquíssimo poder oxidante, porém, se a ela se adicionava um sal de manganês ( $\text{MnSO}_4$ , por exemplo), passava a ser muito ativa.

Alguns números destas experiências, ilustram o fato.

- 1.º Só com manganês (testemunha) absorve  
(oxigênio) . . . . . 0,3 cc
- 2.º Com lacase de alfafa, somente absorve  
(oxigênio) . . . . . 0,2 cc
- 3.º Com a mistura absorve (oxigênio) . . . . . 6,3 cc

Nenhum metal de propriedades oxidantes, mesmo o ferro, não podia ser substituído pelo Mn. Assim, o Mn já se torna como fazendo parte importante nos processos vitais das célu-



las. Bertrand (72) notou que o Mn está presente, principalmente nos órgãos de grande atividade vital, tais como: órgãos em via de desenvolvimento, etc.

Richard (73) (1898) encontrou o manganês nos grupos e famílias vegetais seguintes:

Fungos	Leguminosae — feijões, alfafa
Esponjas (animais)	Rosaceae
Felicineae	Annelidaceae
Coniferae	Umbelíferas — cenoura
Gramineae — Trigo, centeio, aveia, milho	Solanaceae — tabaco, batatas Plantaginaceae
Liliaceae	Rubiaceae — café
Urticaceae	
Polygonaceae	
Cruciferae	

Schlagdenhauffen e Reeb (74) (1904) extraíram com éter de petróleo, um composto contendo manganês de alguns cereais, tais como aveia, milho, etc.

Loew e Honda (1904) (75) forneceram uma tabela de análises de cinzas de algumas árvores e o  $Mn_3O_4$  está incluído.

Goessl (1905) (76) dosou o manganês em algumas talófitas e fanerógamos e mostrou a sua distribuição nestes vegetais.

Baker e Smith (1910) (77) fizeram um longo estudo com relação ao manganês nos pinheiros da Austrália. Observaram que a quantidade de manganês variava nos órgãos, conforme as espécies das plantas.

Nas diferentes espécies do gênero *Callitris*, a quantidade de manganês variava de 0,230% (*C. gracilis*) a 0,010% (*C. robusta*). A percentagem de manganês em outras coníferas australianas, além de *Callitris*, encontradas por êsses autores (77) foram:

Cinza do tronco de	Agathis robusta . . . . .	0,145%	de Mn
" " "	" Araucaria cunninghamii	0,054%	" "
" " "	" Araucaria bidwilli . . .	0,077%	" "
" " "	" Actinostrobus pyramida- lis . . . . .	0,077%	" "
" " "	" Podocarpus elata . . .	0,002%	" "
" " "	" Dacrydium franklinii . .	0,129%	" "
" " "	" Athrotaxis selaginoides .	0,019%	" "
" " "	" Phyllocladus rhomboidalis	0,145%	" "
Rezina preta sêca ao ar do	Agathis robusta	0,0046%	" "
" " " " " "	" Araucaria cun- ninghamii . . .	0,0038%	" "

Baker e Smith (77) afirmaram mesmo que o manganês é essencial ao desenvolvimento completo das coníferas.

Na Austrália se fizeram estudos em relação conífera-solo no concernente ao manganês.

Marcelet (1913) (78) mostrou que a quantidade de manganês nas plantas aquáticas dos lagos é enorme.

Diversas análises mostraram que a quantidade de Mn nessas plantas, pode variar entre 1,5 a 36,3 mg por 100 gramas de matéria sêca. Notou-se também que o Mn era mais abundante nas partes mais verdes da planta do que nas partes desprovidas de clorofila.

Jadin e Astruc (1913,1914) (79 e 80) também consideraram o manganês como sendo universalmente distribuído nas plantas.

Headden (1915) (81) mostrou que o manganês e o ferro estão presentes nas sementes de trigo, na mesma proporção, aproximadamente; nas fôlhas já não se dá o mesmo; o Fe predomina de 2 a 6 vezes sôbre o Mn.

Nas sementes de trigo, em cultura, encontrou Headden (81) de 0,003% a 0,006%. Estas determinações foram realizadas em sementes, sêcas ao ar.

Kelley (1914) (82) observou que no abacaxí as folhas contêm 10 vêzes mais manganês do que o pedúnculo floral.

Donnell e Roark (1917) (83) notaram nas hastes do *Chrysanthemum cineraria folium*, cultivado no Japão, um teor de manganês maior do que nos de outros países.

Wester (1921) (84) examinou mais de 48 espécies de plantas e encontrou o teor em manganês de 2 a 6 mg por 100 g do material sêco ao ar. Notavelmente rico, era o *Lupinus luteus*, com 67,8 mg.

McHargue (1923) (85) investigou o ferro e o manganês em várias espécies de sementes; seus dados transladamos para o quadro n.º V.

QUADRO N.º V (85)

PLANTAS	o/o de Mn em matéria sêca	o/o de Fe em matéria sêca
10 variedades de trigo . . . . .	0,0047	0,0039
6 „ „ aveia . . . . .	0,0050	0,0050
3 „ „ ervilha cheirosa . . . . .	0,0012	0,0096
5 „ „ feijões . . . . .	0,0018	0,0103
9 „ „ soja . . . . .	0,0028	0,0074
Alfafa . . . . .	0,0012	0,0100
Trêvo Alsike . . . . .	0,0028	0,0517
„ Crimson . . . . .	0,0029	0,016
Tabaco . . . . .	0,0070	0,0240
Cânhamo . . . . .	0,0165	0,0085
Girassól . . . . .	0,023	0,0034

Estas relações, entre Mn e Fe, Headden (81) já as havia observado em 1915, como ficou dito acima.



Jadin, F. (1922) (86) notou que o teor do manganês em folhas velhas e novas, está diretamente relacionado com a quantidade de cinza desses órgãos. Admite mesmo esta quantidade, como um índice muito simples para computo do manganês.

MacHargue (1925) (87) dosou o manganês em substâncias animais e vegetais, as mais variadas.

Ainda MacHargue (1927) (88) atribuiu à ação do manganês e do cobre, existente nos solos de Kentucky, a vegetação luxuriante do capim azul dessa região.

Lindow e Peterson (1927) (89) publicaram a análise de 84 dos principais alimentos, no referente ao Mn e H<sub>2</sub>O, que encerram.

O Mn nas plantas e nos animais decresce da seguinte maneira: folhas, cereais, legumes, amêndoas, raízes e tubérculos, "Busch" e uvas, tecido animal e frutas de árvores.

Lindow e Peterson (89) mostram ter a alface, por exemplo, que cresce no norte, maior teor em Mn do que a que se desenvolve no sul (mais de 2 vezes).

Em 22 amostras de repólho, o Mn variou entare 0,00052 a 0,00159%.

#### TEOR DE Mn NAS PLANTAS E NOS ANIMAIS (89)

PLANTAS E ANIMAIS	Mn na substância seca mg por Kg	H <sub>2</sub> O
Maçãs, greening . . . .	3,9	82,5
„ sow . . . .	1,0	83,9
Damasco . . . .	4,8	40,7
Espargo . . . .	12,4	91,8
Banana . . . .	33,3	75,4

TEOR DE Mn NAS PLANTAS E NOS ANIMAIS

PLANTAS E ANIMAIS	Mn na substância sêca mg por Kg	H <sub>2</sub> O
Cevada . . . . .	16,2	6,8
Feijões, Kindney . . . . .	18,7	12,5
„ Lima . . . . .	12,2	12,3
„ navy. . . . .	29,6	14,2
Vaca, «Kidney» (rim) . . . . .	0,5	79,6
„ fígado . . . . .	8,7	71,6
„ baço . . . . .	nihil	77,1
„ «round steak» . . . . .	„	75,1
Beterrabas verdes (raízes) . . . . .	12,8	87,2
„ „ (tôpo) . . . . .	129,9	90,3
Beterrabas . . . . .	76,2	82,3
„ . . . . .	35,1	84,7
Amoras silvestres . . . . .	37,3	84,1
Vicinium Tenellum . . . . .	122,4	81,3
Coryphena (peixe) . . . . .	nihil	76,0
Couve de Bruxelas . . . . .	21,3	87,5
Repólhos (média de 22 amostras) . . . . .	10,6	92,8
Repólho vermelho . . . . .	13,7	91,4
Fígado de vitelo . . . . .	12,0	
Cenoura . . . . .	6,0	90,1
Aipo . . . . .	27,1	94,0
Cardo . . . . .	93,5	91,4
Cerêjas . . . . .	2,5	87,5
Bocalhau . . . . .	nihil	81,7
Milho amarelo . . . . .	5,3	8,6
Úva-passa . . . . .	4,4	23,8



## TEOR DE Mn NAS PLANTAS E NOS ANIMAIS

PLANTAS E ANIMAIS	Mn na substância sêca mg por Kg	H <sub>2</sub> O
Tâmaras . . . . .	1,9	22,3
Figos . . . . .	5,5	37,0
Groselhas . . . . .	4,8	91,1
Uvas vermelhas — Califórnia . . . . .	4,9	83,2
(Uvas): casca — Concórdia . . . . .	3,9	77,3
„ polpa — „ . . . . .	3,0	72,5
Uvas máлага . . . . .	traços	79,6
Grape fruit . . . . .	„	92,8
Linguado (Hippoglosso-Halibut) . . . . .	nihil	76,6
Fígado (de porco) . . . . .	12,2	68,7
Couve rábano (Kohlrabi) . . . . .	13,0	91,5
Kraut, N. 329 . . . . .	7,7	92,0
„ 332 . . . . .	4,0	91,4
Kumquat . . . . .	3,8	85,0
Alface (do norte) . . . . .	216,2	95,0
„ (do sul) . . . . .	100,0	95,0
Aveia . . . . .	42,1	6,2
Cebola . . . . .	7,9	93,7
Casca de laranja . . . . .	5,2	79,2
Polpa e suco de laranja . . . . .	traços	87,0
Salsa . . . . .	80,0	88,2
Pêssegos . . . . .	10,0	33,4
Amendoim . . . . .	16,0	1,9

TEOR DE Mn NAS PLANTAS E NOS ANIMAIS

PLANTAS E ANIMAIS	Mn na substância sêca mg por Kg	H <sub>2</sub> O
Peras Bartlett . . . . .	4,0	83,9
Ervilhas verdes . . . . .	19,4	78,6
Pastinagas raspadas . . . . .	2,0	82,7
„ não „ . . . . .	13,9	75,6
Pimenta vermelha . . . . .	18,2	91,7
Pepsina . . . . .	10,1	5,4
Abacaxí . . . . .	133,9	92,0
Pistácia (amêndoas) . . . . .	6,6	4,0
Romã, sementes . . . . .	8,6	79,6
„ cascas . . . . .	16,6	73,5
Batatas . . . . .	4,5	78,2
„ doce . . . . .	5,4	72,1
„ „ . . . . .	19,6	73,3
Ameixas . . . . .	3,1	41,2
Marmelos . . . . .	traços	82,5
Passas com sementes (de uva) . . . . .	4,2	23,6
„ sem „ ( „ „ ) . . . . .	4,7	27,4
Centeio . . . . .	33,3	6,4
Salmão . . . . .	nihil	75,7
Camarão . . . . .	traços	69,6
Espinafre . . . . .	86,5	91,9
Squash, Hubbard (espécie de abóbora)	16,7	90,4
Morangos . . . . .	6,5	90,9
Tangerina . . . . .	2,6	86,0
Truta (peixe) lago . . . . .	nihil	79,0
Nozes pretas . . . . .	33,1	2,0
Nozes inglesas . . . . .	18,6	3,0
Melancias . . . . .	2,5	92,7
Trigo . . . . .	37,0	7,6
Farelo de trigo . . . . .	101,0	9,8

Desde 1927, as determinações do manganês nas cinzas das plantas aumentam dia a dia. O número de pesquisadores nesse particular tem crescido de modo considerável.

Aquí, no Instituto Agronômico, o manganês foi determinado nas diversas partes do algodoeiro, pela Secção de Tecnologia Agrícola, sob a direção do sr. Reinaldo Bolliger.

Damos a seguir o quadro n.º VI, contendo o manganês dosado nas diversas partes dessa planta e adubado de maneiras diversas. Na adubação completa dessas experiências empregou-se  $P_2O_5$ , CaO,  $K_2O$ , N e MgO.

#### QUADRO N.º VI

*Manganês MnO (%) contido na matéria sêca das diversas partes do algodoeiro e com diversos tipos de adubação*  
(Reinaldo Bolliger)

Tipos de adubação	fôlhas	troncos e galhos	raízes	maçãs
Sem azoto e com cal na terra	0,021	0,005	0,003	
Sem potássio e cal	0,243	0,055	0,024	0,038
Sem potássio, com cal na cova	0,141	0,021	0,033	0,022
„ „ „ „ „ terra	0,092	0,017	0,049	0,014
Adubo completo, sem cal	0,302	0,049	0,031	0,060
Adubo completo, com cal				
na cova	0,230	0,027	0,047	0,044
Adubo completo, com cal				
na terra	0,017	0,007	0,003	0,026



*Manganês Mn (%) nas fibras e sementes secas ao ar e com diversas adubações (Reinaldo Bolliger)*

Adubações	Sem adubo	Sem polassa	Com KCl	Com $K_2SO_4$	Com Kainite	Com $K_2SO_4$ e $MgSO_4$	Com $MgSO_4$	Com $MgSO_4$ e NaCl
Mn (%) na fibra, seca ao ar	0,03	0,07	0,08	0,07	0,11	0,12	0,11	0,11
Mn (%) nas sementes, secas ao ar	0,14	0,57	0,34	0,23	0,07	0,10	0,34	0,38

Pelo quadro n.º VI, pode-se observar nitidamente que o manganês foi bem mais assimilado, quanto menos cálcio continha a adubação.

Estas observações, serão estudadas mais amplamente em um capítulo posterior.

Nas fôlhas de cafeeiro, foi determinado o manganês, na Secção de Solos do Instituto Agronômico, por Paiva Netto (x) (1940). Foram encontrados na cinza das mesmas, números que oscilam entre 0,14% a 0,48% de MnO. As fôlhas de café foram colhidas na Fazenda Santa Eliza, de talhões em terra roxa misturada. Abaixo, seguem essas análises.

**TEOR DE Mn NAS FÔLHAS DE CAFEEIROS SOMBREADOS COM MADRE DEL CACAO**

Foram colhidas seis amostras de 3 cafeeiros 1, 2 e 3, as quais receberam a numeração seguinte: (1-1), (1-2), (2-1), (2-2), (3-1) e (3-2).

Damos, a seguir, a análise média dessas seis amostras.

Peso de 15 fôlhas verdes . . . . .	16,82	gr.
" " " " secas a 110° C . . . . .	6,90	"
" da cinza das 15 fôlhas . . . . .	0,379	"
$H_2O$ a 110° C — 58,97%		

(x) Trabalho a ser publicado na Revista do Instituto do Café

Cinza em 100 gr. de subst. verde . . . . .	2,26	"
" " " " " " a 110° C . . . . .	5,51	"
MnO em 100 gr. de subst. verde . . . . .	0,0031	"
" " " " " " a 110° C . . . . .	0,0075	"
" " " " " cinza . . . . .	0,1357	"
ME de Mn em 100 gr de subst. verde . . . . .	0,0872	"
" " " " " " " " a 110 C . . . . .	0,2132	"
" " " " " " " cinza . . . . .	3,8338	"

### TEOR DE Mn NAS FÔLHAS DE CAFEEIROS SOB SOL DIRETO

Foram colhidas 6 amostras de 3 cafeeiros: 4, 5 e 6, as quais receberam a numeração seguinte: (4-1), (4-2), (5-1), (5-2), (6-1) e (6-2).

Damos ,a seguir, a análise média dessas seis amostras.

Peso de 15 fôlhas verdes . . . . .	16,32	gr.
" " " " " sêcas a 110° C . . . . .	5,90	"
" da cinza das 15 fôlhas . . . . .	0,444	"
H <sub>2</sub> O a 110° C — 63,75 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>		
Cinza em 100 gr. de subst. verde . . . . .	2,72	"
" " " " " " a 110° C . . . . .	7,50	"
MnO em 100 gr. de subst. verde . . . . .	0,0038	"
" " " " " " a 110° C . . . . .	0,0108	"
" " " " " cinza . . . . .	0,1386	"
ME de Mn em 100 gr. de subst. verde . . . . .	0,1067	"
" " " " " " " a 110° C . . . . .	0,2927	"
" " " " " " " cinza . . . . .	3,9172	"

### TEOR DE Mn NAS FÔLHAS DE CAFEEIROS SOMBREADOS COM EUCALIPTOS

Foram colhidas seis amostras de três cafeeiros: 7, 8 e 9, as quais receberam a numeração seguinte: (7-1), (7-2), (8-1), (8-2), (9-1) e (9-2).

Damos, a seguir, a análise média dessas seis amostras.

Peso de 15 folhas verdes . . . . .	16,10	gr.
"  "  "  "  sêcas a 110° C . . . . .	5,97	"
"  da cinza dessas 15 folhas . . . . .	0,506	"
Cinza em 100 gr. de subst. verde . . . . .	3,04	"
"  "  "  "  "  "  a 100° C . . . . .	8,48	"
H <sub>2</sub> O a 110° C — 64,05 %		
MnO em 100 gr. de subst. verde . . . . .	0,0074	"
"  "  "  "  "  "  a 110° C . . . . .	0,0208	"
"  "  "  "  "  cinza . . . . .	0,2452	"
ME de Mn em 100 gr. de subst. verde . . . . .	0,2109	"
"  "  "  "  "  "  "  a 110° C . . . . .	0,5870	"
"  "  "  "  "  "  cinza . . . . .	6,7601	"

TEOR DE Mn NAS FÔLHAS DE CAFEEIROS  
SOMBREADOS COM RIPADO

Foram colhidas quatro amostras de dois cafeeiros: 10 e 11, as quais receberam a numeração seguinte: (10-1), (10-2), (11-1) e (11-2).

Damos, a seguir, a análise média dessas quatro amostras.

Peso de 15 folhas verdes . . . . .	14,32	gr.
"  "  "  "  sêcas a 110° C . . . . .	4,54	"
"  da cinza dessas 15 folhas . . . . .	0,340	"
H <sub>2</sub> O a 110° — 68,35 %		
Cinza em 100 gr. de subst. verde . . . . .	2,36	"
"  "  "  "  "  "  a 110° C . . . . .	7,51	"
MnO em 100 gr. de subst. verde . . . . .	0,0114	"
"  "  "  "  "  "  a 110° C . . . . .	0,0364	"
"  "  "  "  "  cinza . . . . .	0,4838	"
ME de Mn em 100 gr. de subst. verde . . . . .	0,3236	"
"  "  "  "  "  "  "  a 110° C . . . . .	1,0295	"
"  "  "  "  "  "  cinza . . . . .	13,6668	"



## O MANGANÊS NA FISILOGIA VEGETAL

Foi acolhida com grande interêsse por parte de fisiologistas, biólogos, químicos, físico-químicos, etc., a função fito-fisiológica do manganês, desde 1897, época em que Bertrand (72 e 90) fazia suas célebres experiências com a lacase, enzima de grande poder oxidante e que Bertrand (72) considerava como contendo um esqueleto mangânico, principal responsável por tal ação, e, ainda a parte orgânica, que, provavelmente, era um albuminoide.

Sobre estas experiências referimo-nos anteriormente.

Contudo, até hoje, sabe-se ainda muito pouco sobre a função fito-fisiológica deste iônio.

Depois dos trabalhos de Bertrand e de seus colaboradores, foi admitida a hipótese que o manganês agia no metabolismo vegetal, ativando as oxidações. Seria um catalizador, que atuava nêsse sentido.

Já nessa época, era considerado como um elemento de necessidade vital para o desenvolvimento regular das plantas.

Bertrand (1905) (91) já havia observado que a ausência ou insuficiência do manganês provocava diminuições nas colheitas.

Em 1910-1912 (92-93), êste mesmo autor concluiu que o manganês intervinha de fato como catalizador e de forma indireta, contribuindo para a formação dos tecidos e produção de matéria orgânica.

Kelley (1909-1912 e 1914) (94, 95 e 96) considerou o manganês como sendo o fator que aumenta as oxidações no solo e ativa as auto-oxidações nos tecidos. Julga que também pode atuar nas bases do solo, principalmente magnésio e cálcio, deslocando-se, pondo-as em alto estado de mobilidade e portanto, de facil absorpção pelas raízes. E, por todas essas causas, aumentando a permeabilidade osmotica das células para o cálcio e magnésio.

Stoklasa (1917) (97) admitiu o manganês como agente catalizador, formando parte importante na assimilação do carbono, promovendo rápida foto-síntese.

Lepercq (1913) (98) acha que o manganês age destruindo as substâncias tóxicas no solo e, portanto, promovendo melhor colheita.

Dony-Henault (1909) (99) atribuiu a ação da lacase e oxidases ao íon Mn e aos hidroxil-íonios. Estabelece a nova idéia do par catalítico ou seja a união dos íonios  $H^+$  ou  $OH$  com outro elemento, cujo resultado é multiplicar os efeitos isolados em vez de somá-los.

McHargue (1914-1922-1923-1924) (100 a 103) confirmou a opinião de Stoklasa (97) e acrescentou que o manganês está estreitamente ligado aos processos de formação da clorofila, e, por conseguinte, à assimilação do carbono, provavelmente ainda à síntese das proteínas.

Bishop (1928) (104) confirmou este ponto de vista. Afirma que o manganês se encontra nas partes dos vegetais de mais intensas reações químicas: na formação de clorofila, e na assimilação do carbono.

McHargue (100 a 103) também notou que o manganês está estreitamente associado às vitaminas. Os órgãos mais ricos em vitaminas, são também ricos em manganês, como por exemplo: gérmen do arroz, centeio e trigo, tomates, laranjas, limões ,etc.

McLean e Gilbert (1925) (105) mostraram que alguns casos de cloroses do espinafre, podiam ser controlados, aspergindo-se as culturas com uma solução de  $MnSO_4$ , a 0,004% e, em algumas plantas, podia ser obtido o mesmo resultado, com quantidades ainda menores.

Hoje se conhece grande número de casos de distúrbios fitofisiológicos causados pela ausência ou deficiência do manganês. Mais adiante, voltaremos a este ponto.

O manganês é absorvido pelas plantas, provavelmente na forma de íonios  $Mn^{++}$  (106).

Com o aumento da concentração dos íonios  $H^+$ , aumenta a absorpção de íonio  $Mn^{++}$  pelas plantas.

As curvas da fig. 2 e fig 3 obtidas do trabalho de Olsen (106), mostram bem este processo. Nessas curvas, foram trocadas pelo autor dêste trabalho, as unidades de mg de Mn por 100 g de substância seca por ME (mili-equivalentes).

ME de Mn<sup>++</sup> em 100 grs. de folhas (substância seca)

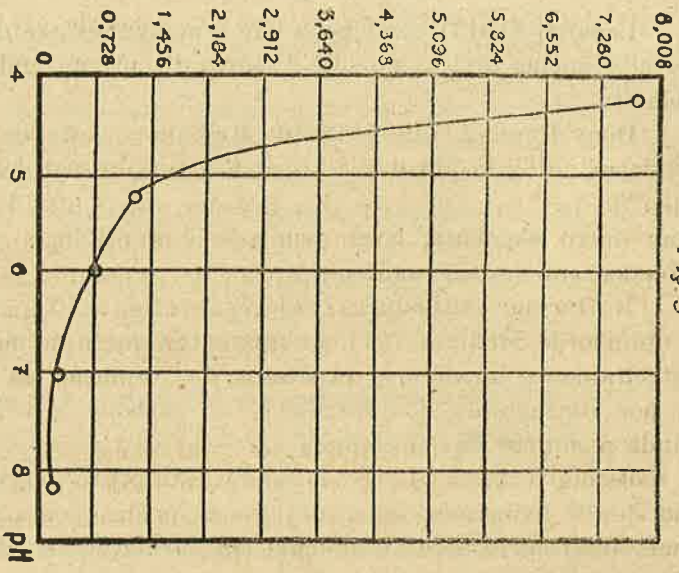
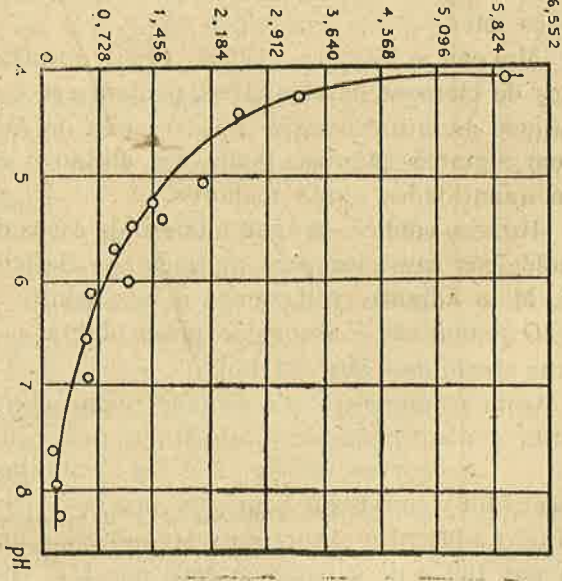


Fig. 3-

*Fagopyrum sagittatum* de vaso de vegetação  
 Contido em Mn nas folhas de plantas crescendo em  
 solos com diferentes concentrações de ions H<sup>+</sup>.

ME de Mn<sup>++</sup> em 100 grs de folha (substância seca)



-Fig. 2

*Holcus lanatus* do lugar natural de desenvolvimento.  
 Mn contido nas folhas, em solos com diferentes con-  
 centrações de ions H<sup>+</sup>



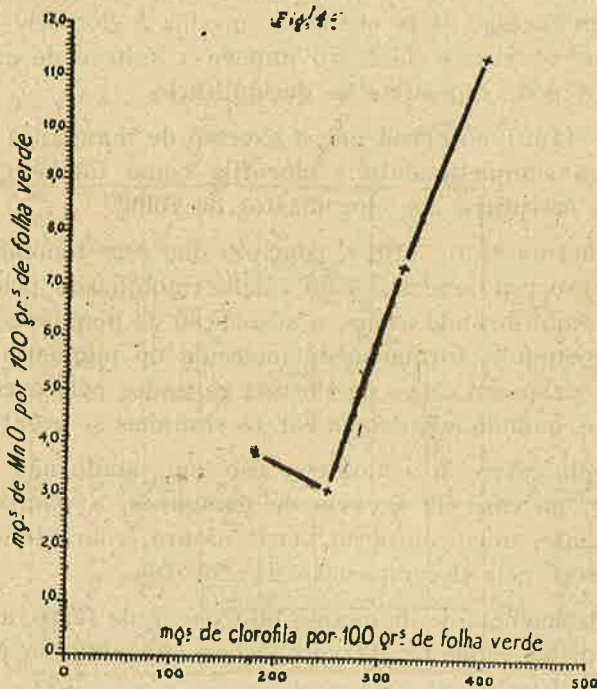
As plantas que se desenvolvem em solos de pH alto, absorvem geralmente menos Mn do que as que se desenvolvem em terrenos ácidos.

As fôlhas de plantas que medram em solos de pH alto, contêm geralmente menos de 100 mg de Mn por 100 gr de substância sêca.

As que se desenvolvem em solos de pH baixo, contêm geralmente acima de 200 mg de Mn por 100 gr de substância sêca.

Plantas que medram em soluções nutritivas com diferentes valores de pH, porém, de igual concentração em iônios  $Mn^{++}$ , absorvem mais êstes iônios nos valores de pH entre 6 e 7.

Homer (107) afirma que a-pesar-do manganês não entrar na molécula da clorofila, é, contudo, essencial para a sua formação. Os primeiros sinais de deficiência dêste, bastam para fazer sentir-se na síntese da clorofila.



Aqui reproduzimos a figura N.º 4, mostrando a relação da concentração dos iónios  $Mn^{++}$  e a percentagem de clorofila nas fôlhas do cafeeiro.

Esta curvva faz parte de um trabalho do autor, intitulado: «Concentração dos iónios de  $Mn^{++}$  no solo, sua absorpção pelo cafeeiro e relação com o conteúdo em clorofila das fôlhas»; êste trabalho, que se encontra no prélo, será publicado na Revista do Instituto do Café (15-5-1941).

O manganês tem ainda importante papel como particular catalizador nas oxidações intracelulares.

Não devemos esquecer, que em todos os processos, seja na fito-fisiologia ou na fisiologia-animal, é essencial que haja sempre um determinado equilíbrio entre todos os componentes do sistema, devendo levarmos ainda em consideração a energia luminosa, temperatura etc. Assim, mostra Rohde (108) que, existindo deficiência de Mn, não se forma a clorofila, mas que também excesso dêste elemento, produz a clorose. Mostra também que o excesso de ferro impede a síntese de clorofila e que o Mn pode impedir êsse desequilíbrio.

Kelley (109) observou que o excesso de manganês não só decompunha completamente a clorofila como também desorganizava a estrutura dos cloroplastos da fôlha.

Êste mesmo autor (109), concluiu que êste fenômeno era devido à absorpção excessiva do cálcio (mobilizado pelo manganês), desequilibrando assim, a absorpção do magnésio e, portanto, impedindo a formação da molécula do pigmento verde. Fez experiências em casos de clorose, causados pelo excesso de manganês e, quando adicionava cal, os sintomas se acentuavam.

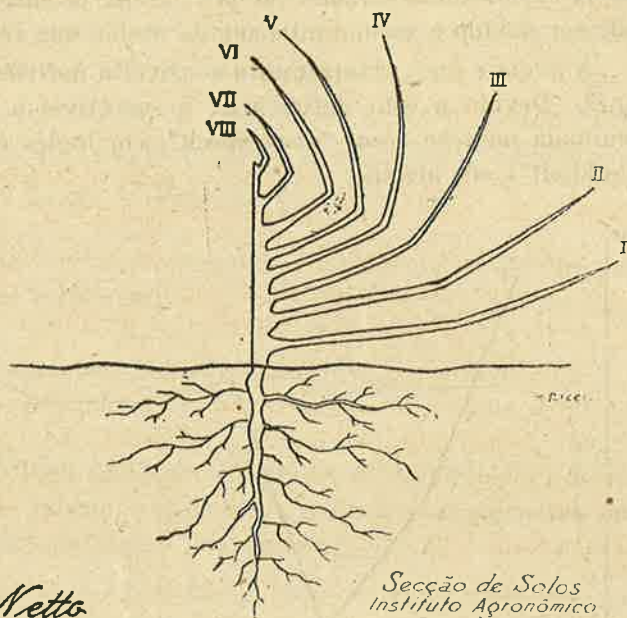
Faltando ferro ou achando-se êste em estado não assimilável, como no caso de excesso de manganês, a planta tome, primeiramente, uma coloração verde escura, sobrevivendo a seguir a clorose pela decomposição da clorofila.

Pela deficiência de manganês ou excesso de ferro, a planta colore-se, primeiramente, de verde claro até amarelo esverdeado e, porfim, chega à clorose.

O autor d'êste trabalho, estudou a concentração dos í:nios  $Mn^{++}$  nas diversas camadas das fôlhas de um repólho já bem fechado; assim, podia observar a parte externa que recebia bastante luz, porém, com pequena intensidade vegetativa e a parte interna com grande atividade vegetativa e praticamente sem receber luz (desprovida de clorofila).

- Fig 5

Côrte esquemático do repólho  
colhido em 20-6-1940



Paiva Netto

Secção de Solos  
Instituto Agronômico  
— Campinas —

A figura n. 5, mostra<sup>o</sup> esquemáticamente o repólho e os vários grupos de fôlhas separados para as análises (êste repólho foi dividido em oito grupos de fôlhas).



A figura n.º 6 nos dá a concentração dos iônios  $Mn^{++}$ , a porcentagem de cinza e a porcentagem de água nos diversos grupos.

Vemos que a concentração dos iônios  $Mn^{++}$ , cresce nas folhas mais externas e nas mais internas.

Esta maior concentração dos iônios  $Mn^{++}$ , das folhas mais internas, onde há grande atividade vital, concorda com o que já ficou dito acima.

A maior concentração dos iônios Mn nas folhas mais externas, deve ser devido, principalmente, a maior concentração em geral de elementos minerais nas partes mais envelhecidas da planta.

A maior concentração de Mn na parte interior também pode ser devido à menor intensidade de luz que recebe (107a).

A aveia é uma planta muito sensível à deficiência de manganês. Devido a esta deficiência, é suscetível à moléstia denominada *mancha seca*, "grey speck", em inglês e "Dörrfleckkrankheit", em alemão.

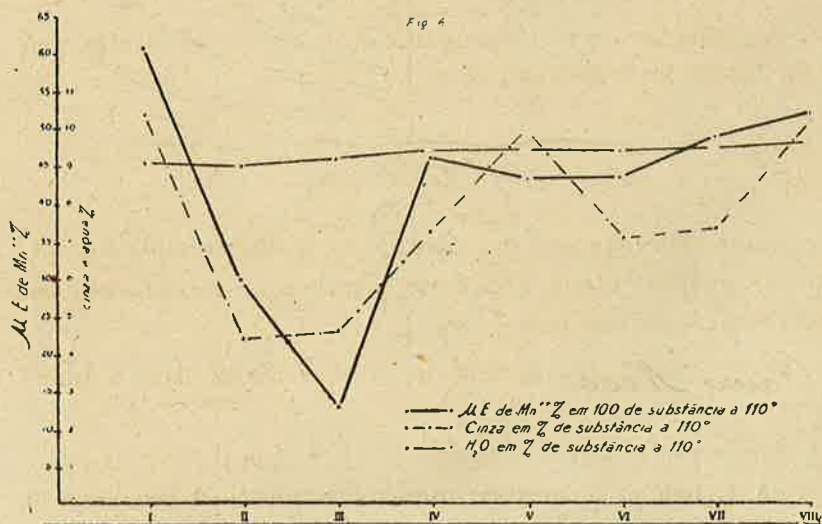


Gráfico mostrando a variação de Mn, cinza e  $H_2O$  nos vários grupos de folhas do repolho.

Gerretsen (110) acredita ser essa moléstia produzida por bactérias, e que a planta, já com o metabolismo afetado pela deficiência em manganês assimilável, está em estado de não poder sintetizar ácidos orgânicos em quantidade suficiente para neutralizar o  $\text{NH}_3$ , produzido pelas bactérias na proximidade das raízes. Há também uma deficiência de carboidratos nas fôlhas, o que contribúe para agravar a moléstia. Plantas vigorosas, crescendo sob condições normais, são pouco atacadas pelas bactérias.

Outra planta, também sensível a esta deficiência, é a beterraba: existem algumas outras que já foram citadas.

Tscherbakow (111) fez experiências, estudando a influência dos micro-elementos sôbre a distribuição do cálcio, magnésio, e ácido fosfórico nas plantas.

Os micro-elementos, de que êle se utilizou nestas experiências foram os seguintes aconselhados por Sommer-Lippmann (111): B, F, I, Mn, Zn, Al e Cu.

As relações entre o manganês e os outros elementos, em pêso, foram as seguintes:

$$\frac{\text{Mn}}{\text{B}} = 3, \frac{\text{Mn}}{\text{F}} = 6, \frac{\text{Mn}}{\text{I}} = 6, \frac{\text{Mn}}{\text{Zn}} = 3, \frac{\text{Mn}}{\text{Al}} = 3 \text{ e } \frac{\text{Mn}}{\text{Cu}} = 30.$$

Estas experiências foram feitas em vasos, usando-se areia, primeiramente tratada com ácido clorídrico e depois, bem lavada com água destilada.

Como planta de experiência, Tscherbakow usou o linho (*Linum usitatissimum*).

Apresento a seguir o quadro n.º VII, que mostra as relações entre micro-elemento-magnésio e clorofila de quatro tratamentos diferentes. Cada tratamento dêste, compunha-se de oito repetições.

## QUADRO N.º VII (111)

SÉRIE	ESQUEMA	Peso de 10 plantas, em gramas		Teor em clorofila, valor relativo		MgO ojo de seus pesos					
						haste		folha		total	
		com micro elemento	sem micro elemento	com micro elemento	sem micro elemento	com micro elemento	sem micro elemento	com micro elemento	sem micro elemento	com micro elemento	sem micro elemento
1	sem Mg	3,7	2,7	27,5	27,0	—	—	—	—	—	—
2	1/10 Mg	5,9	—	69,3	27,0	0,28	—	0,67	—	—	—
3	„ Mg	13,0	6,5	152,0	100,0	0,37	0,62	1,07	0,84	0,61	0,7
4	10 Mg	10,5	4,9	102,0	79,3	1,5	2,1	3,5	2,55	2,6	2,33

Pelo quadro acima, observa-se que a formação de clorofila foi bem mais intensa nos vasos tratados com os micro-elementos.

Scharrer (112) dá em seu trabalho, uma série de concentrações em Mn, às quais, certas plantas são sensíveis. Assim, cita a cevada como sendo sensível já a uma concentração de  $10^{-10}$  ME de  $Mn^{++}$ .

Outras plantas (113 e 114), também sensíveis ao manganês contido nas soluções nutritivas, são: milho, alfafa, trevo vermelho, ervilha, centeio etc.

Outras manganófilas seriam as seguintes: espinafre, arroz, aveia etc. (115).

Este grupo de plantas, não é talvez exigente em cálcio. É, porém, resistente à acidez. Pode-se afirmar ainda que as plantas calcícolas não são exigentes em manganês.

Lundegordh (116) estudou, realizando experiências em vasos, a absorção do Mn, fazendo uma solução nutritiva básica e, depois, tornando variável a concentração de um dos elementos nutritivos. As figuras 7 e 8, obtidas desses estudos, ilustram a questão.



Brenchley (117) também fez pesquisas sôbre a influência do Mn nas soluções nutritivas.

Scharrer e Schroff (118), igualmente fizeram longas experiências sôbre a ação do Mn em soluções nutritivas e em vasos com areia.

Leonardi (119) estudou a influência do manganês na vida das plantas. Notou que o Mn promovia: 1.º, estímulo da germinação; 2.º, formação de espigas mais cedo; 3.º, um aumento de resistência contra parasitas; 4.º, homogeneidade do desenvolvimento; 5.º, aumento do pêso dos grãos; 6.º, maior fertilidade das flôres; e ainda mais, um melhor desenvolvimento do sistema radicular.

Leonardi (120) observou também que o trigo semeado em solo no qual se adicionou  $MnO_2$ , produziu grãos geralmente menores, porém de pêso específico maior, e também mais côrneos do que os outros. Notou também que a farinha teve aci-

gordura

dez mais alta e valor maior na relação —————.

cinza

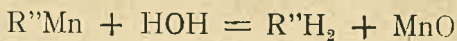
Ainda Leonardi (121), observou que a leguminosa (*Vicia faba*) se desenvolve bem nos solos contendo óxidos de ferro e ainda melhor nos que contém, ou onde foi adicionado  $MnO_2$ . As raízes são mais longas e mais pesadas, mais ricas em nitrogênio e nódulos de bactérias. O Mn parece afetar o número e não o tamanho dos nódulos.

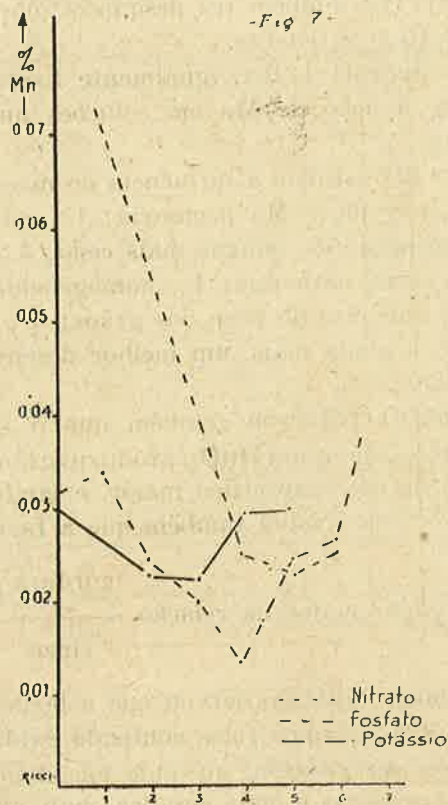
Assim, podíamos ainda citar muitas observações sôbre a ação favorável do Mn na fito-fisiologia.

Seguem ainda algumas observações sôbre sais inorgânicos e orgânicos de Mn, que, forçosamente, têm papel muito saliente no metabolismo vegetal.

Quanto à ação oxidante, os sais de manganês obedecem, mais ou menos, à ordem crescente seguinte: sulfato, nitratos, cloretos, lactatos, gluconatos e succinato.

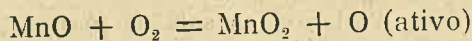
Pode-se admitir que a ação oxidante dêstes sais é devido à sua hidrólise, como segue:



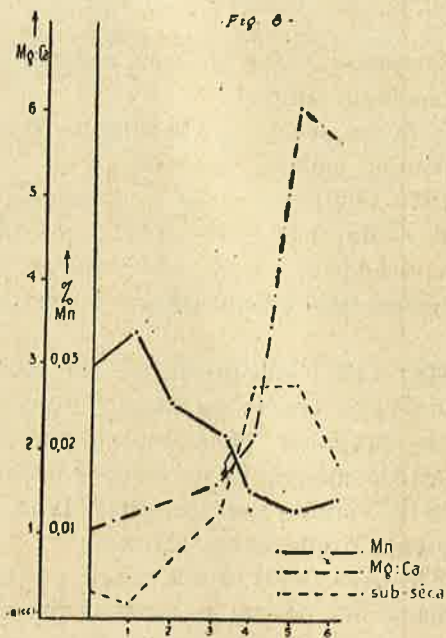


Quantidade crescente de sal →  
 Relação entre o conteúdo de Mn nas  
 séries adubadas com K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e  
 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (1930)

O MnO oxida-se facilmente ao ar e, portanto, parte a molécula de O<sub>2</sub>, como ségüe:



Estas reacções agem de maneira intensíssima sôbre a oxidação dos compostos seguintes: hidroquinona, parafenilendiamina, ácido pirogálico, resina de guáiac, e ainda uma infinidade de compostos intermediários nas sínteses do protoplasma.



Quantidade crescente de  $KNO_3$  →  
 A relação entre o conteúdo em Mn,  
 o quociente Mg: Ca e a substância  
 sêca das partes verdes na série de  
 nitrato com  $Si O_2$  coloidal (1930)

Podemos lembrar que o fenômeno (oxidação) talvez seja de capital importância da respiração intracelular, como, por exemplo, sua ação no sistema glutathion, etc.

Já vimos anteriormente, que as coníferas são, geralmente, vegetais manganófilos. Sabemos, também, que essas plantas produzem grandes quantidades de resinas; a oxidação destas é grandemente facilitada pelos iônios Mn.

Indubitavelmente, o Mn é um elemento essencial à vida normal das células.



## O MANGANÊS NO REINO ANIMAL

É também necessário que se diga alguma coisa sobre o manganês na fisiologia animal.

Já há mais de um século que se discute este assunto; vejamos alguns pontos, embora rápidos.

Wurzer (1830-1839) assinalou a presença do manganês no sangue total e Marchenssoux (1844) constatou o mesmo fato. Esses pesquisadores, porém, não dosaram esse elemento. Estas duas citações são encontradas no trabalho de Riche (122).

Millon (1848) (123) encontrou, em 100 partes de resíduo insolúvel deixado pelas cinzas de sangue total do homem, de 10 a 24 partes de manganês. Neste mesmo ano, Melsens (124) negou a presença do manganês no sangue normal.

Wurzer (1849), citado por Quinton (125), volta às suas pesquisas e sustenta o que havia afirmado.

Hamon (1848-1849-1850), ainda citado por Quinton (125), afirma que o manganês possui as mesmas propriedades que o ferro no organismo; as cloroses cedidas pelos tratamentos com base Fe, cedem também com tratamentos manganesíferos.

Martin Lauger (1849), Pétrequin (1849-1852) sustentam a mesma opinião (ainda citados por Quinton) (125).

Pétrequin (125) e Burin-du-Buisson (125) mostraram o paralelismo do ferro e do manganês no sangue total e da diminuição de ambos no caso de anemia.

<i>Para 100 g de sangue</i>	<i>Óxido de ferro</i>	<i>Óxido de manganês</i>
Homem pletórico . . . . .	1,360 g	0,071 g
Sangue normal . . . . .	1,22 "	0,060 "
Mulher clorótica . . . . .	0,050 "	0,025 "

Igualmente Deschamps e Kramer (125) (1852), reconheceram a existência do manganês no sangue. Por muito tempo, alguns mais queriam admitir o manganês no organismo como sendo um elemento accidental, levado de arrasto. Outros acha-

vam que se devia pensar de forma diversa, isto é, a-pesar-de não se conhecer as suas funções na fisiologia, devia ser admitido como sendo necessário, enquanto não se apresentassem provas em contrário.

Riche (1878) (122) publicou um trabalho, realizado com grande escrúpulo, dosando o manganês por meio de dois métodos e com todo o processo controlado. Seus resultados, para o sangue total de diversos animais, são os seguintes:

MANGANÊS NO SANGUE, SEGUNDO RICHE (122)

ESPÉCIES	Pêso de sangue empregado nas análises, em g	Teor por 1000 g de sangue	
		Óxido de ferro	Óxido de manganês
boi	500 g	0,833 g	0,0015 g
—	308 ..	0,708 ..	0,0005 ..
—	1500 ..	0,665 ..	0,0003 ..
carneiro	507 ..	0,675 ..	0,0021 ..
—	507 ..	0,602 ..	0,0010 ..
—	1410 ..	0,479 ..	0,0005 ..
porco	1235 ..	0,667 ..	0,0015 ..
cavalo	1375 ..	0,476 ..	0,0015 ..
mulher	250 ..	0,476 ..	traços
—	250 ..	0,476 ..	0,002 ..

Maumené (1884) (68) reconheceu a presença do manganês no sangue total do boi. Com apenas 100 g de sangue, êle já conseguia traços bem apreciáveis. Colin (1888) (126) em sua fisiologia comparada dos animais, cita Enderlin e Henneberg como tendo encontrado o manganês no sangue de pássaros.

Griffith (1892) (127) fez trabalhos interessantes sôbre o sangue do molúsculo Lamellibranchis marinho Pinna squa-

mose. Observou que o líquido branco dêsse molúsculo se tornava meio marron.

Extraíu dêste líquido uma globulina de propriedades de oxigenação e desoxigenação idêntica à hemoglobina e hemocianina, e que denominou de "pinnaglobine". Da mesma forma como existem a oxihemoglobina e oxihemocianina, existem também a oxipinaglobina e a pinaglobina reduzida.

A 0° e 760 mm de pressão, 100 g de pinaglobina absorvem 162 cc de oxigênio. O interessante é que o catiônio ativo na pinoglobina, não é nem o Fe como na hemoglobina, nem o Cu como na hemocianina, mas sim o Mn (127).

Aquí seguem as médias de 6 análises de pinaglobina dadas por Griffith (127):

C . . . . .	55,07
H . . . . .	6,24
N . . . . .	16,24
Mn . . . . .	0,35
S . . . . .	0,81
O . . . . .	21,29
	<hr/>
	100,00

Berzelius (128) e Pollaci, êste citado por Quinton (125), encontraram o manganês no leite. Pollaci (125) afirmou que a porcentagem dêste no leite, é maior do que no sangue.

Riche (122) tentou dosar o Mn no leite e chegou ao resultado contrário. Em 967 gramas de leite de vaca, encontrou um teor em Mn menor do que 0,00007 g. Encontrou também no leite de cabra, quantidades desta ordem.

Riche (122) tentou dosar o Mn no leite e chegou ao re-ovo do que na carne e no esqueleto das aves. Êste fenômeno é semelhante ao que se constata nos vegetais; predominando o manganês nas sementes, isto é, numa parte do vegetal, encarregada de assegurar nutrição intensa.

Encontra-se o manganês nos pêlos, cabelos, epiderme, nos ossos etc. (Vauquelin (125), Fourcroy (125), Guelin (125),



Berzelius (125), Burdach (125), de Bibra (125), Marchand (125).

Já em uma tabela anterior, foi dado o teor em manganês, em alguns alimentos do reino animal (ver página 522).

Balland (130) encontrou traços de manganês nos pulmões do asno, boi, cavalo, veado, coelho, carneiro, etc.

Gaube (131) avaliou o teor em manganês no organismo total de um homem em 0,00162 por 1000; o teor em ferro foi o de 0,0045.

Levine e Sohn (132) afirmaram que o Mn está sempre presente no protoplasma das células vegetais e animais. Fizem estes autores experiências com ratos, tratados com rações isentas de Mn e com Mn.

As rações contendo Mn, mostraram ser mais ativas. Os ratos alimentados com estas rações, tinham pêlos mais longos e mais grossos.

Este fato, está em harmonia com o poder dos sais de Mn em acelerar as oxidações de óleos não saturados, e no organismo, a acelerar as atividades biológicas, tais como; autólises, formação de antitoxinas, etc.

O Mn parece ter função importante na formação dos ossos, desde o período embrionário (133).

Titus e Cave (134) afirmaram ser o Mn um elemento importante na formação de hemoglobina.

Hoje em dia, é considerado de capital importância o manganês em relação ao leite na alimentação dos animais. Já se admitem algumas doenças como sendo originadas pela deficiência deste elemento.

A isto, liga-se diretamente a questão das forragens e, bem assim, as de solo. Temos algumas forragens em nosso Estado que medram exuberantemente em solos particularmente pobres em Mn. Como exemplo, podemos citar o capim gordura. Neste ponto, infelizmente, temos muito poucas observações. Contudo, aqui fica essa nota, chamando a atenção dos observadores e estudiosos para esse caso.

## O MANGANÊS NOS SOLOS DO ESTADO DE S. PAULO

Em nossa Secção de Solos do Instituto Agronômico de Campinas, o manganês é um dos elementos químicos que, já há quasi 5 anos, nos vêm preocupando e sendo continuamente estudado.

Atualmente, temos quasi 2.000 análises de manganês extraído com  $\text{HNO}_3$  N/5 dos diversos tipos de solos do Estado. Este manganês é dosado de uma forma geral nos três horizontes seguintes: no A, de 0 a 30 cm de profundidade; no B, de 30 a 80 cm e no horizonte C, de 80 a 150 cm.

A prática analítica é a seguinte: Tomam-se 25 g de terra fina e agitam-se em uma garrafa de Stohmann com 250 cc de  $\text{HNO}_3$  N/5 durante uma hora e depois deixar-se em repouso por 18 horas e filtra-se. Do filtrado, tomam-se 50 cc, oxida-se o manganês aí existente por meio de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  e, servindo como catalizador de reação, e para precipitar os cloretos porventura existentes na solução, o  $\text{AgNO}_3$ . Depois completa-se o volume a 100 cc. Também para ativar a reação, leva-se o balão para o banho maria, onde permanece por mais ou menos 15 minutos. Em seguida, é fotometrisado em um fotômetro Leifo-Leitz, filtro 530. O manganês é expresso em ME por 100 g de terra fina e também por 100 cc de solo natural.

O método foi mais ou menos descrito para facilitar a execução e comparação com os resultados que serão mencionados neste capítulo por alguém que se interresse mais pelo assunto.

Temos dosado o manganês, não só no solo, mas também nas rochas das diversas formações geológicas do Estado. Veremos isto mais adiante. Quero também fazer notar aqui que já Camargo e Mello (135), em 1928, em um estudo sobre a comparação do estado de saturação e bases trocáveis na terra roxa, dosaram o manganês trocável destas terras.

Neste trabalho (135), o manganês trocável foi conseguido, agitando-se com solução N de cloreto de amônio.

A deficiência em manganês de um solo pode provir: 1.º, de uma alcalinidade elevada (pH acima de 7), portanto ino-

bilidade quasi que completa de iônio; 2.º, de uma acidez excessiva e, portanto, lavagem completa desse elemento.

No 1.º caso, algumas plantas ainda podem-se defender e conseguem retirar  $Mn^{++}$  do solo: no 2.º caso, já é mais difícil, pois a razão é devida a não existência e não o estado em que se encontra o manganês no solo.

Neste 2.º caso, há, aliás, uma vantagem; é que os traços de  $Mn^{++}$  que existirem, encontram-se 100% em formas assimiláveis pelas plantas.

As análises de Mn na mandioca (variedade Vassourinha) que seguem abaixo, executadas pelo autor deste trabalho, ilustram a questão.

MUNI. CPIO	LOCA. LIDADE	SOLO	valor pH int.	variedade da mandioca	Análise média da rama ME de $Mn^{++}$ em 100 de substância a 110 o C	Análise média da polpa ME de $Mn^{++}$ em 100 de substância a 100 oc	ME de $Mn^{++}$ por 100g de solo seco ao ar e extraído com $HNO_3$ N/5
Tietê	Fazenda Sabauna	arenoso	4,60	Vassourinha	0,2344	0,0178	0,135
Garça	Fazenda Nippônia	„	7,70	„	0,1988	0,0053	0,440
„	Idem	„			0,2507	0,0231	0,217
Sorocaba	Estação Experi- mental	barrento	4,09	„	0,1851	0,0213	0,015
Marflia	Fazenda Ter- mópila	arenoso	7,70	„	0,1370	0,0053	0,827
„	Idem	„	5,98	„	0,1700	0,0053	0,767
Oriente	Fazenda Paredão	„	6,15	„	0,0629	0,0053	0,880
„	Idem	„	7,18	„	0,0587	0,0053	0,502
„	„	„	6,32	„	0,1299	0,0018	0,429
„	„	„	6,67	„	0,1339	0,0053	0,387



Por essas análises vemos que o  $Mn^{++}$  dosado pelo  $HNO_3$  N/5, não indica relação alguma com o absorvido pela planta.

Para o nosso tipo de solo, terra-roxa, já possuímos estudos bem mais interessantes sobre o assunto; assim, estudámos quatro perfis de solo, extraíndo o  $Mn^{++}$  por dezesseis processos diferentes e comparando o manganês assim extraído com a porcentagem de  $Mn^{++}$  nas fôlhas de cafeeiros que se encontravam próximos aos perfis.

Abaixo seguem os resultados das análises das fôlhas e o número do perfil respectivo a cada série de cafeeiros.

PERFIS	ME de $Mn^{++}$ por 100 g de fôlhas verde (médias de seis análises)
381 a — c	0.1075
382 a — c	0.0872
382 a — c	0.2109
384 a — c	0.3236

Êsses números podem ser agora comparados paralelamente aos das duas tabelas que seguem, mostrando os dezesseis meios de extração usados para extrair o  $Mn^{++}$  de solo.

Observando êsses dezesseis meios de extração, vemos que, o que provávelmente mais se aproxima à absorpção ou extração pelas raízes dos cafeeiros é o  $HNO_3$  N/1000 e  $H_2SO_4$  N/1000; dos dezesseis processos são os únicos dois que mostram o  $Mn^{++}$  verdadeiramente assimilável no momento pelas raízes do cafeeiro. Devemos notar aqui, que nem o  $Mn^{++}$  extraído pelos  $KCl$ ,  $NH_4Cl$  e  $CH_3COONH_4$  N/1 podemos admitir como sendo manganês assimilável no momento.

O manganês extraído com êsses sais, pode ser considerado como trocável, porém, nunca como assimilável no momento.

Observamos também que os valores de  $Mn$  extraídos com os sais acima referidos, são praticamente idênticos aos valores obtidos usando  $HNO_3$  N/100 e  $H_2SO_4$  N/100; há grande van-

DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS EM ME O/O EM DIVERSOS SOLUTOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES (em 100 g de solo seco ao ar) (por A. Küpper)

N.º	pH da terra		HNO <sub>3</sub> N/5	HNO <sub>3</sub> N/10	HNO <sub>3</sub> N/100	HNO <sub>3</sub> N/1000	NH <sub>4</sub> Cl	N	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	KCl	N
	int.	KCl 2 N									
381	a	5,33	0,396	0,196 1,19	0,151 2,37	0,031 4,73	0,128 4,99	0,130 4,81	0,119 5,99		
	b	5,69	0,150	0,075 "	0,056 2,37	0,007 4,73	0,050 4,99	0,048 "	0,038 5,99		
	c	5,74	0,067	0,032 "	0,025 2,40	tr 5,06	0,012 5,24	0,013 "	0,016 6,16		
382	a	5,66	0,563	0,321 "	0,240 2,45	0,028 5,32	0,174 5,15	0,209 "	0,164 6,16		
	b	5,74	0,223	0,123 "	0,091 2,45	tr 4,23	0,066 5,15	0,075 "	0,056 6,16		
	c	5,58	0,126	0,063 "	0,042 2,45	0,010 5,32	0,025 5,24	0,031 "	0,028 5,99		
383	a	5,24	0,610	0,387 "	0,258 2,42	0,032 5,40	0,217 4,57	0,240 "	0,232 4,81		
	b	5,33	0,191	0,104 "	0,076 2,42	0,019 5,32	0,056 4,74	0,073 "	0,060 5,65		
	c	5,58	0,123	0,056 "	0,037 2,42	0,009 5,42	0,028 5,07	0,034 "	0,032 6,16		
384	a	4,73	0,050	0,023 "	0,023 2,37	0,015 4,30	0,015 4,49	0,013 "	0,018 4,47		
	b	4,73	0,029	0,020 "	0,020 2,37	0,015 3,88	0,019 4,41	0,013 "	0,022 4,56		
	c	4,90	0,029	0,029 "	0,028 2,37	0,023 4,13	0,023 4,41	0,034 "	0,025 4,81		

Valores pH das ( KCl N = 5,91 NH<sub>4</sub>Cl N = 5,15 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> = 4,81  
 soluções ( HNO<sub>3</sub> N/10 = 1,19 N/100 = 2,20 N/1000 = 3,20

Março de 1941

DETERMINAÇÃO DE MANGANÉS EM ME O/O EM DIVERSOS SOLUTOS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES (em 100 g de solo seco ao ar) (por A. Küpper)

N.º	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> N/5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> N/10 pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> N/100 pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> N/1000 pH	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> N pH	Ac. cítrico 10/0 pH	Ac. cítrico 20/0 pH	CH <sub>3</sub> COOH 10/0 pH	CH <sub>3</sub> COOH 20/0 pH	
381	a	0,414	0,321 1,45	0,180 2,92	0,035 5,31	0,136 4,76	0,308 2,41	0,348 2,20	0,139 3,12	0,152 2,97
	b	0,173	0,136 "	0,076 2,80	0,007 5,27	0,056 "	0,107 "	0,128 2,22	0,040 3,08	0,067 2,91
	c	0,088	0,079 "	0,035 2,80	tr. 5,19	0,023 "	0,045 "	0,053 2,23	0,023 3,08	0,032 2,89
382	a	0,557	0,481 "	0,273 2,80	0,034 5,31	0,229 "	0,528 "	0,642 2,23	0,209 3,10	0,235 2,92
	b	0,267	0,226 "	0,116 2,95	0,012 5,31	0,097 "	0,152 "	0,196 2,23	0,084 3,08	0,094 2,92
	c	0,173	0,135 "	0,067 2,87	tr. 5,48	0,048 "	0,095 "	0,110 2,22	0,045 3,08	0,051 2,91
383	a	0,481	0,451 "	0,305 2,73	0,069 5,65	0,261 "	0,365 "	0,422 2,22	0,243 3,07	0,267 2,91
	b	0,164	0,151 "	0,101 2,66	0,019 5,49	0,067 "	0,107 "	0,119 2,18	0,067 3,07	0,081 2,91
	c	0,114	0,108 "	0,059 2,80	tr. 5,65	0,025 "	0,067 "	0,073 2,23	0,037 3,04	0,051 2,92
384	a	0,067	0,057 "	0,038 2,48	0,019 4,81	0,025 "	0,031 "	0,032 2,18	0,025 3,04	0,029 2,87
	b	0,044	0,032 "	0,025 2,71	0,013 4,89	0,016 "	0,020 "	0,026 2,18	0,020 3,01	0,023 2,89
	c	0,062	0,037 "	0,026 2,80	0,015 5,40	0,016 "	0,028 "	0,034 2,22	0,025 3,01	0,028 2,86

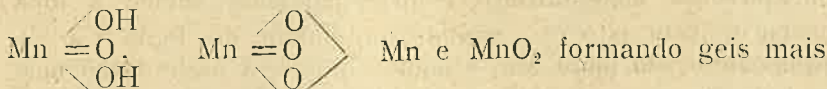
Valores pH das ( H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> N/10 = 1,32 N/100 = 2,22 N/1000 = 3,37  
 ( CH<sub>3</sub>COOH 1% = 2,88 2% = 2,79  
 Ac. cítrico 1% = 2,37 2% = 2,15

Março de 1941



tagem em usar êsses ácidos em lugar de ácidos orgânicos e os sais já citados, em virtude de facilitar grandemente a análise.

Segundo ainda as duas tabelas, podemos com grande acerto dizer que o manganês se encontra nesse tipo de solo, além das formas de humatos e bicarbonatos também MnO,



ou menos hidratados.

A concentração de Mn nos solos é a mais variada possível. Encontramos, por exemplo, solos quasi isentos dêste elemento. Tais são alguns alúvios do vale do Paraíba.

Em compensação, Kelley (82) cita solos em Hawaii, contendo 9,74% de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Valores maiores que êsse foram constatados, atingindo até 15% de MnO (136).

O manganês em porções equilibradas nos solos, é de máxima necessidade. Além da função catalizadora oxidante, gosa de papel importante com relação às bases.

Smolik (137), cita o iônio Mn como ativador das bases, tais como Ca, Mg, K e Na.

Kelley (96), já em 1914, havia observado que uma das funções do Mn no solo, era a de tornar em alto estado de mobilidade, os iônios Ca e Mg. Isto explicaria em parte a pobreza da nossa terra-roxa, em bases, principalmente em cálcio.

Nestas considerações, excetuam-se os solos de terra-roxa, cobertos de mata virgem, e os que estão com a rocha máter próxima ainda à superfície. Isto, naturalmente, é de se esperar, pois, a rocha que dá origem a êstes solos é o diabaseporfiro, e que contém 8,7% de CaO em média em nosso Estado.

Êste CaO na laterização, vai se tornando facilmente mobilizado; fácil de ser absorvido pelas plantas, e, também, facilmente arrastado pelas águas, se topografia, tratos culturais e vvegetação o permitirem.

Êste empobrecimento em base, nos solos de terra roxa com culturas de café, foi estudado por Camargo e Mello (135).

Os nossos perfis de terra-roxa legítima nova, retirados em

Ribeirão Preto, Ourinhos, Chavantes, Igarassú, etc., mostram até 16 ME de Ca/100 cc de solo e pH acima de 7. Em solos do mesmo tipo, porém, velhos, lavados e maltratados, o Ca vai até a fração de ME e o pH até 5.

McGeorge (138) admite que a causa da clorose do abacaxí em terrenos manganíferos é principalmente devido a uma casca indireta, isto é, a grande mobilidade do íonio  $\text{Ca}^{++}$ , promovido pelo íonio Mn, e aquele inibido à assimilação normal de Fe.

Hildebrand (139), neste mesmo problema, mostrou ainda a ação indireta do Mn na clorose do abacaxí. O manganês teria ação oxidante sobre os sais ferrosos, passando-os a férricos e assim inassimiláveis pelas plantas dentro de pH acima de 4,4.

O sais ferrosos são assimiláveis mesmo até em meio de pH 6,8. Uma adubação com Mn, equivaleria a uma abubação calcica.

Os fosfatos, em alguns casos, podem atenuar ou mesmo corrigir completamente a ação tóxica do excesso de Mn no solo (140).

Em alguns solos nossos, de terra-roxa, a-pesar-de conter bastante Mn total, encerram pouco manganês assimilável, devido ao seu alto pH. Assim, Krumins (141) afirma que, com pH 7, já quasi não existe manganês trocável. Em nossos solos, seja qual for a formação geológica, vê-se que o valor Mn extraído com  $\text{HNO}_3$  N/5 é o inverso do valor Al trocável, e naturalmente, também inverso do pH dêsses mesmos solos, estando até este último ponto estreitamente relacionado ainda com o teor em humus. Em nossos solos de terra-roxa legítima, chega a encontrar-se num mesmo horizonte edáfico, mais de 4 ME % de  $\text{Mn}^{++}$  extraído com  $\text{HNO}_3$  N/5 e zero Me % de Al. (Perfil n.º 375 a-c, tirado na região de Igarassú, Mata Virgem, e que se encontra no arquivo da Secção de Solos do Instituto Agrônômico).

O inverso, observamos no terciário do vale do Paraíba, onde também, num mesmo horizonte edáfico, se encontram valores para Mn = zero ME % e valores para Al = 3 ME % e até maiores. Exemplos dessa ordem, temos em quasi a totalidade de nossos perfis que abrangem a área tóda do Estado. Contudo não devemos deixar de notar que êsses solos são ricos

em Al e, portanto, ácidos; a pequena quantidade de Mn que possa existir, estará completamente disponível à planta.

Devemos encarar com seriedade, esta demasiada falta de Mn em certos tipos de solos do nosso Estado. Como já citei acima, são particularmente pobres nestes elementos: 1.º, quasi todos os nossos alúvios, principalmente quando são ácidos e ricos em matéria orgânica. (Em alguns casos perdem ao rubro até 59%. Tais alúvios são cobertos água, periodicamente. Incluam-se aqui também tôdas as bacias, quasi que turfosas, como as que se encontram na proximidade de Cotia, Piracaia, etc., etc.); 2.º, o terciário que é particularmente pobre, a ponto de não dar quasi que traços de manganês; 3.º, parte do arqueano (Serra da Mantiqueira — Campos do Jordão) que é pobre em Mn; 4.º, nossos campos cerrados de arenito Botucatú, também pobres nesse elemento. O mesmo também acontece com os solos sobre o arenito Baurú inferior, ou Caiuá. Nos arenitos e folhelhos glacial, ainda se encontra pouco Mn.

Já ao contrário e em ordem crescente em riqueza de Mn solúvel em  $\text{HNO}_3$  N/5, encontramos os solos: 1.º, terra-roxa misturada, 2.º, Baurú superior, 3.º, argilito-glacial, 4.º, Corumbataí e 5.º, terra-roxa legítima, provindo de lava basáltica.

Do 1.º tipo, T. R. M., encontramos no Estado os vastos campos de pastagem das proximidades de Brodowsky.

O 2.º tipo, Baurú superior, origina terrenos bastante arenosos de ótima fertilidade quando ainda relativamente novos, como por exemplo, os da zona de Marília, Pimenta na Noroeste do Estado, etc.

Os outros tipos dão solos argilosos e geralmente de boa fertilidade. Quanto à química, são quasi sempre ricos; quanto à parte física, algumas vêzes duvidosos.

Os gráficos das figuras 9, 10, 11 e 12, ilustram a questão quanto ao teor em ME de  $\text{Mn}^{++}$  extraído com  $\text{HNO}_3$  N/5 e à distribuição segundo a profundidade e formação geológica.

Além do manganês extraído (com  $\text{HNO}_3$  N/5 de nossos solos, segue a tabela n.º 1X de nossa autoria, mostrando o teor total e  $\text{Mn}^{++}$  em ME por 100 g de rocha.

Estas amostras foram escolhidas dos pontos mais diversos e característicos de cada massiço do Estado.



TABELA N.º IX

ROCHA	PROCEDÊNCIA (Botucatu)	Me % de Mn
Basalto	Avanhandava	12,0
”	”	9,7
”	Guaíra (Paraná)	4,5
Diabase	Jupia	6,0
”	Campinas	7,4
”	”	6,5
”	Pôrto Ferreira	3,7
”	Itai	5,1
”	Jacupiranga	5,7
”	Franca	5,7
”	Ubatuba	4,5
ROCHA	PROCEDÊNCIA (Arqueano)	ME % de Mn
Granito	Jaguarí	1,7
”	Itú (parte exterior)	0,6
”	” (parte interior)	1,4
Granito-Gneiss V (1)	Entre Cotia e São Roque	1,0
Granito-Porfiro	” Paraibuna e Caraguatatuba	1,7
Gabroide V	Proximo a Caraguatatuba	1,7
” K (2)	”	1,8
Granito-Porfiro V	Entre S. Antº do Pinhal e São Bento	1,6
Granito V	Entre São Bento e Paraisópolis	0,5
Granito-Porfiro V	Apiá	1,0
Granito branco V	Bocaiúva — entre Ribeira e Pedra Preta (Paraná)	0,8
Pegmatito V	S. Luiz do Paraítinga — Ubatuba	2,3
Granito V	Entre Buquirá e Campos do Jordão	2,1
Gneiss-Granito V	Campinas	0,8
” ” K	”	0,7

(1) V = Viva

(2) K = Kaolinizada

ROCHA	PROCEDÊNCIA (Arenitos Corumbatai)	ME o/o de Mn
Arenito	Pôrto Feliz	15,0
”	”	0,8
”	”	1,7
”	”	1,3
”	Tietê	1,2
”	”	0,2
”	”	0,2
”	Piracicaba	1,3
”	Rio Negro	4,0

ROCHA	PROCEDÊNCIA (Cretáceo e Jurássico)	ME o/o de Mn
Baurú-inferior	Indiana (alta Sorocabana)	0,6
Baurú-inferior ou Caiuá	Paraná (Limites)	1,1
Baurú-superior	Monte Alto	1,7
Xisto	de Itú	traços

Estas análises mostram a riqueza em Mn das rochas que formam a maior parte de nossos solos.

O Mn nos solos, ainda está estreitamente ligado aos processos do metabolismo edáfico do nitrogênio.

Assim, em concentrações equilibradas, os iônios Mn promovem a amonificação e nitrificação do solo (142 e 143).

Arnou (1937) (144) mostrou a ação favorável do manganês na assimilação do nitrogênio em solos sem grande aeração.

Greaves (145) dosou os miligramas de N fixados em 100 cc. do meio da cultura de Ashby, com e sem manganês, durante vários períodos de incubação.

A tabela X mostra as experiências realizadas em relação ao Mn.

TABELA N.º X

PERÍODOS DE INCUBAÇÃO em semanas	mg de N fixado		
	Sem Mn	Com 40 p. p. m de Mn	Aumento devido ao Mn
4	2,0±0,0	2,3±0,0	0,3
5	2,0±0,0	2,5±0,0	0,5
6	2,2±0,1	2,8±0,0	0,7
7	2,5±0,0	3,5±0,1	1,0
8	2,9±0,2	3,6±0,1	1,3
9	2,8±0,0	3,8±0,1	1,0
10	3,0±0,2	5,0±0,1	2,0
11	2,9±0,3	5,1±0,3	2,2
12	3,0±0,1	5,0±0,2	2,0

Exemplos importantes, e que parecem até certo ponto estribar-se neste fato, são os nossos solos de terra-roxa. É mais do que sabido, que nesse tipo de solo uma adubação azotada mineral nunca exterioriza algum efeito apreciável. Em tôda a experiência de adubações nesse tipo de solos, feita aqui no Instituto Agrônômico, os canteiros com nitratos não revelaram nada. São êstes solos que parecem estar com suas condições colóide-químicas (observar também o teor em Mn trocável dêstes solos como mostra a curva da fig. n.º 10) mais propícias à formação do  $\text{NO}_3$ . Cremos que nestes solos se dê a síntese direta ( $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ ) por meio de reações foto-coloide-químicas.

As reações edáficas que se passam nesses solos são intensíssimas. Basta notarmos com que rapidez a matéria orgânica (alma-edáfica) é devorada nesse tipo de solo.

Em qualquer outro tipo de solo em nosso Estado é relativamente facil de se obter pequena camada húmifera, na superfície, o que de forma alguma se dá no caso acima.

Voltando à influência do Mn sobre micro-organismos, diz Rocasolano (145), que há micro-organismos como o *Clostridium pasterianum*, incapazes de sozinhos fixar N do ar; en-

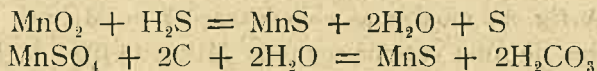


tretanto, o Mn lhes comunica esta aptidão, desde que encontrem o ótimo para suas atividades.

Ao *Azoto-bacter chrococum*, que atua como desnitrificante, o Mn inverte sua ação tornando-o fixador de N do ar.

Olaru (146) e Pietruszczeynski (147) observaram a influência do Mn nas bactérias nitrificadoras.

O manganês também gosa papel importante no metabolismo edáfico do enxofre. Assim, por exemplo, os compostos mangânicos no solo podem ser reduzidos a compostos manganosos por diversos processos biológicos:



Nos solos turfosos e com o nível d'água muito chegado à superfície (alúvio do vale do Paraíba), sente-se, ao abrir um perfil, o cheiro forte de H<sub>2</sub>S. Uma das causas dêste H<sub>2</sub>S livre, é justamente a falta, quasi que absoluta do Mn. Esta oxidação do enxofre, é ainda um dos fatores nesses solos que auxiliam a solubilização do Mn, além da acidez e do complexo-húmico. É natural, portanto, que não haja Mn acumulado nesses solos.

Estes solos não podem, nem mesmo receber uma certa adubação mangânica, por meio das águas do rio Paraíba, pois, as análises dessas águas em nossos laboratórios, mostraram existir quasi que traços por litro dêste iônio.

A água para essas análises foi obtida pelo autor, nas proximidades da ponte de Tremembé, no dia 10-5-1940 às 10 horas da manhã. O manganês foi dosado sôbre o resíduo de 5,5 litros. Contem 0,0001 ME de Mn++ ou 3,54.10<sup>-6</sup> g de MnO por litro, ou sejam, 2,7 p.p.m. de Mn. Essa concentração está quasi no limite mínimo da influência deste iônio na fitofisiologia. (Naturalmente não considerando as plantas por excelência sensíveis a êsses iônios).

Hoje em dia, a Cia. Brasileira de Juta está cultivando muito esta planta, para obtenção de fibra. Pois bem, só uma tonelada da fibra, já pronta, que é a parte que encerra menos Mn, consome ou retira do terreno, aproximadamente 2,2 E (148) de Mn, total êsse equivalente ao Mn de 22.000.000 de

litros d'água do Paraíba. Isto evidencia a impossibilidade de se esperar adubações mangânicas por meio das águas dêste rio.

A cultura mais importante do vale e também muito interessante em relação ao Mn, é o arroz.

Si realizássemos cálculos idênticos para o arroz *Jaguari*, *Iguape-liso* e *Dourado-agulha*, verificaríamos que retiram do solo por tonelada 2,5, 2,8 e 3,3 E de Mn, respectivamente. Continuando os cálculos veríamos que seriam necessários ainda, respectivamente, 25.000.000, 28.000.000 e 33.000.000 de litros d'água do Paraíba para a planta obter o manganês utilizado por uma tonelada apenas de sementes, isto é, casca e grão.

A fig. 13 mostra as concentrações de Mn nos diversos horizontes de uma catena segundo Milne (149), da Fazenda Paraíso, de propriedade do sr. Mario Audrá, em Tremembé, no vale do Paraíba.

As curvas das figs. 9, 10, 11 e 12 conjuntamente com uma catena, fig. 13, e o mapa geológico do Estado, fig. 14, mostram as regiões do Estado e sua concentração em Mn.

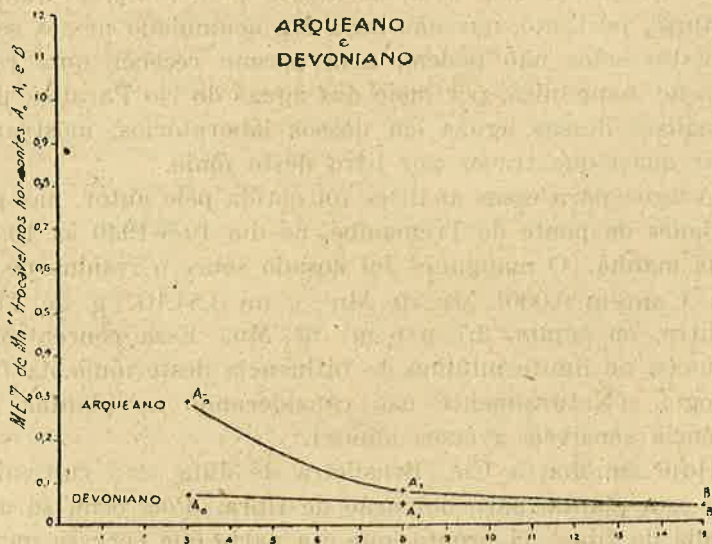


Fig. 9 — Profundidade em cms. →

### FORMAÇÃO BOTUCATU

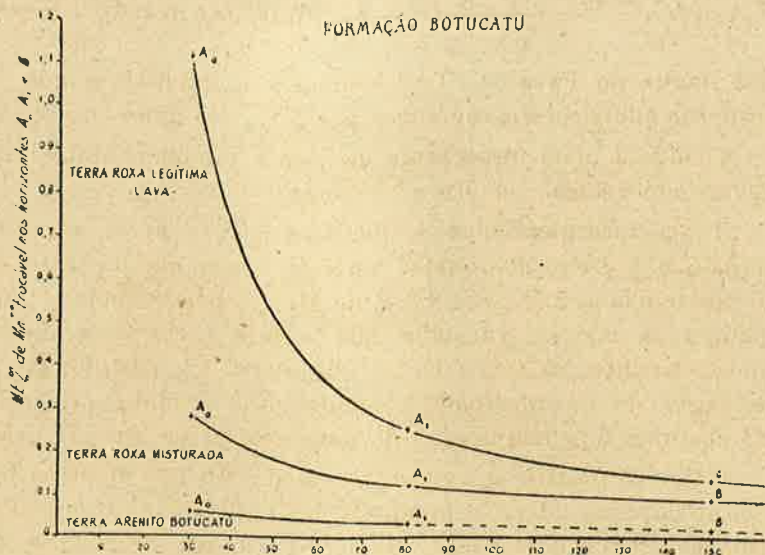


Fig. 10 — Profundidade em cms. →

### FORMAÇÃO GLACIAL e CORUMBATAI

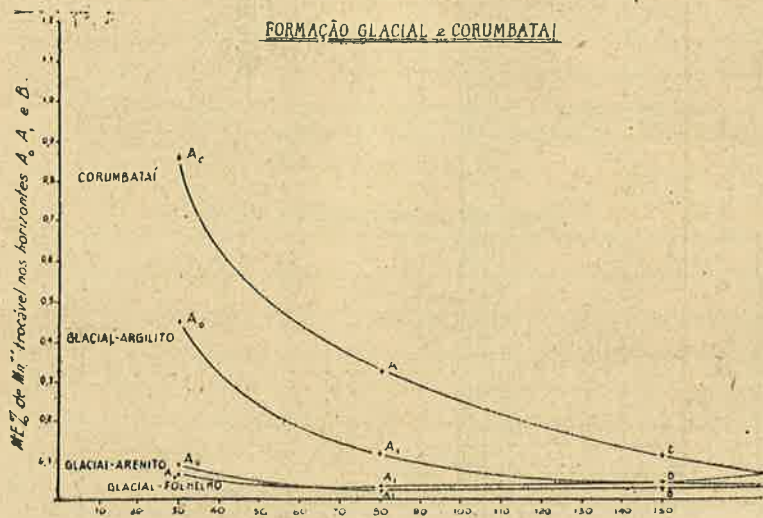


Fig. 11 — Profundidade em cms. →



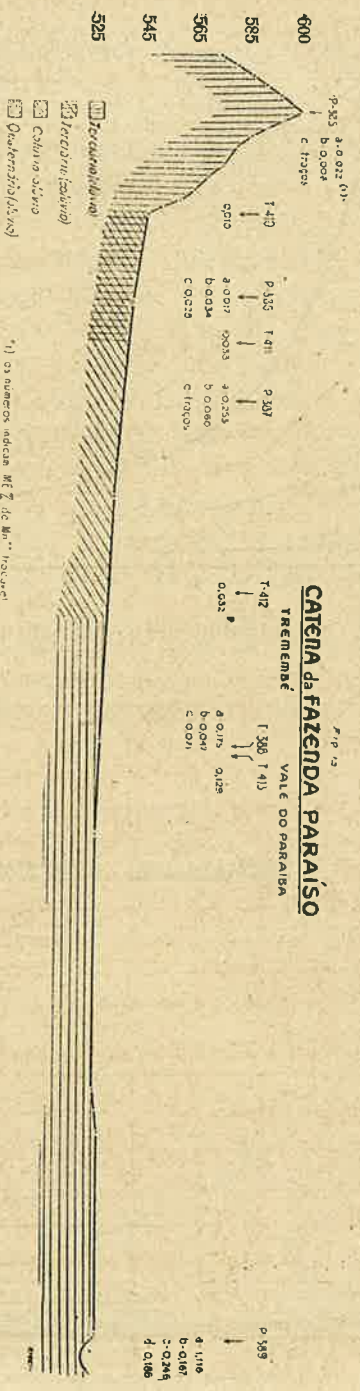


Fig. 13

**CATENA da FAZENDA PARAÍSO**

TREMENDÉ

VALE DO PARAÍSO

FORMAÇÃO BAURÚ SUPERIOR

Inferior ou Caiuá

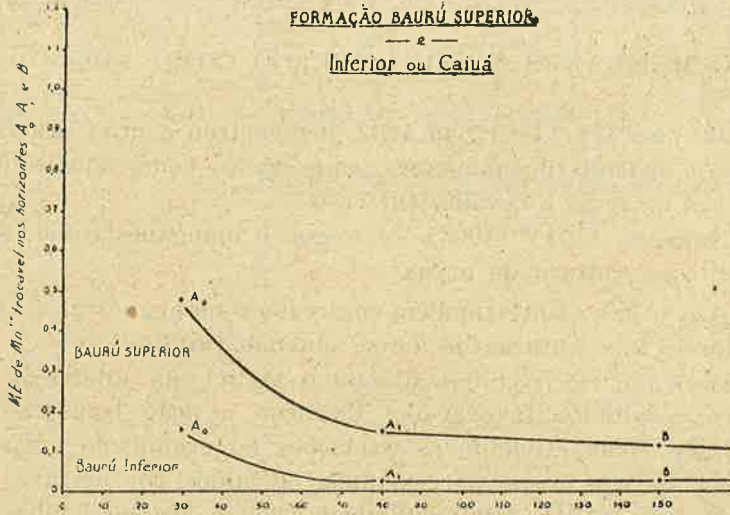
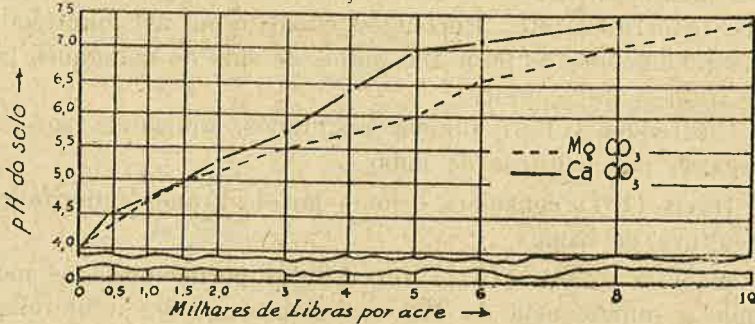


Fig. 12 — Profundidade em cms. →

Sobre a concentração dos íons H<sup>+</sup>



Sobre a solubilidade do manqanês

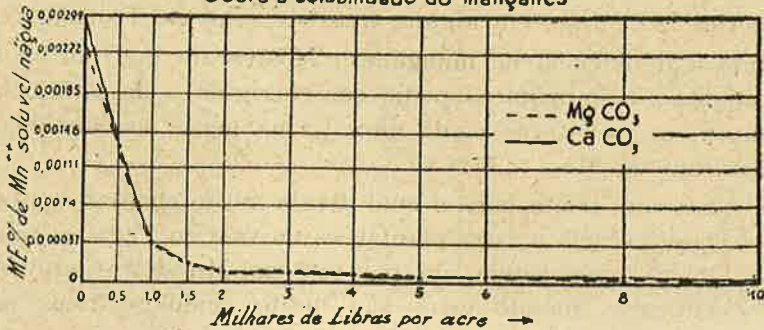


Fig. 16

## O MANGANÊS E SEU EMPRÊGO COMO ADUBO

Já Voelcker (150), em 1902, demonstrou a ação benéfica dos sais solúveis de manganês, empregados como adubos nas culturas de trigo e cevada, em vaso.

Nagaoka (151) (1903) empregou o manganês como estimulante na cultura do arroz.

Aso (152) (1904) também empregou o manganês na forma de cloreto nas culturas de arroz, obtendo resultado.

Bertrand (153) (1905) aplicou o  $MnSO_4$  na adubação e obteve resultados favoráveis. Explicou a ação benéfica do íon  $Mn$  como ativando as oxidações no organismo vegetal. Aplicou para a aveia, por exemplo, 50 quilos por hectare.

Bonomi (154) (1908) também usou o  $Mn$  na adubação, obtendo resultado.

Bartmann (155) (1910) utilizou o  $Mn$  em campos de experimentação. Obteve bons resultados com culturas de batatas, beterrabas, etc. Encontrou como ótimo as quantidades aproximadamente de 90 a 180 quilos de sais de manganês por acre ( $\pm 1/4$  de alqueire).

Chittenden (156) obteve resultados, aplicando sais de manganês nas culturas de nabo.

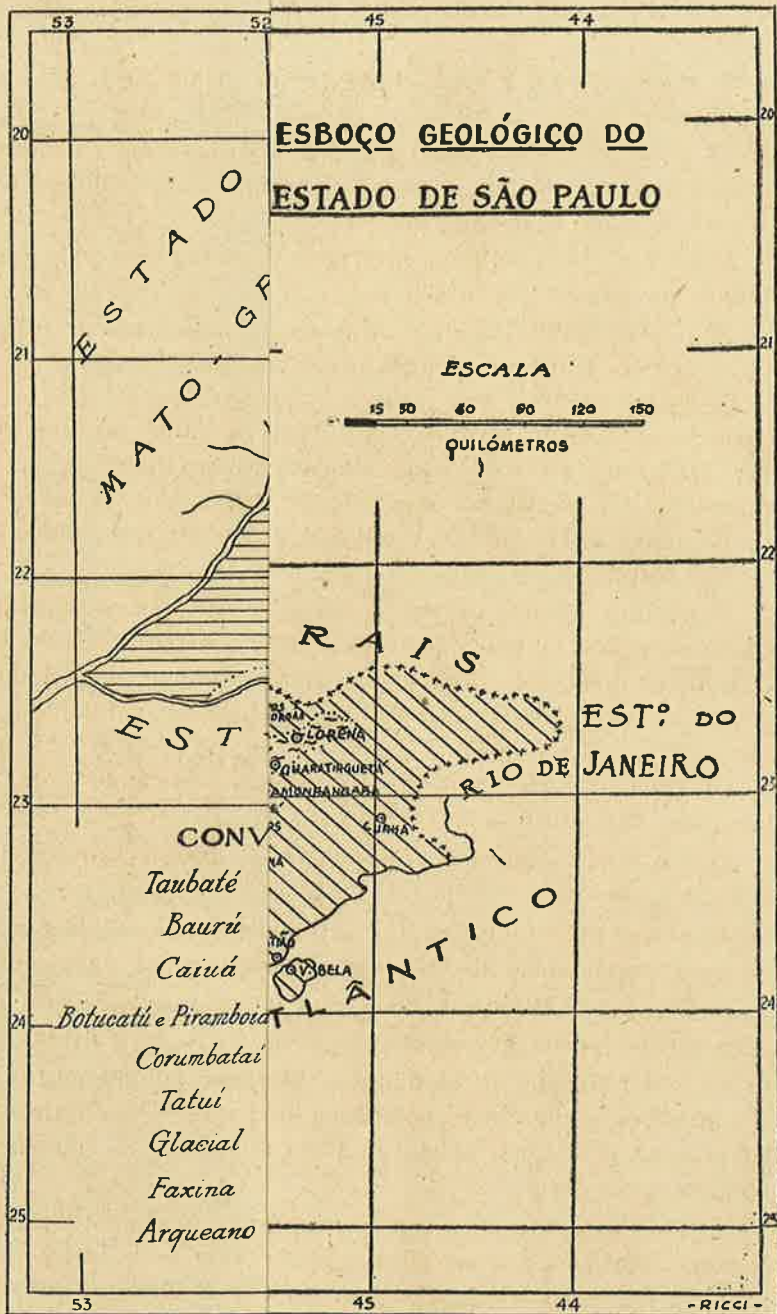
Davis (157) considera o íon  $Mn$  de grande importância na cultura de cana.

Hopkins (158) (1934) fez estudos pormenorizados mostrando a importância do  $Mn$  nas plantas verdes (chlorella).

Townsend e Wedgworthe (159) (1936) mostraram que a clorose do feijão, em alguns tipos de solos de Florida, era devido à deficiência de manganês. Mostraram que por meio de adubações mangânicas podia ser corrigido o desequilíbrio. Também as crucíferas e, de uma forma geral, as hortaliças necessitam de  $Mn$ .

É este um ponto para o qual desejo muito chamar a atenção com referência a estas plantações no vale do Paraíba (alúvio). Já falámos acima, da pobreza em  $Mn$  destes alúvios, principalmente quando estes são muito ácidos e ricos em matéria.





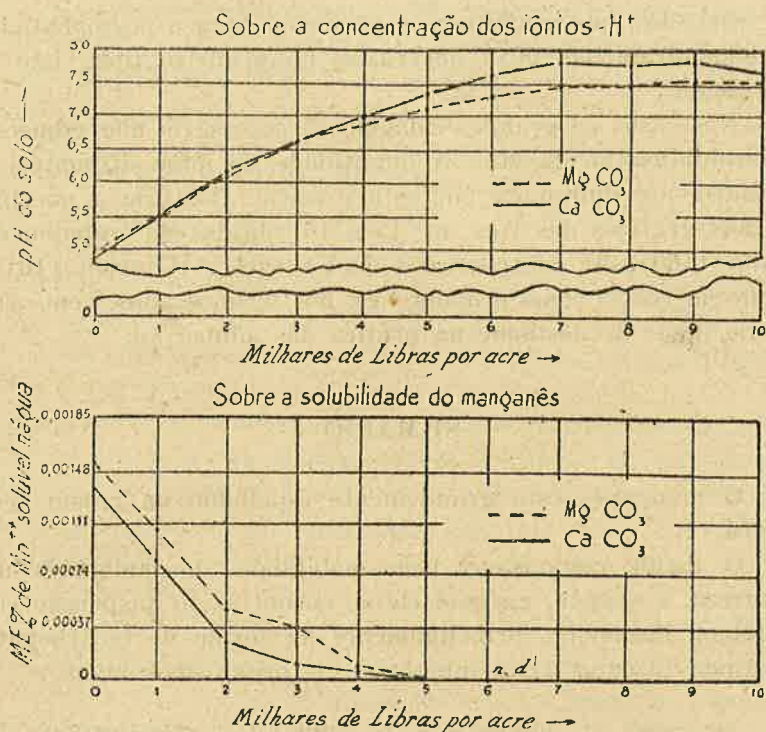


Fig. 15

A deficiência em Mn de um solo pode originar-se por duas razões: 1.º, solos cujo pH é muito baixo (abaixo de 4,5), em que o íon é quasi que completamente lavado — 2.º, solos cuja alcalinidade seja excessiva (pH acima de 7), em que o íon Mn é precipitado, e imobilizado na forma de oxihidratos, tornando-se inassimilável pelas plantas.

No primeiro caso, a única forma de corrigir será acrescentar ao solo, compostos de Mn. O segundo caso pode ser resolvido, ou acidificando o terreno por meio de adubações com enxofre, ou acrescentando boas quantidades de matéria orgânica. Também podem ser corrigidos, até certo ponto, com sais solúveis de Mn, tais como sulfato, cloretos etc., contanto que o pH não seja superior a 7,5 - 7,6.

Os solos, que constituem o problema para o nosso Estado, se enquadram, em 90% dos casos, no primeiro tipo,, isto é, são ácidos.

Nos casos de grandes calagens, é necessário não esquecer a insolubilização do Mn. A quantidade do iônio disponível é grandemente diminuída por esta prática. Ilustram a questão os dois gráficos das figs. n.º 15 e 16, obtidas do trabalho de Mann (160). As contribuições de Kruegel e Heinrich (161), põem em relevo como o manganês, nos últimos anos, vem ocupando lugar de destaque na prática das adubações.

### SUMÁRIO

O manganês está grandemente espalhado na crosta terrestre.

O maior responsável pela mobilidade do manganês na natureza, é a água, na qual êle se encontra em suspensão coloidal ou dissolvido, principalmente na forma de bicarbonato ou ainda fazendo parte integrante de organismos vivos.

No solo o manganês se encontra nas formas de

$$\text{Mn} \begin{array}{l} // \text{O} \\ // \text{O} \end{array} : \text{Mn} \begin{array}{l} // \text{OH} \\ // \text{OH} \end{array} ; \text{Mn} = \text{O} : \text{carbonatos, bicarbonatos e humatos.}$$

A quantidade de manganês assimilável pelas plantas, está estreitamente ligada à acidez do solo. Com valor pH acima de 6,5 - 7,0, essa quantidade já é muito pequena, pois está quasi que completamente imobilizada.

O manganês é facilmente lavado nos solos muito ácidos (valor pH abaixo de 5,0). Muitas vêzes chegam a apresentar carência desse elemento. Grande parte de nosso terciário, e dos alúvios ácidos ricos em matéria orgânica, pode apresentar deficiência em manganês. Em algumas de nossas terras roxas cujo valor pH ultrapassa a 7,0, apesar de conter grande quantidade de manganês total, as plantas podem encontrar dificuldade em absorve-lo.



Os oxidohidratos de manganês possuem propriedades físico-químicas muito importantes; a circulação e deposição deles na natureza estão — *in totum* — correlacionados com essas propriedades.

As figs. n.º 9, 10, 11e 12 mostram a concentração do manganês nos três horizontes dos perfis dos principais grandes tipos de solo do Estado de S. Paulo. Êsse manganês foi extraído com  $\text{HNO}_3$  N/5 permanecendo êste em estado com a amostra de solo durante 18 horas e depois agitando durante uma hora.

Além dêsse meio de extração, estudámos mais quinze outros, e que são os seguintes: extração com ácidos, sais de ácidos fortes e bases fortes, sais de ácidos fracos e bases fortes, sais de ácidos fortes e bases fracas e sais de ácidos fracos e bases fracas, á várias normalidades. Os meios mais indicados para a extração do manganês trocável são: com  $\text{HNO}_3$  N/100 e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/100.

Os meios de extração que mais paralelamente andaram com a extração pelas raízes do cafeeiro foram  $\text{HNO}_3$  N/1000 e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/1000. Nessas extrações o líquido foi agitado com a amostra de solo durante uma hora e, em seguida, dosado o manganês colorimêtricamente pelo método do persulfato de amônio; usámos o fotômetro Leifo-Leitz, filtro n.º 530.

A fig. n.º 13 mostra a distribuição do manganês em uma catena (149) que abrange parte do terciário e parte do quaternário, onde se vê número muito elevado para o manganês nesse tipo de solo, o que pode ser considerado como exceção.

A grande necessidade e especificidade do manganês é de vital importância para os processos biológicos.

A fig. n.º 5 do texto nos mostra a extrita relação entre concentração do manganês e teor em clorofila das fôlhas do cafeeiro.

## SUMMARY

Manganese is widely diffused in the earth's crust.

The most important factor in the mobility of manganese is water in which it exists in colloidal suspension, dissolved,

mainly in the form of bicarbonate, or as integrant part of living organisms.

Manganese is present in the soil under the following forms:

$\text{Mn} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} ; \text{Mn} \begin{array}{l} // \text{O} \\ \\ \backslash \text{O} \end{array} ; \text{Mn} = \text{O} ; \text{carbonates, bicarbonates}$   
 and humates.

The amount of manganese that plants can take from soil is intimately related to the acidity of the soil. When the pH value is above 6, 5 - 7,0, such amount is very small because it is almost completely immobilized.

Manganese is easily washed out from the highly acid soils (pH below 5,0) ; these are, sometimes, deficient in this element.

A great deal of our Tertiary, and of the acid Alluvial soils, rich in organic matter, may show such deficiency. Though having big total manganese content, some of our Red Soils, in which the pH value surpasses 7,0, furnish this element to the plants with difficulty.

The oxide-hydrates of manganese have very important physico-chemical properties; their circulation and deposition in nature are — in totum — correlatet to these properties.

Tables 9-12 show the concentration of manganese in three profile horizons of the most important and spreadsoil types of the State of S. Paulo. This manganese has been extracted with  $\text{HNO}_3$  N/5 (eighteen hours in contact with the soil sample, followed by one hour shaking).

Besides this, fifteen other methods of extraction were studied: extraction with acids; salts of strong acids and strong bases; salts of week acids and strong bases; salts of strong acids and week bases, and salts of week acids and week bases; of different normalities. The most suitable processes for extraction of exchangeable manganese proved to be: 1)  $\text{HNO}_3$  N/100 and 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/100.

The extraction methods that behaved with most likeness to the extraction by the roots of a coffee plant, were  $\text{HNO}_3$  N/1000 and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/1000. In these extractions the liquid

was shaken with the soil sample during one hour and afterwards the manganese was colorimetrically weighed through the ammonia-persulphate method. A Leifo-Leitz photometer with a number 530 filter was used.

Figure 13 represents the distribution of manganese in a *catena* (149) extending through Tertiary and Quaternary. High indices of manganese are found here but these must be regarded as exceptions.

The high necessity and specificity of manganese are of vital importance in the biological processes.

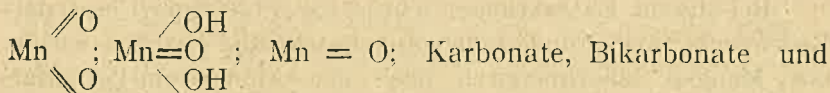
Table 5 shows the strict correlation between manganese concentration and chlorophyll content in the coffee leaves.

### ZUSAMMENFASSUNG

Das Mangan befindet sich weit verbreitet in den verschiedensten Konzentrationen in der Erdkrume.

Der verantwortlichste Faktor fuer die Beweglichkeit des Mangans in der Natur ist das Wasser, da es sich darin in kolloidaler Suspension oder in geloestem Zustande befindet und zwar hauptsächlich in Form von Bikarbonat oder als Bestandteil der lebenden Organismen.

Im Boden befindet sich das Mangan in den Formen



Humate.

Die Menge, des durch die Pflanzen aufnehmbaren Manganes, steht in engster Beziehung zu der Aziditaet der Boeden. Bei einem pH-Wert ueber 6,5 - 7,0 ist diese Menge schon sehr klein, da sie fast vollstaendig unbeweglich ist.

Das Mangan wird in den sehr sauren Boeden (pH-Wert unter 5,0) leicht ausgewaschen. Manchmal weisen sie einem Mangel an diesen Element auf. Ein grosser Teil unseres Tertiars und der sauren, an organischen Stoffen reichen Alluvialboeden, kann Mangel an Mangan aufweisen. In einigen



von unseren Roterden, deren pH-Wert 7,0 uebersteigt, koennen die Pflanzen trotz der grossen Menge an totalem Mangan bei seiner Absorption auf Schwierigkeiten stossen.

Die Mangan-oxyd-Hidrate besitzen sehr bedeutende physikalischchemische Eigenschaften; ihr Kreislauf und ihre Ablagerung in der Natur sind — in totum — engstens mit diesen Eigenschaften verbunden.

Die Abbildungen n.º 9, 10, 11 u. 12 zeigen die Konzentration des Mangans in den drei Horizonten der Profile der wichtigsten grossen Bodentypen des Staates S. Paulo. Dieses Mangan wurde mit  $\text{HNO}_3$  N/5 extrahiert, es blieb waehrend 18 Stunden im Kontakt mit der Bodenprobe und wurde hernach eine Stunde lang geschuetzelt.

Ausser diesem Extraktionsmittel wurden 15 weitere ausprobiert, die sich wie folgt zusammensetzen: Extraktion mit Saeuren, Salzen von starken Saeuren und starken Basen, Salzen von starken Saeuren und schwachen Basen und Salzen von schwachen Saeuren und schwachen Basen unter Beobachtung verschiedener Normalitaeten. Die bestgeeignetsten Mittel zur Extraktion des austauschbaren Mangans sinde :  $\text{HNO}_3$  N/100 und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/100.

Die Extraktionsmittel, die sich am meisten paralell zu der Extraktion durch die Wurzeln des Kaffeestrauches verhielten, waren  $\text{HNO}_3$  N/1000 und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N/1000.

Bei diesen Extraktionen wurde die Fluessigkeit mit der Bodenprobe eine Stunde lang geschuetzelt, und hernach wurde das Mangan kolorimetrisch nach der Ammonium-Persulfat Methode bestimmt; wir benutzten den Photometer Leifo-Leitz, Filter Nummer 530.

Abb. 13 zeigt the Verteilung des Mangans in einer Katena (149), die Teile des Tertiaers und Teile des Quartaers (Alluvium) umfasst, wo man sehr hohe Werte fuer Mangan in diesem Bodentyp antrifft, was als eine Ausnahme gelten muss.

Die grosse Notwendigkeit und Besonderheit des Mangans ist von lebenswichtiger Bedeutung fuer die biologischen Prozesse.

Abb. 4 im Text zeigt uns die strikte Beziehung zwischen Konzentration des Mangans und dem Gehalt an Chlorofyll in den Blaettern des Kaffeestrauches.

LITERATURA CITADA

- (1) — *Schuetzenberger, P.* — *Traité de Chimie générale* 1:591.1879.
- (2) — *Ostwald, W.* — *Éléments de chimie inorganique* — 1:591.1879.
- (3) — *Vernadsky, W. J.* — *Em Geochemie* pg. 61-87.1930.
- (4) — *Clarke, F. W.* — *The Data of Geochemistry* 3 ed. U. S. Geol. Surv. Bull. 616.1916.
- (5) — *Fernor, L.* — *The manganese ore deposits of India.* Mem. Geol. Surv. of Indie 37:394.1909.
- (6) — *Hidden, W.* — *Am. J. Sci.* 5:299.1922.
- (7) — *Fernor, L.* — *The manganese ore deposits of India.* Mem. Geol. Surv. of Indie 37:297.1909.
- (8) — *Sainte-Claire, D. Ch.* — *Compt. Rend.* 54:880-881.1862.
- (9) — *Vogt, J. H. L.* — *Zeitschr. prakt. Geol.* pg. 232.1906.  
*Vogt, J. H. L.* Om manganrik spömalm i sotspoen (Norg. Geol. Und. Aarbok VI.1905); C. 1915,29;  
*F. Beyschlag, P. Krusch u. J. H. L. Vogt.* Die Lagerstaetten d. nutzbaren Mineralien 2:584.1921.
- (10) — *Washington, H.* — *Journal of the Frankl. Inst.* 190:766.1920.
- (11) — *Clarke, F. W. e H. S. Washington* — *Die mittlere chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine.* Proc. National Acad. Sc. Washington 8:108.115. 1922.

- (12) — *Leinz, V.* — Eine Gondit — serie aus Paraná (Brasilien). Zentralblatt f. M. 1939:42-53.
- (13) — *Lacroix, A.* — Les syénites néphélin de l'archip. de Los P. pg. 9.1911 (Nouv. Arch. du Musée d'hist. nat. 3) ; F. Zambonini, Doelters Hanbd. d. Mineralchemie 3:68.1918.
- (14) — *Klockmann, F.* — Lehrb. d. Mineralogie — Stuttgart 1923.
- (15) — *Naumann, E.* — Sv. Geol. Undersökn. Arsbok 13.1922.
- (16) — *Murray, J. e A. F. Renard* — *Em* Challenger Report. Deep see deposits pg. 341.1891.
- (17) — *Clarke, F. W.* — (Análise de W. Hildebrandt e E. Sullivan de uma mistura de argila vermelha da estação n.º 51). Data of Geochemistry 5.ª ed. pg. 518. 1924. U. S. Geol. Survey Bull. 770.1924.
- (18) — *Buchanan, J. Y.* — J. Proceed. of R. Soc. of Edinb. 18:18.1890.
- (19) — *Dorff, P.* — Biologie des Eisen — und Mangan — Kreislauf. (Die Eisenorganismen II). Berlin 1935.
- (20) — *Vogt, J. H. L.* — *Em* Norges Geol. Undersökn pg. 74-75.1915.
- (21) — *Katzer, F.* — Oesterr. Zs. f. Berg. — ü. Hüttenw. 46:45.1898.
- (22) — *Breyschlag, F. P. Krusch e J. Vogt* — Die Erzlagerttaetten I:215.1914.
- (23) — *White, C.* — Am. J. Sci. 7(5) :413.1924.
- (24) — *Vernadsky, W. J.* — *Em* Geochemie pg. 79.1930.



- (25) — *Fricke-Hüttig* — *Em* Handbuch der allgemeinen Chemie Hydroxyde u. Oxydhydrate IX:288-302. 1937.
- (26) — *Roth, W. A.* — Zur Thermochemie des Eisens, Mangans u. Nickels. Z. angew. Chemie 42:981-984. 1929.
- (27) — *Weitz, E. e H. Müller* — Über die Einwirkung von Ammoniak auf wässrige Eisensalz-Lösungen. Ber. dtsh. chem. Ges. 58:363-375. 1925.
- (28) — *Ipatiew, W. e A. Kisselew* — Die Bildung von kristallinen Oxyden aus den Verbindungen der Elemente der Eisengruppe (Chrom, Mangan, Eisen) durch Wasserstoff unter Druck bei hohen Temperaturen. Ber. Dtsch. chem. Ges. 59:1418-1426. 1926.
- (29) — *Mucke, F.* — Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 6. 1870.
- (30) — *Senderens, J. B.* — Einwirkung von Schwefel auf Metalloxyde u. Salze. Bull. Soc. Chim. France (BPar) 6(3):800-807. 1891.
- (31) — *Millberg, C.* — Kupfervitriolgewinnung aus Kiesabbränden u. minderwertigen Kupfererzen. Chem. Ztg. 30:511-513. 1906.
- (32) — *Sackur, O. e E. Fritzmann* — Die Löslichkeit des Manganhydroxyds und der Dissoziationsdruck des Mangandioxyds Ztschr. f. Elektrochem. 15:842-846. 1909.
- (33) — *Britton, H. Th. St.* — Elektrometrische Untersuchungen über die Fällung von Hydroxyden. J. Chem. Soc. London 127:2110-2120. 1925.
- (34) — *Thomsen, J.* — Thermochem. Unters. 3:270. 1883.
- (35) — *Thomsen, J.* — Thermochemische Untersuchungen über Mangan, Zink, Cadmium u. Eisen. Jour. prakt. Chemie 2:11,233,402. 1875.

- (36) — *Kalle* — Verfahren zur Darstellung von die Oxyde bzw. Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Eisen u. Mangan in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen. *Kalle & Co. Akt. Ges. D. R. P. N.º 180729.1907.*
- (37) — *Reifenberg, A.* — Die Entstehung der Mediterran-Roterde (Terra-rossa). *Kolloid Beih.* 28:55-147. 1929.
- (38) — *Meyer, J. e W. Gulbins* — Über die Autooxydation des Manganhydroxyds *Z. F. anorg. u. allg. Chem.* 155:66-72. 1926.
- (39) — *Bontaric, A. e G. Berrean* — *J. Pharm. Chim.* 8(8) : 211. 1928.
- (40) — *Chakravarty, K. e J. C. Ghosh* — Katalytische Bildung von Methan aus Kohlenoxyd u. Wasserstoff. *Quarterly Journ. Indian Chem. Soc.* 4:431-436. 1927.
- (41) — *Zachariasen, W.* — Über die Krystallstruktur von Bixbyit sowie von künstl. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Z. Kristallogr.* 67:455-464. 1928.
- (42) — *Krüll, F.* — Über die Synthese u. einige Eigenschaften von Polianit, Braunit u. Hausmannit *Chemie der Erde* 7:473-482. 1923.
- (43) — *Almkvist, G.* — *Z. anorg. allg. Chem.* 103:242. 1928.
- (44) — *Simon, A. e F. Feher* — Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen *Kolloid. Ztschr.* 54:49-58. 1931.
- (45) — *Cronu', F. e H. Leitmeier* — Die Dendriten u. ihre Analogien mit den Liesegang'schen Untersuchungen an diffundierenden Medien. *Ztschr. f. Chem. in Industr. der Kolloide* 4:89-92. 1889-1990.

- (46) — *Liepatow, S.* — Zur Lehre der Adsorption IV. Sorptionserscheinungen u. chemische Vorgängen Kolloid-Ztschr. 39:127-140.1926.
- (47) — *Tillmanns, J. P. Hirsch e H. Grohmann* — Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Entmangnung von Trinkwasser. Gas-u. Wasserfach 71:481-487, 515-519.1928.
- (48) — *Ebler, E. e W. Bender* — Neue Methoden zur Gewinnung des Radiums aus Uranerzen. Z. angew. Chem. 28:41-48.1915.
- (49) — *Dominikiewicz, M.* — Przemysl chemiczny 13:233. 1929; C. B. II:590.1930.
- (50) — *Lottermoser, A. e R. Lehmann* — Ein Beitrag zur Katalyse des Wasserstoff-superoxyds durch kolloides MnO<sub>2</sub>. Kolloid. Z. 29:250-260.1921.
- (51) — *Chirnoaga, E.* — Die katalytische Zersetzung von Natriumhypochloritlösungen durch feinvverteilte Metalloxyde. J. Chem. Soc. London 129:1693-1703. 1926.
- (52) — *Murray, J.* — Scottish geograph. Jour. 3:77.1887.
- (53) — *Clarke, F. W.* — Data of geochemistry 5.<sup>a</sup> ed. pg. 118.1924. U. S. Geol. Survey. Bull. 770.1924.
- (54) — *Diéner, F.* — Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 173: 1921.
- (55) — *Juckenack, A. E. Baures, E. Bleyer e J. Grossfeld* — Handbuch der Lebensmittelchemie VIII (1): 138-143.1939.
- (56) — *Scheele, C.* — Kg. Sv. Vet. Akad. Handlingar 35: 190.1774.



- (57) — *Humboldt* — Florae freibergensis specimen pg. 139. 1793.
- (58) — *De Saussure* — Recherches chimiques sur la végétation. Paris 1804.
- (59) — *John, J. F.* — Chemische Tabellen der Pflanzenanalysen. Nuernberg 1814.
- (60) — *Kane, R.* — Researches on the composition and characters of certain soils and waters belonging to the flax districts of Belgium and on the chemical constitution of the ashes of the flax plant. Proc. Doy. Dublin Soc. 83:153-172. 1847.
- (61) — *Mayer, J. E.* e *J. S. Brazier* — Analyses of mineral constituents of the flax plant, and of soils on which the plants had been grown. Quart. Chem. Soc. 2: 78-90. 1849.
- (62) — *Herapath, T. J.* — Analyses of the ashes of some esculent vegetables. Quart. Jour. Chem. Soc. 2: 4-24. 1849.
- (63) — *Wolf, E.* — *Em* Aschenanalysen von landwirtschaftlichen Produkten, Fabrikabfaellen und wildwachsenden Pflanzen. Berlin 2.<sup>a</sup> parte. 5:163. 1871.
- (64) — *Leclerc, M. A.* — Manganese Content of Soils and Plants Compt. rend. 75:1209-1214. 1872.
- (65) — *Dunnington, F. P.* — Manganese in the ash of wheat Proc. Amer. Chem. Soc. 2:141. 1878.
- (66) — *Schroeder, J.* — *Em* Chemische Zusammenstellung der Pflanze. A. Anorganische Bestandteile, Forstchem. u. Pflanzenphysiol. Untersuch. Dresden 1878.

(67) — *Andreasch, R.* — Uber die Zusammensetzung der Asche der Gartennelke und der Gartenrose. Jour. prakt. Chem. 18:204-207.1878.

(68) — *Maumené, E. J.* — Sur l'existence du manganése dans le vins. Compt. rend. 98:845.1884.

————— Sur l'existence du manganése dans les vins et une foule de productions végétales ou animales. Compt. rend. 98:1056.1884.

*Maumené, E. J.* — Sur l'existence du manganése dans les animaux et les plantes, et sur son rôle dans la vie animale. Compt. rend. 98:1416.1884.

————— Sur l'existence du manganése dans les plantes et son rôle dans la vie animale. Bull. Soc. Chim. France n. s. 42:305.1884.

(69) — *Ricciardi, L.* — Sulla diffuzione dell'alumina nei vegetali. Gaz. chim. Ital. 19:150-160.1889.

(70) — *Hattensaur, G.* — Zur chemischen Zusammensetzung von *Molinia coerulea* Moench von Koenigsberg bei Raibl. Ber. Kais. Akad. Wissens. Wien 49 (2b): 29-31.

(71) — *Guérin, G.* — Sur un composé organique riche en manganése, retiré du tissu ligneux. Compt. ren. 125: 311-312.1897.

(72) — *Bertrand, G.* — Recherches sur la laccase, nouveau ferment soluble à propriétés oxydantes. Ann. Chim. et Phys. 12:115-140.1897.

(73) — *Pichard, P.* — Contribution à la recherche du manganése dans les minéraux, les végétaux et les animaux. Compt. rend. 126:1882-1885.1898.

(74) — *Schlagdenhauffen e Reeb* — Sur les combinaisons organiques des metaux dans les plantes. Compt. rend. 149:980-983.1904.

- (75) — *Loew, O. e S. Honda* — Über den Einfluss des Mangans auf Waldbäume. *Bul. Col. Agr. Imp. Üniv. Tokio* VI(2) :125-130. 1904.
- (76) — *Gössl, J.* — Über das Vorkommen des Mangans in der Pflanze und über seinen Einfluss auf Schimmelpilze. *Beih. Bot. Central.* 18(1) :119-132. 1905.
- (77) — *Baker, R. T. e H. G. Smith* — A research on the pines of Australia. *Technol. Mus. N. S. Wales (Tech. Ed. Ser.)* N.º 16 pp. XIV-|-458 fls. 31, figs. 349, maps 3. 1910.
- (78) — *Marcelet, H.* — L'arsenic et le manganése dans quelques végétaux marus. *Bul. Sci. Pharmacol.* 20: 271-275, 480-482. 1913.
- (79) — *Jadin, F. e A. Astruc* — La repartition du manganése dans le règne végétal. *Jour. Pharm. Chim.* 7:155-161. 1913.
- (80) — ———— L'arsenic et le manganése dans quelques produits végétaux servant d'aliments aux animaux. *Compt. rend. CLIX* :268-270. 1914.
- (81) — *Headden, W. P.* — Occurrence of manganese in wheat. *Jour. Agr. Research* 5:349-355. 1915.
- (82) — *Kelley, W. P.* — The influence of manganese on the growth of pineapples. *Hawaii Sta. Press. Bull.* 20: 1914.
- (83) — *McDonnell, C. C. e R. C. Roark* — Occurrence of manganese in insect flowers and insects flower stems. *Jour. Agr. Research* 11(3) :77-82. 1917.
- (84) — *Wester, D. H.* — Über den Mangangehalt von (hollaendischen) Samen. *Biochem. Ztschr.* 118:158-163. 1921.



- (85) — *McHargue, J. S.* — Iron and manganese content of certain species of seeds. *J. Agr. Res.* 23:395-401. 1923.
- (86) — *Jadin, F.* — Relation entre la richesse en manganèse et la proportion des cendres dans les feuilles jeunes et âgées. *Bul. Soc. Chim.* 31:917-921. 1922.
- (87) — *McHargue, J. S.* — The occurrence of copper, manganese, zinc, nickel and cobalt in soils, plants, and animals and their possible function as vital factors. *Jour. Agr. Res.* 30:193-196. 1925.
- (88) — *McHargue, J. S.* — Significance of manganese, copper, zinc, nickel and cobalt in Kentucky blue grass *Indus*, and *Engin. Chem.* 19:274-276. 1927.
- (89) — *Lindow, C. W.* e *W. H. Peterson* — The manganese content of plant and animal materials. *Jour. Biol. Chem.* 75:169-175. 1927.
- (90) — *Bertrand, G.* — The intervention of manganese in oxidations caused by laccase. *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 124:1032-1035. 1897.
- (91) — *Bertrand, G.* — Sur l'emploi favorable du manganèse comme engrais. *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 141:1255-1257. 1905.
- (92) — ———— Sur les engrais catalytiques, 7me. Internat. Congr. App. Chem. Sect. VII. *Agr. Chem. publ.* pg. 159-162. 1910.
- (93) — ———— Extraordinaires sensibilité de l'*Aspergillus niger* vis-à-vis du manganèse. *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 154:616-618. 1912.
- (94) — *Kelley, W. P.* — Manganese in some of its relations to the growth of pine apples. *J. Ind. Eng. Chem.* 1:533-538. 1909.

- (95) — ——— The function and distribution of manganese in plants and soils. Hawaii Sta. Bul. 26:7-41.1912.
- (96) — ——— The function of manganese in plants. Bot. Gas. 57:213-227.1914.
- (97) — *Stoklasa, J.* — De l'importance physiologique du manganèse et de l'aluminium dans la cellule végétale. Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 152:1340-1342.1911.
- (98) — *Lepercq, M.* — Le manganèse dans les organismes vivants e ses applications agricoles. Mem. Acad. Sci. Lyon 3 sér. 13:177-192.1913.
- (99) — *Eduardo Vitoria, S. J.* — *Em La Catálisis Química* 3.<sup>a</sup> ed. pg. 857.1925.
- (100) — *McHargue, J. S.* — The occurrence and significance of manganese in the seed coat of various seeds. Jour. Amer. Chem. Soc. 36:2532-2536.1914.
- (101) — ——— The role of manganese in plants. J. Am. Chem. Soc. 44:1592-1598.1922.
- (102) — The effect of different concentrations of manganese sulphate on the growth of plants in acid and neutral soils and the necessity of manganese as a plant nutrient. Jour. Agr. Research (U. S.) 24:781-794.1923.
- (103) — ——— The association of manganese with vitamins. Jour. Agr. Research (U. S.) 27:417-424.1924.
- (104) — *Bishop, W. B. S.* — The distribution of manganese in plants, and its importance in plant metabolism. Aust. Jour. Expt. Biol. and Med. Sci. 5:125-141.1928 (E. S. R. 67, p. 118).

- (105) — *McLean, F. T. e B. E. Gilbert* — Manganese as a cure for a chlorosis of spinach. *Science* 61:636-637.1925.
- (106) — *Olsen, C.* — Über die Manganaufnahme der Pflanzen. *Biochem. Zeitschr.* 269:329-348.1934.
- (107) — *Homer, C. T.* — *Em Vegetable Crops* pg. 1931.
- (107a) — *Paiva Netto, J. E. de* — A concentração do iônio Mn \* \* nas fôlhas do abacaxi também varia segundo a intensidade luminosa. *Revista de Agricultura* 15 (9-10)409-410.1940.
- (108) — *Rohde, G.* — Die Bedeutung des Kaliums fuer die Blattgruenbildung der Pflanzen. *Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten u. Pflanzenschutz* 45:499-510.1935.
- (109) — *Kelley, W. P.* — The function of manganese in plant growth. *Hawaii Sta. Bull.* 26:7-41.1912.
- (110) — *Davies, W. M.* — Acidity and manganese deficiency problems in connection with sugar beet growing. *Ann. Applied. Biol.* 26 (2) :385-392.1939.
- (111) — *Tscherbakow, A. P.* — Einfluss von Mikroelementen auf die Verteilung des Kalkes der Magnesia und der Phosphorsaeure in den Pflanzen. *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk. Teil A.* 39 (H. ¾) : 129-140.
- (112) — *Scharrer, K.* — Die Wirkung der Mikroelemente auf das Pflanzenwachstum. *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk.* 44:223-247.1936.
- (113) — *Samuel, G. e C. S. Piper* — Manganese is an Essential Element for Plant Growth. *Ann. Appl. Biol.* 16:493-524.1929. *Jour. Agr. Soc. Austr.* 31:696-789.1928.



- (114) — *Piper, C. S.* — The availability of Manganese in the Soil. Jour. Agr. Sci. (England). 21:762-779.1931.
- (115) — *Merkenschlager, F.* — Em P. Soraners Handbuch d. Pflanzenkrankheiten I (Teil 1). Berlin 1933.
- (116) — *Lundegardh, H.* — Em Die Naehrstoffaufnahme der Pflanze pg. 147-155.1932.
- (117) — *Brenchley, W. E.* — Em inorganic plant poisons and stimulants pg. 84-103.1927.
- (118) — *Scharrer, K. e W. Schropp* — Wasser und Sandkulturversuche mit Mangan. Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk. 36 (Teil A):1-15.1934.
- (119) — *Leonardi, P.* — Beitrag zur Untersuchung der Manganwirkung im Pflanzenleben. Riv. Biol. 14:469. 1933 (ital.) cit. em Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk. 36 (Teil A): 374.1934.
- (120) — ———— Der landwirtschaftliche und industrielle Wert des mit Mangandioxyd behandelten Getreides. II. Ein Beitrag zur Erforschung der Manganwirkung im Pflanzenleben. Riv. Biol. 15:131.1933 (ital.) cit em Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk. 36 (Teil A):374.1934.
- (121) — ———— Beitrag zur Erforschung der Manganwirkung im Pflanzenleben Erfolg bezueglich Aussaat-tiefe und vegetatives Verhalten von *Vicia faba*. Riv. Biol. 15:235.1933 (ital.) cit. em Z. Pflanzenernähr. Düngung Boden. 36 (Teil A):374.1934.
- (122) — *Riche, A.* — Dosagem de pequenas quantidades de manganése et recherche de ce mátal dans le sang, dans le lait et dans l'urine. Jour. de Pharm. et Chim. 27:538.1878.

- (123) — *Millon* — De la présence normale de plusieurs métaux dans le sang de l'homme et de l'analyse de sels fixes contenus dans ce liquide. *Compt. rend.* 26:41.1848.
- (124) — *Melsens* — De l'absence du cuivre et du plomb dans le sang. *Ann. de Chim. et de Phys.* 23 (3.<sup>a</sup> s.):358-371.1848.
- (125) — *Quinton, R.* — L'eau de mer milieu organique. Paris pg. 277-285.1912.
- (126) — *Colin, G.* — *Em* Physiologie comparée des animaux. Tome II pg. 620.1888.
- (127) — *Griffiths* — Sur la composition de la pinnaglobina. *Compt. Rend.* 114:840.1892.
- (128) — *Berzelius* — Citado no artigo sôbre o manganês no *Diction. encycl. Sc. Méd.*
- (129) — *Pichard, P.* — Contribution à la recherche du manganèse dans les minéraux, les vegetaux et les animaux. *Compt. Rend.* 126:1882.1898.
- (130) — *Balland* — Sur la composition et la valeur alimentaire des mammifères, des oiseaux et des reptiles. *Compt. rend.* 130:531.1900.
- (131) — *Guabé* — *Em* Cours de Mineralogie Biologique pg. 304.1897.
- (132) — *Levine, V. E.* e *H. A. Sohm* — The effect of manganese on growth. *Jour. Biol. Chem.* 59:48-49.1924.
- (133) — *Gallup, D. W.* e *L. C. Norris* — Studies of the Perosis-preventing properties of manganese. *Jour. Biol. Chem.* 119:36.1937.

- (134) — *Titus, R. W. e H. W. Cave* — Manganese as a factor in Hemoglobin building Science 68:410.1928.
- (135) — *Camargo, Th. de e P. C. de Mello* — Vergleichstudium über den Saturations-zustand und die austauschbaren Basen der Roten Erde im Urzustand und in 30 jähriger Kafeekultur. Die Land. Ver. Sta. 107:199-200.1928.
- (136) — Soil and Men pg. 823-274.1938.
- (137) — *Smolik, L.* — Beitrag zum Chemismus des Mangans im Boden Vêst. êstl. akad. Zemêd. 9:134-137.1933 cit. em Chem. Ztrbl. II:432.1933.
- (138) — *McGeorge, W. T.* — The clorosis of pinneapple plants grown on manganiferous soils. Soil Sci. 16: 269-275.1923.
- (139) — *Hildebrand, J. H.* — Some applications of the hydrogen electrode in analyses, research and teaching. Jour. Am. Chem. Soc. 35:847-871.1913.
- (140) — *Bortner, C. E.* — Toxicity of manganese to Turkish tobacco in acid Kentucky soils. Soil Sci. 39:15-33. 1935.
- (141) — *Krumins, K.* — Der Mangangehalt der lettischen Boeden u. Gesteine. II. Die Wirkung von Mangan-dioxyd auf das Chinindronverfahren. III. Mangan als austauschbare Base. Latvijas Universitates Raksti, Laumsaimniecibas Fakultates Serijas. pg. 2-61.1931 cit. em Zeitschr. f. Pflanzenernähr. Düngung. 26 (Teil A):1932..
- (142) — *Brown, P. E. e G. A. Minges* — The effect of some manganese salts on ammonification and nitrification. Scil. Sci. 2-67-85.1916.



- (143) — *Greaves, J. E.* — The influence of manganese salts on the bacterial activities of the soil. 2:443.1916.
- (144) — *Arnon, D. I.* — Ammonium and nitrate nitrogen nutrition of barley at different seasons in relation to hydrogen-ion concentration, manganese, copper, and oxygen supply. Soil Sci. 44:91-121.1937.
- (145) — *Rocasolano, De G. e F. Benedit* — Bol. de la R. Soc. Exp. Hist. Nat. (Mayo) 1915. Estudios quimico-fisicos sôbre a materia viva pg. 330 e seg. cit. por Vitória, P. E. La Catalyse Quimica pg. 592.1925.
- (146) — *Olarn, D. A.* — Rôle du manganese en Agriculture. Son influence sur quelques microbes du sol. Paris-Baillères 1920.
- (147) — *Pietruszcynski, Z.* — The influence of manganese on the nitrification of ammonia. Roczn. Rolnicz. 9:235-287.1923 cit. em Principles of soil microbiology. Waksman pg. 665.1927.
- (148) — *Schilling, E.* — Botanik und Kultur des Flachses. Em Technologie der Textilfasern 5:49-206.1930.
- (149) — *Milne, G.* — A provisional Soil map of East Africa Research Station Amani 1936.
- (150) — *Voelker, J. A.* — The Woburn pot-culture experiments in 1902. Jour. Roy. Agric. Soc. England 64: 348-364.1904.
- (151) — *Nagaoka, M.* — The stimulating action of manganese upon rice. Bul. Col. Agr. Tokyo. Imp. Univ. 5:467-472.1903.
- (152) — *Aso, K.* — On the practical application of manganese chlorid in rice culture. Bul. Col. Agric. Tokyo. Imp. Univ. 6:131-133.1904.

- (153) — *Willis, L. G.* — Bibliography of References to the Literature on The Minor Elements and Their Relation to Plant and Animal Nutrition 3th ed. pg. 301. 1939.
- (154) — *Bonomi, Z.* — A test of manganese as a fertilizer. Ann. R. Staz. Sper. Agr. Udine 9:52-56. 1908 cit. em Bibl. on the Minor Elements (2d. ed.):251. 1936.
- (155) — *Bartmann, H.* — Manganese in field experiments. Jour. Agr. Prat. n. s. 20:266-667. 1910.
- (156) — *Chittenden, F. J.* — The effect of manganese sulphate on the yield of turnips at Wisley. Jour. Roy. Hort. Soc. 41:94-96. 1915.
- (157) — *Davis, L. E.* — Manganese as an essential element in the growth of sugar cane. Hawaii Plant. Rec. 35:393-400. 1931.
- (158) — *Hopkins, E. F.* — Manganese an essential element for green plants. Cornell University Agr. Exp. Sta. Memoir 151:1-40. 1934.
- (159) — *Townsend, G. R. e H. H. Wedgworth* — A manganese deficiency affecting beans. University of Florida Agr. Exp. Sta. Gainesville, Florida Bul. 300:23. 1936.
- (160) — *Mann, H. B.* — Availability of manganese and of iron as affected by applications of calcium and magnesium carbonates to the soil. Soil Sci. 30:117-143. 1930.
- (161) — *Kruegel, C. e H. Heinrich* — Die Bedeutung der Spurenelemente Superphosphate 13:(8):141-145. 1939.

CORRIGENDA AO ARTIGO «O MANGANÊS E OS SOLOS  
DO ESTADO DE SÃO PAULO», PUBLICADO NOS

N.os 9-10 e 11-12 do Vol. XVI-1941

Página	linha	onde se le	leia-se
461	2	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O
470	Tab. IV	1.000.000 t	100.000 t.
474	26	causa	causa
475	24	leptonematico	leptonematito
478	25	tonelaoas	toneladas
520	4	cineraria	cinerariae
522	26	Bocalhau	Bacalhau
529	30	deslocando-se	deslocando-as
533	30	tome	toma
537	quadro	2,55	2,52
543	27	(linha toda)	Pichard (129) descobriu maiores doses de manganês no
545	32	trocávvel	trocável
546	5	o	ao
„	quadro	a 100 <sup>o</sup> c	a 100 <sup>o</sup> C
548	„	em	de
„	„	tr 4,23	tr 5,23
550	32	vvegetação	vegetação
551	20	assimilavevl	assimilavel
562	2	sollos	solos
566	28	einem	einen
„	29	diesen	diesem
567	20	sinde	sind
572	1	Lebre	Lehre
„	2	Vorgängen	Vorgänge
„	17	feinverteil	feinverteilte
„	25	Grossfeld	Grossfeld
„	28	Schecl	Scheele
578	8	Mn**	Mn <sup>++</sup>
579	27	Dosagem	Dosages
„	28	matal	métal
581	6	kaffeekultur	kaffeecultur