

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**OTIMIZAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E DESEMPENHO
ANALÍTICO DA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM
PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE NA ANÁLISE
DE AMOSTRAS DE SOLOS**

**LENIO DA SILVA SANTOS
(TESE)**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**OTIMIZAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E DESEMPENHO
ANALÍTICO DA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM
PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE NA ANÁLISE
DE AMOSTRAS DE SOLOS**

LENIO DA SILVA SANTOS
Químico Industrial (URI)
Mestre Ciência do Solo (UFSM)

Tese apresentada como
um dos requisitos à obtenção do
Grau de doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Fevereiro de 2018

CIP - Catalogação na Publicação

Santos, Lenio da Silva

Otimização dos procedimentos de extração e desempenho analítico da espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente na análise de amostras de solos / Lenio da Silva Santos. -- 2018. 129 f.

Orientador: Clesio Gianello.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. ICP OES. 2. Análise de solo. 3. Técnicas analíticas. 4. Extratores multielementares. 5. Interferências espectrais. I. Gianello, Clesio, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

LENIO DA SILVA SANTOS
Químico Industrial (URI)
Mestre em Ciência do Solo (UFSM)

TESE
Submetida como parte dos requisitos
para à obtenção do grau de
DOUTOR EM CIÊNCIA DO SOLO

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Faculdade de Agronomia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre (RS), Brasil Aprovada
em: 09/02/2018

Homologado em: ____/____/2018
por

Pela Banca Examinadora

CLESIO GIANELLO
Professor Orientador
PPG – Ciência do Solo

CARLOS GUSTAVO TORNQUIST
Coordenador do Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo

Prof. PEDRO ALBERTO SELBACH
PPG – Ciência do Solo

CARLOS ALBERTO BISSANI
Diretor da Faculdade de Agronomia

Dr. NELSON HOROWITZ
Yara fertilizantes

Prof. CLAUDIO HENRIQUE KRAY
IFRS

“Quando você perceber que, para produzir, precisa obter a autorização de quem não produz nada; quando comprovar que o dinheiro flui para quem negocia não com bens, mas com favores; quando perceber que muitos ficam ricos pelo suborno e por influência, mais que pelo trabalho, e que as leis não nos protegem deles, mas, pelo contrário, são eles que estão protegidos de você; quando perceber que a corrupção é recompensada, e a honestidade se converte em auto sacrifício; então poderá afirmar, sem temor de errar, que sua sociedade está condenada.”

(Ayn Rand)

OFEREÇO

Dedico este trabalho “*in memoriam*” de meus pais Almo Pereira dos Santos e Juracy Teresinha da Silva Santos.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela dádiva da vida.

Ao meu filho Anderson Dybalski Santos e enteados Robson M. Remontti e Patrícia Remontti, pelo carinho.

À Sandra Dybalski pelo incentivo e apoio em boa parte deste desafio.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realização do curso.

Ao Prof. Clesio Gianello, pela orientação, apoio, amizade, confiança e por compartilhar seu vasto conhecimento científico.

A Prof^a Lisiane Selau pelo auxílio nas análises estatísticas.

Aos professores do Departamento de Solos da UFRGS, pelo convívio e ensinamentos.

Aos colegas de curso pela amizade e convivência. Em especial aos colegas e amigos Henrique Bley, Daiana Althaus, Douglas Rogeri, Magno Amarin e Jovana Bavaresco pela recepção no laboratório, auxílio incondicional nos mais diversos trabalhos e principalmente pela amizade.

Aos funcionários do LAS-UFRGS Lisandra, Elisangela, Élio, Bernardete, Valéria, Letícia, Daniela, Sidnei, Sinval, Victória, Fernando, Paula Carvalho, Paula Rocha, Tales, Stefano, Tauana, Ricardo pela amizade. Em especial a Taís Ambrósi pela paciência e presteza na realização das análises e principalmente pela amizade.

Ao povo brasileiro, cujos impostos pagos amparam agências de pesquisa neste País.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o meu engrandecimento profissional e pessoal.

OTIMIZAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E DESEMPENHO ANALÍTICO DA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO NA ANÁLISE DE AMOSTRAS DE SOLOS ⁽¹⁾

Autor: MSc, Lenio da Silva Santos
Orientador: Prof. Clesio Gianello, PhD

RESUMO

Os avanços da química analítica instrumental permitiram uma melhoria substancial na obtenção de informações importantes em diferentes áreas do conhecimento, dentre elas a Ciência do Solo. Este trabalho abordou questões relacionadas à análise química de solo por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Estudos envolvendo correlação de resultados, determinação simultânea multielementar e interferências da técnica de ICP OES foram abordados em quatro capítulos: 1) revisão bibliográfica sobre ICP OES abordando funcionamento, interferências e usos com diferentes extratores; 2) teores de potássio, cálcio, magnésio, alumínio, enxofre, cobre, zinco, manganês e boro determinados por ICP OES em amostras de solo do sul do Brasil; 3) extração multielementar pela solução de Mehlich-3 e determinação simultânea por ICP OES em amostras de solo; 4) eficácia do Multicomponent Spectral Fitting (MSF) na estimativa do valor correto de fósforo determinado por ICP OES. As principais conclusões foram: 1) relações lineares significativas entre teores dos K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn, Mn e B determinados por ICP e técnicas de referência; 2) a técnica ICP apresentou maior sensibilidade em relação a titulação para determinar Al trocável; 3) A interpretação dos resultados do B com base nos valores obtidos pelo método curcumina-COL pode ocasionar erros devido a este não ser hábil em discriminar teores entre a estreita faixa de deficiência e suficiência para este elemento; 4) O uso da solução de Mehlich-3 em conjunto com a técnica de ICP OES teve correlação significativa para a extração de P, K, Ca, Mg, Cu e Zn em amostras de solo, podendo ser utilizado em laboratórios de análise de solo, embora não se tenha ganho prático em utilizá-la devido não ser possível determinar Al e Mn; 5) A solução de Mehlich-3 extraiu teores de Al, S, Mn e de B que não se correlacionaram significativamente com os teores extraídos pelas soluções extratoras de referência, não sendo, nas condições testadas, recomendado seu uso em conjunto com a técnica de ICP OES para a finalidade de diagnóstico da disponibilidade destes elementos; 6) A eficácia do MSF para determinar o valor verdadeiro de fósforo em matriz contendo Cu foi dependente da concentração de Cu e da relação fósforo:cobre; 7) A linha espectral do P em 213,618 nm foi mais sensível à presença do Cu em solução sendo preferível utilizar os resultados da linha espectral em 214,914 nm para determinação do P quando não utilizado o ajuste MSF.

⁽¹⁾Tese de doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (129p). Fevereiro, 2018. Trabalho realizado com apoio financeiro da CAPES.

PROCEDURES OPTIMIZATION OF EXTRACTION AND ANALYTICAL PERFORMANCE OF THE INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY IN ANALYSIS OF SOIL SAMPLES⁽¹⁾

Author: MSc. Lenio da Silva Santos

Adviser: Prof. Clesio Gianello, PhD

ABSTRACT

Advances in instrumental analytical chemistry have allowed a substantial improvement in obtaining important information in different areas of knowledge, such as Soil Science. This work addressed questions related to soil chemical analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Studies involving correlation of results, simultaneous multielementar determination and interferences of the ICP OES technique were addressed in four chapters: 1) bibliographic review on ICP OES addressing operation, interferences and uses with different extractors; 2) potassium, calcium, magnesium, aluminum, sulfur, copper, zinc, manganese and boron determined by ICP OES in soil samples from southern Brazil; 3) multielement extraction by the Mehlich-3 solution and simultaneous determination by ICP OES in soil samples; 4) efficiency of the multicomponent spectral fitting (MSF) in the estimation of the correct value of phosphorus determined by ICP OES. The main conclusions about these studies were: 1) Significant linear relationships were found for K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn, Mn and B determined by ICP and reference techniques; 2) The ICP technique presented higher sensitivity in relation to titration to determine Al in the extracts; (3) The interpretation of the results of B on the basis of the values obtained by the curcumin-COL method may lead to errors because it is not able to discriminate between the narrow range of deficiency and sufficiency for this element; 4) The use of the Mehlich-3 solution in conjunction with the ICP OES technique had significant correlation for the extraction of P, K, Ca, Mg, Cu and Zn in soil samples, and could be used in soil analysis laboratories, although there is no practical gain in using it because it is not possible to determine Al and Mn; 5) The Mehlich-3 solution extracted contents of Al, S, Mn and B that did not significantly correlate with the contents extracted by the reference extractor solutions, and it was not recommended, under the conditions tested, its use in conjunction with the ICP OES for the purpose of diagnosing the availability of these elements; 6) The efficacy of the MSF to determine the true value of phosphorus in the Cu-containing matrix was dependent on the concentration of Cu and the phosphorus:copper ratio; 7) The spectral line of P at 213.618 nm was more sensitive to the presence of Cu in solution and it is preferable to use the spectral line of 214.914 nm for determination of P when the MSF setting is not used.

(1) Doctoral Thesis in Soil Science – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (129p.). February, 2018. Research supported by CAPES.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	01
2. CAPITULO I. Revisão Bibliográfica.....	04
2.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.....	04
2.2 Instrumentação.....	05
2.2.1 Sistema de introdução da amostra.....	06
2.2.2 Configuração da tocha.....	08
2.2.3 Formação do plasma.....	10
2.2.4 Arranjo dos espectrômetros.....	11
2.3 Interferências em ICP OES e métodos de correção.....	12
2.3.1 Interferências não espectrais ou de matriz.....	12
2.3.2 Interferências espectrais.....	14
2.4 Desempenho analítico da ICP OES para análise de solo em relação a técnicas de referência.....	16
2.5 Extração multielementar e uso de ICP OES para determinação simultânea de nutrientes de plantas em amostras de solo.....	20
3. CAPITULO II – Estudo 1: Comparação entre ICP OES e técnicas de referência para determinação de potássio, cálcio, magnésio, alumínio, enxofre, cobre, zinco, manganês e boro em extratos de amostras de solos do sul do Brasil.....	26
3.1 Introdução.....	26
3.2 Material e métodos.....	28
3.2.1 Protocolos de extração.....	28
3.2.2 Técnicas de determinação de referência.....	29
3.2.3 Análise estatística.....	31
3.3 Resultados e discussão.....	31
3.3.1 Potássio, cálcio, magnésio e alumínio.....	31
3.3.2 Enxofre, cobre, zinco, manganês e boro.....	39
3.3.3 Equações de conversão dos elementos determinados por ICP OES para métodos de referência.....	46
3.3.4 Tabelas para interpretação dos resultados de K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn e Mn determinados por ICP.....	47
3.4 Conclusões.....	48

4. CAPÍTULO III – Estudo 2: Uso de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado para determinação de macro e micronutrientes disponíveis no solo extraídos por Mehlich-3.....	49
4.1 Introdução.....	49
4.2 Material e métodos.....	51
4.2.1 Protocolos de extração.....	51
4.2.2 Técnicas de determinação.....	52
4.2.3 Análise estatística.....	55
4.3 Resultados e discussão.....	55
4.3.1 Fósforo.....	55
4.3.2 Potássio, cálcio, magnésio e alumínio.....	61
4.3.3 Enxofre, cobre, zinco, manganês e boro extraídos pelo método de Mehlich-3.....	68
4.3.4 Equações para conversão dos valores extraídos pelo método de Mehlich-3 para os de métodos de referência.....	76
4.4 Conclusões.....	77
5. CAPÍTULO IV – Estudo 3: Aplicação do algoritmo Multicomponent Spectral Fitting na estimativa do valor correto de fósforo determinado por ICP OES em amostras de solo.....	78
5.1 Introdução.....	78
5.2 Material e métodos.....	81
5.2.1 Instrumentação.....	81
5.2.2 Calibração do algoritmo <i>Multicomponent Spectral Fitting</i>	82
5.2.3 Avaliação do MSF para correção de interferência espectral do cobre sobre o fósforo determinado em amostras de solo por ICP.....	82
5.2.4 Análise estatística.....	83
5.3 Resultados e discussão.....	84
5.3.1 Avaliação do MSF em soluções contendo concentração fixa de fósforo e crescentes de cobre.....	84
5.3.2 Avaliação do MSF na determinação do fósforo em soluções contendo diferentes proporções de fósforo e cobre.....	88
5.3.3 Avaliação do MSF em extratos da solução de Mehlich-1 em 514 amostras de solo.....	93
5.4 Conclusões.....	99
6. CONCLUSÕES GERAIS.....	101

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	102
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
Capítulo I	
01 Resumo comparativo entre as técnicas de referência e ICP OES.....	19
02 Extratores e técnicas utilizados no Brasil para análises químicas para avaliação da fertilidade do solo.....	23
Capítulo II	
03 Caracterização dos valores de pH, argila e matéria orgânica das amostras usadas nesse estudo.....	28
04 Teores (mínimo e máximo) e média de potássio, cálcio, magnésio, alumínio e manganês extraídos por solução de KCl, de NH ₄ Cl e de Mehlich-1 e determinados por EA, FAAS, titulação ácido-base e ICP.....	32
05 Intervalos de confiança (IC 95 %) dos coeficientes lineares (β_0) e angulares (β_1) das curvas de regressão linear obtidas nas comparações das diferentes soluções extratoras e técnicas de determinação de K, Ca, Mg e Al.....	35
06 Resumo estatístico para os teores de enxofre, cobre, zinco, manganês e boro extraído e determinados por métodos de referência e por ICP.....	40
07 Intervalos de confiança (IC 95 %) dos coeficientes lineares (β_0) e angulares (β_1) das curvas de regressão linear obtidas nas comparações das diferentes soluções extratoras e técnicas de determinação de S, Cu, Zn, Mn e B.....	42
08 Equações de conversão, coeficiente de determinação (R^2) e intervalos para os teores mínimo e máximo determinados por ICP OES.....	46
09 Interpretação do teor de potássio no solo determinados por ICP, conforme a CTC do solo para culturas do grupo 2 do Manual de Calagem e Adubação do RS/SC (2016).....	47
10 Interpretação dos teores de cálcio e magnésio trocáveis e do enxofre extraível do solo e determinados por ICP.....	47
11 Interpretação dos teores de micronutrientes no solo determinados por ICP.....	47

Capítulo III

12	Caracterização dos valores de pH, argila e matéria orgânica das amostras usadas nesse estudo.....	51
13	Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinação dos teores P, K, Ca, Mg, Cu e Zn extraídos pela solução de Mehlich-1.....	53
14	Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinar os teores de K, Ca, Mg, Al e Mn extraídos pela solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	53
15	Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinar os teores de S extraído pela solução de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e do B extraído por CaCl_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$	54
16	Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinar os teores de P, K, Ca, Mg e Al extraídos pela solução de Mehlich-3.....	54
17	Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinar os teores de S e dos micronutrientes Cu, Zn, Mn e B extraídos pela solução de Mehlich-3.....	54
18	Resumo estatístico dos teores de P extraídos de aproximadamente 1500 solos pelas soluções de Mehlich-3 e de Mehlich-1 e determinados por ICP.....	56
19	Resumo estatístico dos teores de P extraído pelas soluções de Mehlich-3 e de Mehlich-1 em diferentes classes de argila.....	59
20	Resumo estatístico dos teores de K, Ca, Mg e Al extraídos do solo pela solução de Mehlich-3 e extratores de referência e determinadas por ICP OES.....	62
21	Intervalos de confiança (IC 95 %) dos coeficientes lineares (β_0) e angulares (β_1) das curvas de regressão linear obtidas nas comparações entre os teores de P, K, Ca, Mg e Al extraídos pelas soluções de Mehlich-3 e extratores de referência.....	64
22	Resumo estatístico dos teores de S, Cu, Zn, Mn e B extraídos do solo pela solução de Mehlich-3 e por extratores de referência e determinadas por ICP OES.....	69
23	Intervalos de confiança (IC 95 %) dos coeficientes lineares (β_0) e angulares (β_1) das curvas de regressão linear obtidas nas comparações entre os teores de S, Cu, Zn, Mn e B extraídos pela solução de Mehlich-3 e extratores de referência.....	71

24	Equações de conversão, coeficiente de determinação (R^2) e intervalos para os teores mínimo e máximo determinados por ICP.....	77
-----------	--	----

Capítulo IV

25	Teor de fósforo determinado por COL e ICP OES em soluções puras com diferentes concentrações de cobre.....	85
26	Teor de fósforo determinado por COL e por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com o uso do MSF em soluções com diferentes proporções de fósforo:cobre.....	88
27	Resultado da aplicação do modelo de covariância aos dados de 514 amostras de solo.....	93
28	Teor de P determinado por COL e ICP OES em amostras de solo em diferentes faixas de cobre.....	95
29	Teor de fósforo determinado sem e com uso de fator de correção sobre o P-ICP para equivalência ao P-COL, em 313 amostras de solo.....	98

LISTA DE FIGURAS

	Página
Capítulo I	
01 Diagrama dos níveis de energia representando as transições de energia, onde “a” e “b” representam excitação, “c” ionização, “d” ionização/excitação, “e” é emissão do íon e “f”, “g” e “h” são as emissões atômicas.....	05
02 Componentes principais de um ICP.....	06
03 Esquema da tocha usada por ICP-OES.....	08
Capítulo II	
04 Relação entre os teores de potássio determinado por ICP, emissão atômica (EA) e absorção atômica (FAAS). (a, b, d) extrator Mehlich-1; (c, e, f) extrator cloreto de amônio (NH ₄ Cl) 1,0 mol L ⁻¹ e Mehlich-1.....	34
05 Relação entre os teores de cálcio determinado por ICP e absorção atômica (FAAS). (a) extrator KCl 1,0 mol L ⁻¹ e Mehlich-1; (b) extrator KCl 1,0 mol L ⁻¹ e NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹ e (c) extrator NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹ e Mehlich-1.....	36
06 Relação entre os teores de magnésio determinado por ICP e absorção atômica (FAAS). (a) extrator KCl 1,0 mol L ⁻¹ e Mehlich-1; (b) extrator KCl 1,0 mol L ⁻¹ e NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹ e (c) extrator NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹ e Mehlich-1.....	37
07 Relação entre os teores de alumínio extraído pelos métodos de referência e determinado por ICP. (a) na linha espectral em 394,401 nm e (b) na linha espectral em 396,153 nm.....	38
08 Relação entre os teores de enxofre determinado por ICP e por colorimetria: (a) em todos os solos; (b) em solos com teor de S menor de 30 mg dm ⁻³	41
09 Relação entre os teores de cobre (a) e zinco (b) determinados por ICP e por absorção atômica (FAAS).....	43
10 Relação entre os teores de manganês determinado por ICP e por absorção atômica (FAAS). (a) em extratos de cloreto de potássio (KCl) 1,0 mol L ⁻¹ e cloreto de amônio (NH ₄ Cl) 1,0 mol L ⁻¹ e (b) em extratos de cloreto de potássio (KCl) 1,0 mol L ⁻¹ e Mehlich-1.....	44
11 Relação entre os teores de boro determinado por ICP e por colorimetria (COL). (a) em todos os solos e (b) em solos com teor de B-ICP menor de 1,0 mg dm ⁻³	45

Capítulo III

12	Correlação entre os teores de P extraído pelas soluções de Mehlich-3 e de Mehlich-1 e determinados por ICP. (a) em 1491 amostras de solos e (b) em amostras com teor de P menor de 60 mg dm ⁻³	57
13	Correlações entre os teores de P extraído pelas soluções de Mehlich-3 e de Mehlich -1 e determinados por ICP para solos com teores de argila ≤ 200 (classe 4) g dm ⁻³ (a), 210 – 400 g dm ⁻³ (classe 3) (b), 410 – 600 g dm ⁻³ (classe 2) (c) e > 600 g dm ⁻³ (classe 1) (d).....	60
14	Relação entre os teores de potássio extraído pelas soluções de Mehlich-3, Mehlich-1 e cloreto de amônio (NH ₄ Cl) 1,0 mol L ⁻¹	63
15	Relação entre os teores de cálcio extraído pelas soluções de Mehlich-3, Mehlich-1 e cloreto de amônio (NH ₄ Cl) 1,0 mol L ⁻¹	65
16	Relação entre os teores de magnésio extraído pelas soluções de Mehlich-3, Mehlich-1 e cloreto de amônio (NH ₄ Cl) 1,0 mol L ⁻¹	66
17	Relação entre os teores de Al extraído pelas soluções de Mehlich-3 e cloreto de amônio (NH ₄ Cl) 1,0 mol L ⁻¹	68
18	Relação entre os teores de enxofre extraído pelas soluções de Mehlich-3 e fosfato de cálcio [Ca(H ₂ PO ₄) ₂]. (a) todos solos; (b) solos com teor de S menor de 100 mg dm ⁻³	70
19	Relação entre os teores de cobre extraídos pelas soluções de Mehlich-3 e Mehlich-1 e determinados por ICP OES. (a) em todos os solos; (b) em solos com teor de Cu menor do que 20,0 mg dm ⁻³	72
20	Relação entre os teores de zinco extraídos pelas soluções de Mehlich-3 e Mehlich-1 e determinados por ICP OES. (a) em todos os solos; (b) em solos com teores de Zn menor do que 20,0 mg dm ⁻³	73
21	Relação entre os teores de boro extraído pelas soluções de Mehlich-3 e cloreto de cálcio (CaCl ₂) 0,02 mol L ⁻¹	75
22	Relação entre os teores de manganês extraído pelas soluções de Mehlich-3 e cloreto de amônio (NH ₄ Cl) 1,0 mol L ⁻¹	76

Capítulo IV

23	Relação entre o teor de P determinado por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com uso do <i>Multicomponent Spectral Fitting</i> em diferentes concentrações de cobre.....	87
24	Espectros com valores de P determinado por ICP sem e com uso do MSF em matriz sem Cu. (a) espectros para amostras com 0,5 mg dm ⁻³ de P e (b) espectros para amostra com 10,0 mg dm ⁻³ de P.....	91
25	Espectros com valores de P determinado por ICP sem e com uso do MSF em matriz contendo 25,0 mg dm ⁻³ de Cu. (a) espectros para amostras com 0,5 mg dm ⁻³ de P e (b) espectros para amostra com 10,0 mg dm ⁻³ de P.....	92
26	Equações lineares ajustadas para os teores de P extraído pela solução de Mehlich-1 e determinado por COL e ICP em amostras de solo com diferentes teores de cobre.....	94
27	Relação entre os teores de P-ICP corrigidos por fator de 0,70 e o P-COL.....	99

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os avanços da química analítica instrumental permitiram uma melhoria substancial na obtenção de informações importantes em diferentes áreas do conhecimento, dentre elas a ciência do solo. A análise química de solos apresenta resultados utilizados como indicadores da fertilidade, permitindo inferir sobre o grau de suprimento de nutrientes às plantas. A qualidade da análise de solo depende dos diferentes métodos utilizados e da correlação entre os teores ou resultados da análise de solo e as respostas das culturas ao nutriente ou à situação analisada. Os propósitos fundamentais ao desenvolvimento de análise de solo são o de prever quais solos possuem a capacidade de fornecer nutrientes essenciais para uma cultura durante o seu ciclo de crescimento e identificar os que, provavelmente, proporcionem aumentos na produtividade da cultura com adições de fertilizantes. Na maioria dos casos, é necessário que o elemento de interesse esteja contido numa matriz líquida. Portanto, para amostras sólidas como o solo, o elemento de interesse é posto em solução por meio de procedimentos de extração em meio líquido, como água, soluções diluídas de sais ou ácidos e resinas trocadoras de íons.

Até a década de 50, as análises de rotina eram realizadas por métodos clássicos, em geral, via úmida, separações químicas, determinações volumétricas e gravimétricas. Aos poucos, esses foram sendo substituídos por técnicas instrumentais, o que permitiu maior rapidez e praticidade na execução

das análises. A utilização dessas técnicas em laboratórios de análises de solo se expandiu com a espectrometria de absorção molecular (colorimetria-COL), espectrometria de emissão atômica (EA) e a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Para os laboratórios, devido à demanda sazonal pelo serviço, é interessante a possibilidade de execução do maior número possível de amostras por dia. Dessa forma, o uso de extratores e técnicas multielementares tornam-se vantajosos. Existem inúmeros extratores e técnicas disponíveis e sua escolha depende da disponibilidade do laboratório em termos de recursos financeiros, pessoal especializado com a metodologia a implantar, substâncias a serem analisadas, condições regionais, etc.

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) emergiu como uma técnica espectroscópica dominante para determinação de metais e não metais em uma infinidade de tipos de amostras, desde a década de 80. Os laboratórios de análises de solos têm interesse nessa técnica devido a características como capacidade analítica multielementar, ampla faixa de resposta linear, baixos limites de detecção, estabilidade, alta sensibilidade, precisão e elevada frequência analítica. Essas vantagens se devem a sua fonte de excitação. A técnica utiliza o plasma, cuja temperatura pode atingir até 10.000 K. Nesta temperatura, a amostra é completamente destruída, diminuindo a influência da natureza das ligações químicas dos elementos a serem determinados. No plasma, átomos e íons são excitados para emitir radiação eletromagnética (luz). A luz emitida é espectralmente resolvida com auxílio de um sistema ótico de difração e a quantidade de luz emitida (intensidade) é medida por um detector. Em ICP OES, os comprimentos de ondas são usados para a identificação dos elementos, enquanto a intensidade serve para a determinação de sua concentração. Uma vez que todos os elementos estão excitados para emitir luz simultaneamente, eles podem ser determinados simultaneamente ou muito rapidamente um após o outro (modo sequencial).

Apesar das vantagens da técnica, o seu uso para análises de solos é recente e necessita ser avaliado. Um aspecto que deve ser explorado é a sua habilidade de análise multielementar. Para tal, faz-se necessária a busca de soluções extratoras que sejam capazes de disponibilizar num mesmo extrato todos ou a maioria dos elementos de interesse numa análise de solo para

avaliação da fertilidade, eliminando assim a necessidade de múltiplas extrações e interrupções das análises para ajustes dos parâmetros operacionais do equipamento. Outro aspecto importante está relacionado à equivalência dos resultados analíticos obtidos com a nova técnica aos das técnicas consideradas de referência. Sempre que se introduz um novo método ou técnica de análise, são necessários estudos para confirmar se estes produzem resultados precisos e exatos e se os resultados estão isentos de interferentes. A interpretação e, conseqüentemente, as recomendações de quantidades de fertilizantes a aplicar dependem, em grande parte, da qualidade da diagnose do elemento no solo pelo método de análise. A análise de solo é, provavelmente, a ferramenta mais utilizada por produtores para acessar as informações geradas pela pesquisa em ciência do solo.

O objetivo geral deste trabalho compreendeu a otimização dos procedimentos de extração e a melhorias do desempenho analítico da espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente na análise de amostras de solos.

2. CAPITULO I. Revisão Bibliográfica

2.1 Contextualização da espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica espectroscópica convencional. Para compreensão do funcionamento da técnica é necessário o entendimento da natureza do espectro atômico e iônico. Genericamente, a espectroscopia é a ciência que trata das interações dos diversos tipos de radiações com a matéria. Contudo, maior ênfase é dada à radiação eletromagnética, a qual é um tipo de energia que assume diversas formas, sendo a luz e o calor radiante as mais prontamente reconhecíveis (Holler et al., 2009). Quando os elétrons de um átomo estão nos orbitais mais próximos do núcleo, o átomo está em seu estado mais estável, chamado estado fundamental. Quando energia é adicionada ao átomo, como absorção da radiação eletromagnética ou colisão com outra partícula (elétron, íon, átomo ou molécula), para ocasionar a passagem do elétron do nível energético E_0 para o nível E_1 (Figura 1), a transição pode ocorrer e, assim, o átomo absorve uma quantidade de energia ($\Delta E = E_1 - E_0$), seja ela térmica, elétrica, entre outras (Boss e Fredeen, 1997; Giné, 1998). Se a energia absorvida pelo átomo for suficientemente elevada, um elétron pode ser dissociado por completo do átomo, ocorrendo a ionização. Entretanto, o átomo é menos estável no seu nível mais energético e, assim, para chegar a um estado mais estável ocorre perda de energia. Para que esta transição

ocorra, é necessário que o átomo libere energia correspondente à diferença $E_1 - E_0$, a qual pode ser emitida na forma de radiação (Figura 1). A quantidade de átomos nos diferentes níveis atômicos depende da energia liberada e da natureza do elemento, ou seja, da diferença $E_1 - E_0$. Assim, na espectrometria ótica, a informação quantitativa (concentração) está relacionada com a quantidade de radiação eletromagnética que é emitida ou absorvida, enquanto que a informação qualitativa (quais elementos estão presentes) está relacionada com os comprimentos de onda em que a radiação é absorvida ou emitida.

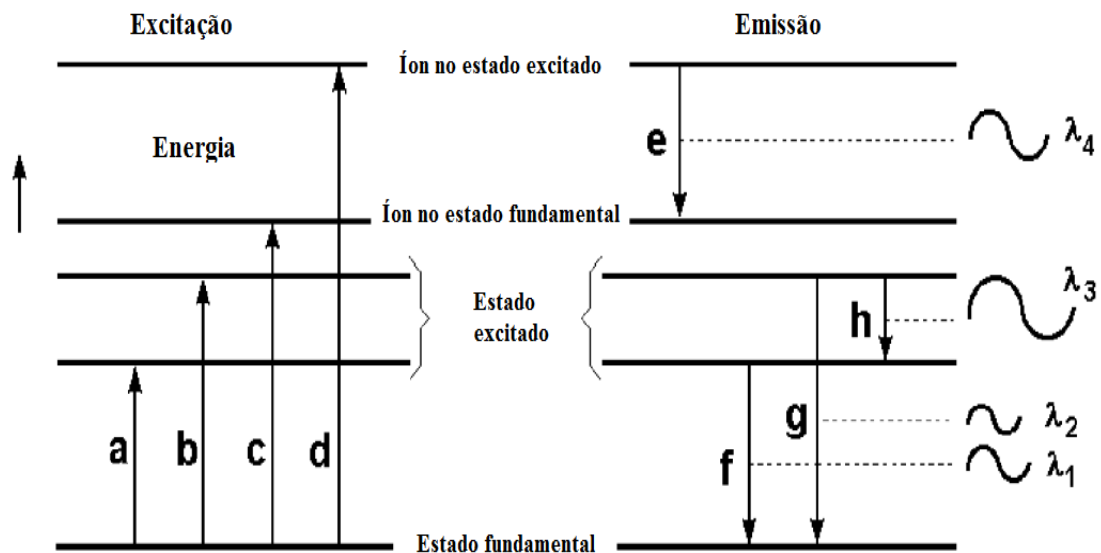


Figura 1. Diagrama dos níveis de energia representando as transições de energia, onde “a” e “b” representam excitação, “c” ionização, “d” ionização/excitação, “e” é emissão do íon e “f”, “g” e “h” são as emissões atômicas. (Adaptado de Boss e Fredeen, 1997).

2.2 Instrumentação

Os espectrômetros são compostos por um gerador de radiofrequência, um sistema de introdução de amostra (nebulizador, bomba e câmara de nebulização), sistema de detecção e computador para organização dos dados. Uma representação do layout típico de um ICP OES é demonstrada na figura (2).

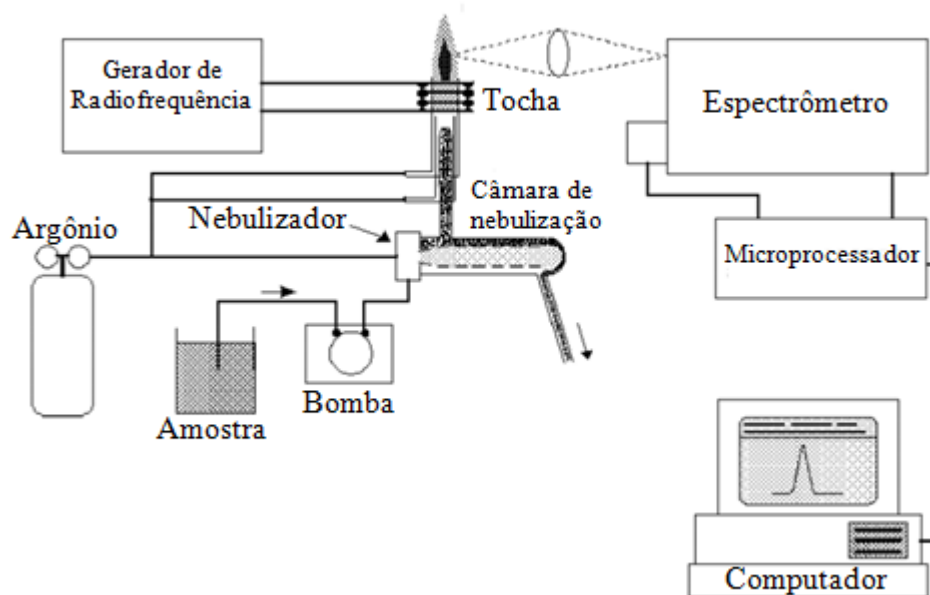


Figura 2. Componentes principais de um ICP. (Adaptado de Boss e Fredeen, 1997).

2.2.1 Sistema de introdução da amostra

Um sistema de introdução é usado para transportar uma amostra para o canal central do ICP como um gás, vapor, aerossol de gotas finas ou partículas sólidas. A tarefa do sistema de introdução de amostras é modificar a amostra de forma tal que possa ser introduzida no plasma sem prejudicar sua estabilidade e sem influenciar o sinal de emissão resultante (Nölte, 2003). O desempenho analítico é diretamente afetado pela qualidade do aerossol, e os requisitos gerais para um sistema de introdução de amostras ideal incluem a seleção de uma porção reprodutível e representativa da amostra para o plasma, tolerância a matrizes complexas, capacidade de analisar quantidades muito pequenas (<1,0 mL ou <50 mg), excelente estabilidade e reprodutibilidade, alta eficiência de transporte, simplicidade e baixo custo (Carey e Caruso, 1992).

A amostra é transportada até o plasma com o auxílio de um gás. A introdução da amostra no plasma é uma etapa crucial, pois é nesta que ocorrem interferências. Em vários casos, essa etapa limita a exatidão, a precisão e o limite de detecção da técnica (Nölte, 2003). As propriedades mais importantes do aerossol são o tamanho e a distribuição das gotículas, as quais

dependem do tipo de solvente. A qualidade do aerossol também é dependente do tipo de nebulizador, enquanto que a seleção das gotas a serem transferidas para o plasma depende da câmara de nebulização (Giné, 1998). A introdução de grandes quantidades de aerossol no plasma afetará a energia requerida para que ocorram os processos físico-químicos (dessolvatação, vaporização, atomização e ionização), podendo levar à extinção do plasma (Boss e Fredeen, 1997). Os sistemas mais comuns de introdução de amostras líquidas no plasma consistem de nebulizador e câmara de nebulização (Soltanpour et al., 1996).

Os nebulizadores variam muito quanto às configurações e são escolhidos de acordo com a natureza da amostra levando em consideração se a solução contém sais, ácidos ou solventes orgânicos (Nölte, 2003). Cada tipo de solução pode possuir propriedades diferentes como viscosidade, tensão superficial, densidade e concentração de sólidos dissolvidos, necessitando de diferentes tipos de nebulizadores para se obter alta eficiência no transporte da amostra até o plasma (Giné, 1998; Nölte, 2003). Dessa forma, além dos diferentes tipos de nebulizadores há uma variedade de métodos de introdução de amostra, como nebulização, geração de hidretos, vaporização eletrotermica, ablação a laser e inserção direta (Nakahara, 1981; Boss e Fredeen, 1997; Sing, 1999; Kántor, 2001; Hu et al., 2007; Russo et al., 2013;).

Outra parte fundamental do sistema de introdução de amostra em ICP é a câmara de nebulização. As câmaras são construídas à base de um polímero orgânico que as tornam resistentes a diversos tipos de ácidos e solventes presentes nas amostras, principalmente soluções contendo ácido fluorídrico (Nölte, 2003). Nela, o aerossol produzido pelo nebulizador choca-se com os anteparos onde ocorre a formação de gotículas. O aerossol que não condensa passa pelos tubos e alcança o plasma, e as gotas que condensam são drenadas e descartadas. Câmaras de nebulização do tipo Scott e ciclônica são as mais frequentemente utilizadas em ICP (Boss; Fredeen, 1997; Nölte, 2003). A câmara ciclônica é preferencialmente utilizada para extratos com baixos teores de sólidos dissolvidos. Nesta, o aerossol entra tangencialmente à parede da câmara, com movimentos espirais. Esses movimentos geram força centrífuga que lança as gotas nas paredes e com o impacto há a separação das gotas maiores, permitindo que apenas as mais finas entrem no plasma. A

câmara tipo Scott apresenta maior tolerância a matrizes com maiores concentrações salinas, bem como, maior resistência química, podendo-se trabalhar com amostras contendo ácido fluorídrico. Na câmara tipo Scott, a amostra, ao ser introduzida na câmara, é forçada a mudar sua direção em 180° para um segundo compartimento, e desta forma, as gotículas que não foram condensadas e drenadas são carregadas à tocha (Hill, 2007).

2.2.2 Configuração da tocha

A tocha, geralmente, é composta por três tubos concêntricos de quartzo, projetada para suportar um plasma estável de argônio (Ar) no seu topo, permitindo que uma amostra seja injetada no seu núcleo (Figura 3) (Jarvis e Jarvis, 1992; Giné, 1998).

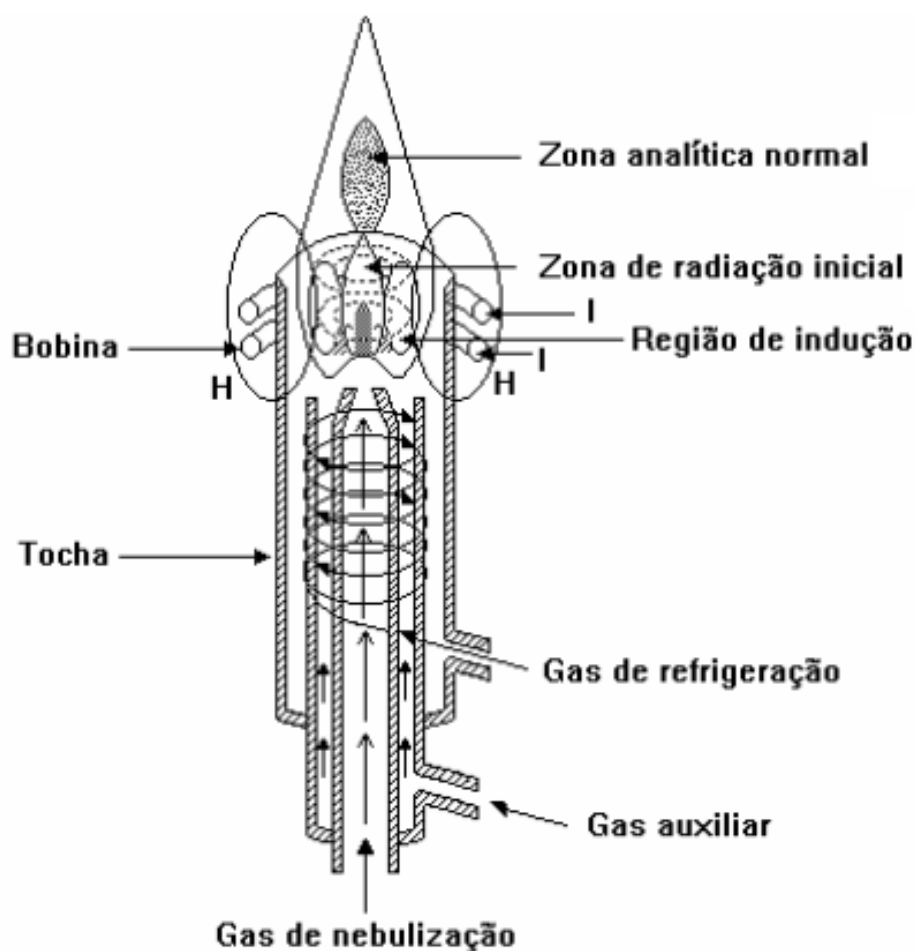


Figura 3. Esquema da tocha usada por ICP-OES. (Adaptado de Giné, 1998)

Este fluxo de gás é introduzido tangencialmente para criar um vórtice, que estabiliza o plasma no centro da tocha, e resfriar as paredes do tubo, impedindo a sua fusão. O tubo mais interno é constituído por um capilar através do qual a amostra é injetada no plasma por um fluxo de gás Ar ($0,5 - 1,5 \text{ L min}^{-1}$). O tubo intermediário, muitas vezes não utilizado para a análise de soluções aquosas de rotina, pode ser utilizado para introduzir um pequeno fluxo auxiliar tangencial de gás Ar ($0,0-1,5 \text{ L min}^{-1}$) que aumenta a distância a partir do plasma do tubo injetor. Isso evita o superaquecimento e deposição de fuligem no tubo injetor durante a execução de solventes orgânicos (Boss e Fredeen, 1997; Giné, 1998).

As observações espectrais são realizadas a uma altura entre 15 e 30 mm acima da bobina de indução, onde a temperatura está entre 6.000-6.500 K. Isso é feito porque nesta região a radiação de fundo é essencialmente livre de linhas de Ar sendo adequada para análise (Holler et al., 2009). As regiões do espectro eletromagnético no ultravioleta e no visível (160-800 nm) são as mais comumente usadas para análises por espectrometria atômica. A maioria das linhas espectrais, usadas em ICP, está na região entre 190 e 450 nm do espectro eletromagnético (Boumans, 1981). Porém, as linhas entre 160 e 190 nm e acima de 450 nm são consideradas importantes também. Contudo, na região entre 160 e 190 nm, as radiações eletromagnéticas são facilmente absorvidas por componentes do ar atmosférico, sendo necessário purgar a parte ótica do espectrômetro com gás (N_2 ou Ar), ou remover o ar com sistema que produz vácuo (Boss e Fredeen, 1997).

O plasma pode ser observado via radial ou axial (Nölte, 2003). Quando a vista radial é usada apenas um pequeno ângulo da radiação é focalizado, o qual está disposto de maneira perpendicular em relação ao canal central do plasma (zona analítica normal). A configuração radial é recomendada quando as amostras possuem matrizes complexas e/ou quando a concentração das soluções é elevada. Na configuração axial, o plasma é observado ao longo do seu canal central. Nesta vista, ocorre um aumento na sensibilidade em aproximadamente uma ordem de magnitude. Os limites de detecção são também aumentados por esse fator quando comparados à configuração radial. Dessa forma, a vista axial é preferencialmente utilizada

para determinação de teores mais baixos do elemento na amostra (Nölte, 2003).

2.2.3 Formação do plasma

A habilidade da ICP de determinar simultaneamente vários elementos em uma amostra é uma das principais vantagens dessa técnica em relação às demais. Essa propriedade única é, particularmente, proveniente da fonte de excitação utilizada, o plasma. O plasma é um gás parcialmente ionizado, geralmente argônio (Ar). Para a sustentação do plasma, íons de argônio carregados positivamente e elétrons (e^-) carregados negativamente movem-se independentemente (Boss e Fredeen, 1997). O movimento das partículas carregadas, Ar^+ e e^- , segue a aceleração, que é induzida por um campo eletromagnético alternado. Partículas neutras tornam-se carregadas por colisões com as partículas carregadas e são, então, aceleradas (Nölte, 2003). Quando a amostra é transportada por um fluxo de Ar, na forma de um fino aerossol, no centro do plasma, o solvente é removido (dessolvatação), deixando a amostra na forma de partículas de sal microscópicas. Nas próximas etapas, ocorre a decomposição das partículas de sal em um gás de moléculas individuais (vaporização) que são, então, dissociadas em átomos (atomização). Estes processos, que ocorrem predominantemente na zona de pré-aquecimento (PHZ), são os mesmos processos que ocorrem em chamas e fornos utilizados para espectrometria de absorção atômica. Uma vez que a amostra foi dessolvatada, vaporizada e atomizada, o plasma têm as funções de excitação e ionização do elemento (Boss e Fredeen, 1997). Todos esses processos que ocorrem no plasma devem-se à transferência de energia por aquecimento indutivo. O gás passa continuamente através da tocha que está localizada no interior de uma bobina de indução carregada com uma corrente alternada de alta frequência. Essa corrente de alta frequência é mantida por um gerador de radiofrequência, logo a energia produzida no plasma não depende da relação de uma mistura ar/combustível como, por exemplo, na absorção atômica. Isso garante uma maior eficiência na atomização do que nas temperaturas obtidas nas chamas (Jarvis e Jarvis, 1992; Mallarino, 2003). Teoricamente, não se tem um limite para a temperatura do plasma, mas em

função da resistência do material de fabricação da tocha, o plasma de argônio alcança entorno de 10.000 K. Isso garante maior eficiência de atomização (Jarvis e Jarvis, 1992; Mallarino, 2003; Nölte, 2003).

Para formação do plasma, um tubo de cobre refrigerado à água é enrolado em torno da parte superior da tocha. A bobina é ligada a um gerador de radiofrequência (RF), que cria um campo magnético oscilante, onde o Ar flui através da tocha. Os geradores de RF do ICP operam nas faixas de frequências de 27,12 ou 40,68 MHz, e a maioria dos sistemas são operados a potências em torno de 0,9-1,5 kW (Giné, 1998).

2.2.4 Arranjo dos espectrômetros

De acordo com o sistema ótico, os espectrômetros são classificados em duas categorias: a) sequenciais (cujos comprimentos de onda são medidos um após o outro) e b) simultâneos (cujos comprimentos de ondas são medidos ao mesmo tempo). Ambos são capazes de medir uma gama completa de comprimentos de onda (Boss e Fredeen, 1997; Nölte, 2003).

Os sistemas sequenciais são baseados em varredura controlada por computador, que pode ser pré-programada para se posicionar rapidamente de linha-a-linha, medindo sequencialmente em cada comprimento de onda o analítico escolhido. Tais sistemas tem menor custo e são mais flexíveis do que os simultâneos, porque podem medir qualquer comprimento de onda necessário. A principal desvantagem do monocromador é a velocidade, uma vez que o tempo de análise é diretamente proporcional ao número de elementos a ser determinado. Um programa de 20-30 elementos que requer 1-2 min por amostra em um simultâneo, geralmente, levará 10-15 minutos em um sequencial, dependendo dos tempos de integração e o número de correções de fundos empregadas. O volume de solução de amostra consumida também será aumentado em conformidade. Com maior tempo de análise, há um aumento significativo nos custos operacionais (Jarvis e Jarvis, 1992; Boss e Fredeen, 1997).

Os espectrômetros simultâneos, antes do desenvolvimento dos modernos detectores, eram equipados com células fotomultiplicadoras para detecção do sinal, uma vez que para cada comprimento de onda era

necessário um detector. Isso limitava uso do equipamento, uma vez que era necessário definir previamente quais os elementos a ser determinados, antes da aquisição. Entretanto, com os avanços nos sistemas de detecção, os espectrômetros simultâneos tornaram-se mais versáteis, uma vez que houve um aumento no número de linhas espectrais que podem ser monitoradas simultaneamente (Nölte, 2003). As principais vantagens dos espectrômetros simultâneos são sua velocidade de análise e baixo custo de manutenção, uma vez que, potencialmente, permitem a determinação de mais 60 elementos em 1-2 min., utilizando apenas 1-2 mL de solução de amostra (Jarvis e Jarvis, 1992). A principal desvantagem dos espectrômetros simultâneos em relação aos sequenciais é o maior custo de aquisição, devido ao conjunto eletrônico analítico separado para cada comprimento de onda instalado.

2.3 Interferências em ICP OES e métodos de correção

O uso da técnica de espectrofotometria de emissão ótica, era limitada, inicialmente, pela ação dos interferentes e pela instabilidade do plasma durante a análise. Essas limitações dos primeiros equipamentos foram superadas com o ICP, tornando a análise de elementos químicos menos suscetível a interferências do que a maioria das outras técnicas espectrométricas. Entretanto, em ICP OES, similarmente a outras técnicas analíticas, desvios sistemáticos e aleatórios de medição a partir do valor verdadeiro são observados como um resultado de interferências. Como regra, essas interferências são causadas por componentes da amostra. Em ICP OES existem, basicamente, dois grupos de interferências mencionadas na literatura que são categorizadas como interferências espectrais e não espectrais ou efeitos de matriz (Nölte, 2003; Mermet, 2010).

2.3.1 Interferências não espectrais ou de matriz

Em ICP, a precisão analítica pode ser comprometida devido a modificações na composição da matriz da amostra e, pela presença de analito ligado a compostos orgânicos e material inorgânico em suspensão. Interferências devido à composição da matriz causam alterações na

intensidade do sinal do analito e são normalmente de natureza física ou química. As principais interferências de matriz estão relacionadas à composição da amostra (Sharp, 1988; Goodall et al., 1993), ao transporte desta pelo sistema de nebulização, à presença de elementos com baixo potencial de ionização como o sódio, cério, potássio e o cálcio (Romero et al., 1997; Todolí et al., 2002), e à alteração nas propriedades físicas do aerossol por modificações na concentração e tipos de ácidos (Stewart e Olesik, 1998). As interferências de matriz afetam a eficiência de nebulização devido às alterações no tamanho de gota e a eficiência de transporte do aerossol devido a mudanças das características físicas da solução de amostra (Jarvis e Jarvis, 1992).

Quanto à presença de compostos orgânicos em solução, em virtude da alta temperatura do plasma, existe a possibilidade de que formas do elemento analisado que está ligado a compostos orgânicos quando introduzido no plasma, sejam também determinadas, podendo superestimar os valores obtidos com ICP OES em relação aos valores obtidos com outras técnicas (Nölte, 2003). Existem trabalhos de comparações dos resultados obtidos por ICP e por colorimetria (COL) em que os teores determinados por ICP foram entre 10 e 20 % maiores (Mallarino, 2003; Pittman et al., 2005). Segundo os autores, a diferença se deu devido à presença de formas orgânicas do elemento em solução, o qual é quantificado por ICP devido à alta temperatura obtida no plasma. Existe ainda a presença de material coloidal em suspensão contendo o elemento a ser analisado que não é removido durante o processo de separação da mistura solo:solução. Em estudo realizado por Pittman et al. (2005), avaliando o efeito do tamanho de poros dos filtros sobre o teor de P determinado por ICP e COL não houve diferença entre os diferentes tipos de filtro. Mas, mesmo nos extratos filtrados o teor de P determinado por ICP foi, aproximadamente, 25 % maior do que o determinado por COL.

Vários procedimentos são utilizados para diminuir ou corrigir as interferências não espectrais. Em amostras que apresentam matriz constante, pode ser usado o preparo de soluções padrão com matriz semelhante à das amostras. Entretanto, o procedimento deve ser usado apenas se os elementos de interesse encontram-se na solução em concentrações acima de 1 mg dm^{-3} , devido ao fato do aumento da radiação de fundo provocado pela matriz

prejudicar os limites de detecção (Giné, 1998). Alguns autores têm proposto a utilização de padrão interno, o qual consiste na adição de um elemento em uma concentração conhecida na amostra, no branco e nos padrões de calibração (Holler et al., 2009). O padrão interno deve ser um elemento que não esteja presente na amostra, e a concentração adicionada deve ser calculada de forma a duplicar o sinal inicial do elemento de interesse. Este procedimento é eficiente para um ou dois elementos. Em determinações multielementares, é difícil definir os padrões internos que sirvam para todos os elementos da análise. Nas determinações com padrão interno, usa-se a razão de intensidades entre as linhas espectrais do elemento de interesse e a escolhida para o padrão interno. O padrão interno age como uma testemunha em todo o processamento da amostra, desde a nebulização, transporte, plasma e na medição da razão de intensidades. Assim, as possíveis flutuações ocorridas durante a análise são compensadas (Giné, 1998).

Outra alternativa muito utilizada, e eficiente, é a do método da adição de padrão. Este é particularmente útil na análise de amostras complexas nas quais os efeitos da matriz são significativos (Holler et al., 2009). Há vários modos de usar esse procedimento, mas o mais comum envolve a adição de uma ou mais soluções padrão às alíquotas de igual volume da amostra. Neste caso, analisa-se a amostra antes e depois da adição do elemento de interesse, em concentração conhecida, sobre a solução da amostra para determinar a variação de sensibilidade e estimar a concentração na amostra original (Giné, 1998).

2.3.2 Interferências espectrais

As interferências espectrais ocorrem em ICP OES devido à complexidade dos espectros de emissão a partir de fontes de plasmas que são frequentemente constituídos por centenas, ou mesmo, milhares de linhas espectrais (Boumans, 1981) e às limitações na resolução dos monocromadores dos equipamentos (Nölte, 2003). Na análise por ICP, a seleção da linha e a identificação e correção de interferências espectrais é um dos aspectos mais críticos de sucesso na determinação (Jarvis e Jarvis, 1992). A coincidência ou sobreposição de linhas de emissão, no entanto, ainda é uma dificuldade dessa

técnica (Boss e Fredeen, 1997). Os espectros de linhas do ICP são muito complexos, devido à temperatura atingida no plasma e assim podem ocorrer de três formas de interferências espectrais que podem ser classificadas como: (a) sobreposição total de linhas espectrais, (b) sobreposição parcial de linhas espectrais e (c) background ou *continuum* (Mermjzt e Trassy, 1981; Nölte, 2003).

As sobreposições totais ou parciais de linhas ocorrem quando a resolução dos equipamentos não é capaz de separar as linhas espectrais de um elemento de outro. Dependendo do caso, a correção ou eliminação das interferências por sobreposição de linhas pode ser realizada selecionando-se uma linha alternativa que não sofre interferência (Lambkin e Alloway, 2000; Nölte, 2003). Entretanto, muitas vezes, a simples alteração de um método de análise para leitura em outro comprimento de onda não se apresenta como uma alternativa viável, visto que existe a possibilidade de os limites de detecção não serem atingidos. Desta forma, diferentes alternativas estão presentes no software de um ICP para possibilitar o ajuste dos resultados por meio de artifícios matemáticos. Para correção de sobreposições de linhas espectrais, em princípio, existem diferentes possibilidades, entre elas o uso de métodos de correções matemáticos como o *Inter-element Correction* (IEC) e o *Multicomponent Spectral Fitting* (MSF) (Ivaldi et al., 1992; Lambkin e Alloway, 2000; Nölte, 2003).

O IEC é utilizado na correção de sobreposições totais de linhas espectrais. O método consiste em determinar o impacto do interferente no sinal do elemento, medindo um comprimento de onda inalterado do interferente e subtraindo a sua contribuição a partir da linha interferida do elemento. Entretanto, o modo foi desenvolvido quando os espectrômetros tinham, geralmente, uma resolução entre 30 e 50 picômetros. Nessa resolução, os picos são extremamente largos, e têm frequentemente uma sobreposição total. Porém, com os avanços nos sistemas óticos dos equipamentos, e melhorias na resolução, coincidências aparentemente diretas, muitas vezes, mudaram para sobreposições parciais (Thompson e Walsh, 1984).

Quando se têm sobreposições parciais de linha espectrais, o MSF é um importante método de correção. O método foi utilizado num software de um instrumento comercial pela primeira vez em 1992 (Ivaldi et al., 1992; Ivaldi e

Barnard, 1993). O conceito matemático descreve o espectro da solução como vetores e o modelo do espectro como linhas de uma matriz. Pela transformação da matriz, o fator de escala pode ser calculado. O método consiste em, antes da análise da amostra, determinar o sinal devido ao interferente, na concentração esperada das amostras utilizando um padrão. Assim, um fator de correção calculado pode ser aplicado durante a análise de uma amostra (Boss e Fredeen, 1997; Nölte, 2003). Além das interferências por sobreposições parciais ou totais de linhas espectrais, em ICP existem também as interferências contínuas. Este caso ocorre quando a radiação emitida por um elétron livre no plasma, o qual tem uma distribuição contínua, é capturada por um íon (Thompson e Walsh, 1984).

2.4 Desempenho analítico da ICP OES para análise de solo em relação a técnicas de referência

O número de elementos que podem ser determinados por ICP OES são mais de 70 de um total de 92 elementos que ocorrem naturalmente. Rotineiramente, podem ser realizadas determinações de 70 elementos por ICP OES em concentrações abaixo de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Essa habilidade para proceder a análise simultânea de vários elementos, essencialmente ao mesmo tempo, é uma das vantagens fundamentais da técnica. Essa propriedade única é, particularmente, proveniente da fonte de excitação utilizada, o plasma (Nölte 2003).

As técnicas instrumentais normalmente utilizadas em laboratórios de análises de solo para determinação de elementos químicos com a finalidade de avaliar a fertilidade são a titulometria ácido-base, a espectrometria de absorção molecular (colorimetria-COL), a espectrometria de emissão por chama (EA) e a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) (Tedesco et al., 1995). A substituição dessas técnicas pela espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), em nível mundial, teve início nos anos 1990 (Munter, 1990). Desde então, a técnica vem sendo amplamente utilizada para análise multielementar e é reconhecida como uma das técnicas mais eficientes para

determinação de elementos majoritários, minoritários e traços em diversos tipos matriz (Sapkota et al., 2005).

Na busca por maior precisão e exatidão para os resultados analíticos com a possibilidade de determinar simultaneamente vários elementos, alguns laboratórios de análises de solo vêm optando pela técnica de ICP (Milagres et al., 2007). Porém, no Brasil, sua utilização é recente, principalmente, devido ao alto custo de aquisição e manutenção do equipamento (Bortolon e Gianello, 2010a). Em virtude disto, existem poucos trabalhos comparando o desempenho analítico da técnica de ICP em relação a técnicas consideradas de referência (Boeira et al., 2004; Milagres et al., 2007; Bortolon e Gianello, 2010a; Soares et al., 2010; Bortolon et al., 2011a; Soares et al., 2012).

Em estudo realizado por Soares et al. (2012), comparando a técnica de ICP com técnicas convencionais para determinação de P, K e Na em extratos de solos obtidos com a solução de Mehlich-1, os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) para Na e K determinados por ICP foram, aproximadamente, seis vezes menores do que os obtidos por fotometria de chama. Já para o P determinado por ICP foram aproximadamente três vezes menores quando comparados aos obtidos por COL. A técnica de ICP apresentou um coeficiente de variação de 7 % para o K determinado na mesma série de repetições contra 28 % da fotometria de chama. Resultados semelhantes foram obtidos por Bortolon e Gianello (2010a) comparando as técnicas de ICP e COL. Nesse trabalho, o teor mínimo de P determinado por ICP foi, aproximadamente, três vezes menor do que o determinado por COL. Os coeficientes de variação entre repetições de determinações de P extraído pela solução de Mehlich-1 obtidos pelas técnicas de ICP e COL foram de 16 e 26 %, respectivamente. Soares et al. (2010) relataram que para Ca e Mg, os LD e LQ obtidos no ICP OES foram cerca de quatro vezes menores do que aqueles obtidos pela titrimetria de complexação. Os limites de detecção e de quantificação para o Al determinado por ICP foram 10 vezes menores quando comparados aos obtidos pela titulação ácido-base.

Os limites de detecção nas técnicas de FAAS e ICP, geralmente, são similares para muitos elementos. Entretanto, a temperatura mais alta do plasma (10.000 K) em relação à chama (<2900 °C) a torna mais efetiva na

detecção de elementos refratários em baixas concentrações como, por exemplo, o alumínio (Al) e cromo (Cr). Elementos com linhas espectrais abaixo de 190 nm, por exemplo o S, não são determinados por FAAS. A FAAS geralmente tem melhores limites de detecção do que o ICP OES para metais do grupo I da tabela periódica e elementos voláteis (Wright e Stuczynski, 1996). Devido à alta energia do plasma, a técnica de ICP OES tem uma faixa linear de operação na concentração de 0,001 até 1.000 mg L⁻¹ (Boss e Fredeen, 1997; Holler et al., 2009). Em contrapartida, o intervalo de concentração para a operação linear em FAAS é muito menor. As curvas de calibração para FAAS, frequentemente, são não lineares devido a auto absorção o que não é observado para ICP. Por outro lado, em ICP, as interferências espectrais são mais pronunciadas, devido ao maior número de linhas espectrais, o que requer, frequentemente, o uso de algoritmos para a obtenção de dados corretos (Jarvis e Jarvis, 1992; Boss e Fredeen, 1997).

A principal desvantagem da técnica FAAS é, essencialmente, a determinação de um elemento por vez, sendo necessário o ajuste do equipamento e calibração a cada novo elemento a ser analisado. Outro aspecto desfavorável é o maior número de diluições da amostra, em função da menor faixa de concentração analítica linear, consumindo tempo e aumentando a possibilidade de erros. Apesar dessas limitações, instrumentos FAAS são baratos, robustos e capazes de uma determinação mais rápida do que o ICP no caso de matriz com apenas um elemento. Conforme Wright e Stuczynski (1996), a técnica FAAS, muitas vezes, pode competir com o ICP-AES, quando apenas a determinação de alguns elementos (1-5) é necessária. Nota-se que ambas as técnicas apresentam vantagens e desvantagens e seu uso está intimamente ligado à finalidade da análise e ao elemento a ser determinado (Tabela 1).

Embora a técnica de ICP se apresente superior na determinação de vários elementos em relação às técnicas comumente utilizadas em laboratórios de análises de solo, o seu desempenho analítico é influenciado pelos ajustes de parâmetros como potência de radiofrequência (RF), vazão do gás de nebulização, vazão do gás de plasma, altura da observação, modo de detecção

da radiação (radial ou axial) e linhas de emissão escolhidas para determinação do elemento analisado (Mermet, 1991; Todolí et al., 2002).

Tabela 1. Resumo comparativo entre as técnicas de referência e ICP OES

Fator	ICP	FAAS
Limite de detecção	Melhor para elementos refratários, terras raras e com linhas de ressonância abaixo de 190 nm	Similar ao ICP, mas melhor para metais do grupo I e voláteis
Faixa linear de concentração	$10^4 - 10^6$	10^3
Precisão	0,3-2% RSD	0,1-1% RSD
Interferências		
Químicas	Baixa	Intermediária
Espectrais	Alta	Baixa
Ionização	Baixa	Alta
Velocidade de calibração e análise	Mais rápida para 6 ou mais elementos por amostra	Mais rápida para 5 ou menos elementos por amostra
Custo		
Inicial	Alto	Baixo
Operacional	Alto	Baixo
Outros fatores	Não utiliza gases combustíveis e pode ser usada sem vigilância	Utiliza gases combustíveis e não podem ser deixados sozinhos

Fonte: Adaptado de Wright e Stuczynski (1996).

Outro aspecto importante a considerar é a composição da matriz, a qual pode modificar os resultados obtidos por ICP OES. Os sistemas de introdução de amostra fazem a injeção gerando um aerossol, cujas características dependem de propriedades, como viscosidade e tensão superficial da solução (Sharp, 1988; Goodall et al., 1993; Ni et al., 2002). Outra fonte de imprecisão analítica é o efeito causado pela alteração da concentração

ácida do meio. Os ácidos alteram as propriedades do aerossol e as propriedades físicas da solução, modificando o transporte do analito. Isso tende a se acentuar quando a divergência da concentração ácida das soluções aumenta, sendo ainda influenciada por diferentes tipos de ácidos ou misturas dos mesmos (Stewart e Olesik, 1998).

A vista de observação do plasma também exerce efeito sobre a precisão e exatidão dos resultados. Quando o plasma é observado axialmente aprimora os limites de detecção em uma ordem de grandeza em relação à vista radial, pois a radiação é focalizada ao longo do canal central do plasma e por causa disso é mais intenso. Porém, a observação axial do plasma possui maior suscetibilidade a efeitos de matriz, que se apresenta como um aumento do sinal relativo de fundo por causa das recombinações que ocorrem na cauda do plasma, região mais fria (Stepan et al., 2001).

Como visto, a técnica de ICP é hábil em determinar os elementos de interesse em extratos de amostras de solo. Entretanto, o laboratório deve definir seus objetivos analíticos, levando em consideração fatores, tais como o tipo de amostra, demanda pelo serviço, elementos determinados, sensibilidade, a velocidade necessária para execução da análise, o volume da amostra, o custo e uma série de outros fatores antes de optar pelo uso dessa técnica.

2.5 Uso de ICP OES para determinação simultânea de nutrientes de plantas em extratos de amostras de solo

A avaliação da disponibilidade de elementos químicos no solo, no contexto agrônomo, tem por finalidade gerar informações sobre sua fertilidade química, em virtude de diferentes condições de manejos, para recomendação de aplicação de corretivos e fertilizantes. A análise de solo, atualmente, é a ferramenta central do processo da aplicação de corretivos e fertilizantes. Para que tal processo tenha êxito, a análise de solo precisa ter um embasamento científico adequado, de modo que as quantidades recomendadas de corretivos e de fertilizantes sejam adequadas, conciliando as necessidades de correção de solos e de exigências nutricionais de culturas, com a economia da produção e a qualidade ambiental (Raij, 1994).

Concomitantemente, com a necessidade de avaliar a disponibilidade e acúmulo de nutrientes e de elementos potencialmente tóxicos às culturas, são requeridos métodos de extração dos elementos no solo e técnicas para determinação da concentração nos extratos. Não é recente, na Ciência do Solo, a busca por extratores e técnicas analíticas que possibilitem a extração e determinação do maior número possível de nutrientes ou elementos tóxicos, do solo, proporcionando uma redução de tempo e de recursos financeiros (Munter, 1990; Raij, 1994; Gartley et al., 2002; Boeira et al., 2004; Milagres et al., 2007; Brennan et al., 2008; Bortolon et al., 2011a). Dependendo do enfoque, tais extratores são chamados de multielementares ou ainda universais (Raij, 1994).

A seleção de soluções extratoras é realizada com estudos de correlação e de calibração e, com base nos resultados obtidos, são elaboradas as tabelas para interpretação e recomendação de fertilizantes e corretivos. Quando se opta pela mudança de um determinado extrator e/ou técnica de determinação, novos estudos dessa natureza seriam necessários para a sua implantação (Eckert e Watson, 1996; Gartley et al., 2002). Porém, o custo e o tempo de execução, normalmente, são proibitivos e, portanto, uma alternativa é a realização de estudos em laboratório correlacionando o teor do elemento extraído pelo novo método e o método considerado referência (Sims, 1985; Gartley et al., 2002; Sims et al., 2002; Bortolon et al., 2011a). Isso possibilita verificar se não existem distorções nas interpretações dos resultados e, conseqüentemente, nas recomendações de corretivos e fertilizantes. Os elementos analisados com a finalidade de avaliar os níveis da disponibilidade ou da fitotoxidez em análises químicas de solo, geralmente, são P, K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn, Mn e B.

Para avaliar a disponibilidade do P no solo, podem ser utilizados como extratores, água e soluções de sais não tamponados (por exemplo CaCl_2); ácidos fracos diluídos (lactato, acetado); ácidos fortes diluídos (HCl , H_2SO_4) com ou sem um agente complexante (F^- , EDTA); soluções tampão alcalinas (NaHCO_3 , NH_4HCO_3) com ou sem um agente complexante (DTPA); resinas trocadoras de ânions; papel filtro impregnado com óxidos de ferro e troca isotópica com ^{32}P (Kuo, 1996). O K pode ser extraído com as soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3, com o extrator de Morgan e Morgan modificado, com acetato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, cloreto de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e com NH_4HCO_3 -

DTPA (Gianello e Amorin, 2014). Para avaliar Ca, Mg, Al e Mn, as soluções extratoras mais comumente utilizadas são o cloreto de potássio (KCl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, cloreto de amônio (NH_4Cl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, Mehlich-3, Mehlich-1 e resinas trocadoras catiônicas. O S pode ser extraído com água, soluções de NH_4OAc $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + HOAc $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, LiCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, CaCl_2 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 500 mg L^{-1} de P + HOAc $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 500 mg L^{-1} de P, resina, entre outros (Tabatabai, 1996).

Para o boro (B), a extração com água quente sob refluxo, proposta por Berger e Troug (1939), é considerada padrão para avaliar a disponibilidade desse elemento em solos. Entretanto, ao longo dos anos foram introduzidas modificações, principalmente, substituindo a água por soluções diluídas de cloreto de cálcio (CaCl_2) e de cloreto de bário (BaCl_2) (Gestring e Soltanpour, 1981; Keren, 1996). Soluções extratoras para avaliar o Cu e Zn incluem agentes quelantes (DTPA-TEA, DTPA- NH_4HCO_3), ácidos inorgânicos (HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Mehlich-1) e uma combinação de agentes quelantes, ácidos e sais (Mehlich-3). Como visto, existe uma vasta literatura sobre soluções extratoras destes elementos, mas a organização das informações, normalmente, é difícil devido às diferenças de comportamento das plantas e dos tipos de solos em diferentes regiões (RAIJ, 1994).

Conforme Cantarutti et al. (2007), os métodos de análise química do solo utilizados pelos laboratórios no Brasil podem ser, genericamente, divididos em dois grupos: grupo um, fundamentado no uso do extrator duplo ácido (Mehlich-1) e da solução de cloreto de potássio (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), e grupo dois, no uso das resinas de troca iônica e do extrator quelante DTPA. Na Tabela 2, é apresentado um resumo das principais soluções extratoras e das técnicas de determinação dos diferentes elementos utilizados em laboratórios de análises de solo no Brasil. Como pode ser observado nessa tabela, não há sequer menção sobre a técnica de determinação por espectrofotometria de emissão ótica (ICP).

Tabela 2. Extratores e técnicas utilizados no Brasil para análises químicas para avaliação da fertilidade do solo

Elemento	Extrator	Técnica determinação
P disponível	Mehlich-1 ou resina	Colorimetria
K disponível e Na ⁺	Mehlich-1 ou resina	Fotometria de chama
Ca ²⁺ e Mg ²⁺ trocáveis	KCl 1,0 mol L ⁻¹ ou resina	Absorção atômica
Al ³⁺ trocável	KCl 1,0 mol L ⁻¹	Titulação ácido-base
S disponível	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Turbidimetria
Fe disponível	DTPA ou Oxalato de amônio	Absorção atômica
Mn disponível	DTPA, Mehlich-1, KCl 1,0 mol L ⁻¹	Absorção atômica
Cu e Zn disponíveis	DTPA ou Mehlich-1	Absorção atômica
B disponível	Água quente	Colorimetria

Adaptado de Cantarutti et al. (2007).

Nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, os laboratórios de análise de solo têm utilizado as soluções de Mehlich-1 e o cloreto de potássio (KCl 1,0 mol L⁻¹) como extratores oficiais para a análise de P, K, Cu e Zn e de Ca, Mg, Al e Mn, respectivamente (Tedesco et al., 1995). A partir de 2015, a Rede de Laboratórios do RS/SC (ROLAS) incluiu a solução de cloreto de amônio 1,0 mol L⁻¹ como alternativa ao KCl. Também são usadas a solução de fosfato de cálcio Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg L⁻¹ para avaliar o S e a água quente sob refluxo para avaliar o B. Embora esses métodos de extração venham sendo utilizados com eficácia por décadas, essa diversidade para analisar grupos específicos de elementos reduz a eficiência e aumenta o custo com reagentes e mão de obra para os laboratórios (Ferreira et al., 2001; Bortolon et al., 2011a). Contudo, mesmo que uma única solução extratora fosse capaz de extrair todos os elementos determinados na análise, seu uso ficaria limitado devido a não se ter disponível uma técnica analítica capaz de determinar todos os elementos simultaneamente.

Com a introdução da técnica de ICP OES em laboratórios de análises de solo nos Estados Unidos na década de 90 (Munter, 1990), esse cenário está se modificando. Devido à capacidade da técnica de determinar

vários elementos no mesmo extrato com alta precisão analítica, baixo limite de detecção e uma ampla faixa dinâmica (Raij, 1994), a seleção de extratores multielementares está recebendo maior atenção por parte dos laboratórios.

A solução extratora ideal para uso em laboratórios de análises de solo de rotina deveria ser de baixo custo, adequado a solos de diferentes regiões, com a capacidade de extrair os elementos de formas disponíveis às raízes das plantas (Raij, 1994; Bortolon et al., 2011a; Bortolon et al., 2011b). Uma das soluções com maior potencial para isso é a de Mehlich-3, proposta por Mehlich (1984). A solução é composta por ácidos nítrico (HNO_3 0,013 mol L^{-1}) e acético (CH_3COOH 0,2 mol L^{-1}), sais de amônio (NH_4F 0,015 mol L^{-1} + NH_4NO_3 0,25 mol L^{-1}) e pelo agente quelante etilenodiaminotetracético (EDTA 0,001 mol L^{-1}). Com essa solução, o P é extraído pela ação dos íons hidrogênio (H^+), flúor (F^-) e acetato (CH_3COO^-) e, devido ao tamponamento do pH abaixo de 2,9, há o aumento na efetividade do ânion F^- na extração do P ligado aos óxidos de Fe e de Al e a diminuição da dissolução do P ligado ao Ca. Os cátions Ca, Mg, K, Cu e Zn, Mn, e Na são extraídos pelos íons H^+ , NH_4^+ e pelo agente quelante EDTA. A solução de Mehlich-3 é utilizada em diversas regiões dos EUA, em conjunto com a técnica de ICP para análise de vários elementos (Sims, 1985; Shuman et al., 1992; Gartley et al., 2002; Mallarino, 2003; Pittman et al., 2005).

No Sul do Brasil, devido ao uso da técnica de ICP por laboratórios de análises solo de rotina ser recente, ainda são poucos os trabalhos que avaliam o uso conjunto da solução de Mehlich-3 com a técnica de ICP para a extração e determinação simultânea de nutrientes disponíveis e/ou tóxicos às culturas. Em estudo realizado por Bortolon e Gianello (2008), a solução de Mehlich-3 mostrou-se adequada para extração de P em amostras de solo para diagnóstico da fertilidade, desde que seja usada uma tabela para interpretação dos resultados com faixas de suficiência adequadas para o extrator. Para o Ca e o Mg extraídos com essa solução, os resultados foram similares aos extraídos com KCl 1,0 mol L^{-1} , com o valor de r de 0,97 e 0,96, respectivamente. Já na interpretação dos resultados do K, é necessário o uso de fator de correção (Bortolon et al., 2011a). Cihacek et al. (2015), estudando métodos de extração e determinação do S por turbidimetria e ICP OES,

encontraram a seguinte ordem de extração Mehlich-3 > KCl (40 °C) = KCl > DTPA > KH_2PO_4 > H_2O > $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Partindo do princípio de que a extração do S-SO_4^{-2} é feita por troca com o PO_4^{-3} , é plausível que os íons fluoreto (F^-), nitrato (NO_3^-) e acetato (CH_3COO^-) presentes na composição do extrator sejam capazes de extrair o SO_4^{-2} a partir do solo. Em se tratando do B, há estudos que mostram correlação entre o B extraído com água quente, utilizado como padrão por laboratórios de análises de solo de rotina, e a solução de Mehlich-3. Shuman et al. (1992), comparando os valores de B extraído com Mehlich-1, Mehlich-3 e água quente em amostras de solo de diferentes estados dos EUA, obtiveram coeficientes de correlação do B-M3 e B-água quente de 0,82. Para os laboratórios é interessante o uso de soluções extratoras multielementares em conjunto com a técnica de ICP OES pelo fato disso aumentar a eficiência e diminuir os custos operacionais. Entretanto, estudos realizados com solução de Mehlich-3 não avaliam a possibilidade de extrair todos os elementos de interesse na análise química para avaliação da fertilidade dos solos e a determinação simultânea por ICP OES.

A solução de Mehlich-3 pode ser utilizada para extração de vários elementos químicos e a determinação desses nos extratos pode ser realizada por ICP OES. Atualmente, o manual de interpretação e recomendação de calagem e adubação para os estados do RS e de SC permite o uso da solução de Mehlich-3, conquanto os resultados sejam corrigidos por equação matemática a fim de serem semelhantes aos obtidos por Mehlich-1, anterior a sua interpretação.

Nesse contexto, hipotetiza-se que, a técnica de ICP OES, semelhante a outras técnicas instrumentais de análise elementar, apresenta desvios sistemáticos e aleatórios nos resultados medidos em relação ao valor verdadeiro devido ao resultado de interferências. Como regra, essas interferências são causadas por componentes da matriz (composição química dos métodos de extração e da amostra) e interferências espectrais devido à quantidade de linhas espectrais emitindo radiação nas imediações das linhas analíticas de interesse.

3. CAPITULO II – Estudo 1: Comparação entre ICP OES e técnicas de referência para determinação de potássio, cálcio, magnésio, alumínio, enxofre, cobre, zinco, manganês e boro em extratos de amostras de solos do sul do Brasil

3.1 Introdução

A análise química do solo é uma das ferramentas mais usadas no Brasil para avaliação da fertilidade do solo. Extratores químicos são utilizados para estimar o grau de suficiência ou deficiência de nutrientes de plantas no solo, além de verificar a presença de elementos fitotóxicos que possam prejudicar o desenvolvimento das mesmas. Um dos maiores problemas da análise de solo em laboratórios é a seleção de métodos de extração e de determinação desses elementos, os quais devem ser rápidos, exatos e de custo reduzido. Diversos trabalhos têm sido feitos no Brasil com essa finalidade, porém o constante aprimoramento dos equipamentos e das técnicas analíticas faz com que este tema esteja sendo constantemente revisto e reavaliado, principalmente, para aumentar a eficiência e diminuir custos dos laboratórios (Bortolon e Gianello, 2010a; Bortolon et al., 2011b).

Nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, todos os laboratórios, por recomendação da rede oficial (ROLAS) utilizam a solução de Mehlich-1 para extração de K^+ , Cu^{+2} e Zn^{+2} , a solução de KCl mol L^{-1} para a extração dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} e Mn^{+2} , a solução de fosfato de cálcio a 500 mg L^{-1} de P para extração do S- SO_4^{-2} e a água quente sob refluxo para extração do B (Tedesco et al., 1995). Na maioria desses laboratórios, a

determinação do teor de K é feita por fotometria de emissão atômica por chama (EA), do Ca, Mg, Mn, Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), do Al por titulação ácido base e de S e B por espectrometria de absorção molecular UV/Vis (colorimetria-COL). A técnica de espectrofotometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) vêm sendo amplamente estudada para análise dos elementos determinados em laboratórios solos (Soltanpour et al., 1979; Boeira et al., 2004; Milagres et al., 2007; Soares et al., 2010; Bortolon et al., 2011b; Ketterings et al., 2011; Gianello e Amorin, 2014; Cihacek et al., 2015). Isso se deve, principalmente, às vantagens inerentes dessa técnica como: detecção em uma ampla faixa de concentração, maior precisão e exatidão, maior sensibilidade e rapidez e determinação simultânea de diversos elementos químicos (Boss e Fredeen, 1997; Nölte, 2003).

Os métodos de extração para análise química da fertilidade do solo foram selecionados com estudos de correlação e de calibração e, com base nos resultados obtidos, foram elaboradas as tabelas de interpretação e de recomendação de corretivos e fertilizantes. A mudança de um determinado extrator e/ou técnica de determinação, requer novos estudos dessa natureza para a sua implantação (Eckert e Watson, 1996). Porém, o custo e o tempo de execução, normalmente, são proibitivos, logo, a alternativa é a realização de estudos em laboratório correlacionando o teor do elemento extraído pelo novo método e o método de referência. Após, se necessário, através de análise de regressão são estabelecidos fatores de conversão para os resultados (Sims, 1989; Gartley et al., 2002).

Os trabalhos de pesquisa demonstram que a técnica por ICP pode ser utilizada na determinação de elementos em extratos para avaliar a fertilidade do solo (Soltanpour et al., 1979; Bortolon e Gianello, 2010a; Gianello e Amorim, 2014). Entretanto, em alguns casos, faz-se necessário a aplicação de fator de correção aos resultados para possibilitar a interpretação e a recomendação de nutrientes, (Pittman et al., 2005; Bortolon et al., 2011a).

Assim, os objetivos deste trabalho foram: a) comparar os resultados obtidos por ICP com os de métodos de referência para a determinação de K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn, Mn e B disponíveis em amostras de solos do sul do Brasil; e b) desenvolver equações que possibilitem a conversão dos resultados

deste estudo em laboratórios de análises de solo de rotina para a interpretação e recomendação de nutrientes para as culturas.

3.2 Material e métodos

O estudo foi conduzido nas dependências do Laboratório de Análises de Solos, do departamento de Solos, da Faculdade de Agronomia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram avaliadas amostras de solo utilizadas no “Programa de Controle de Qualidade da Rede Oficial dos Laboratórios de Análises de Solo dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina” (ROLAS). Na tabela 3 são apresentados os resultados para os valores médios de algumas características dos solos: pH em água, argila e matéria orgânica.

Tabela 3. Caracterização dos valores de pH, argila e matéria orgânica das amostras usadas nesse estudo⁽¹⁾

Parâmetros	pH em água	Argila	Matéria orgânica
		-----g kg ⁻¹ -----	
Mínimo	3,9	80	2
Máximo	6,9	790	76
Média	5,3	426	28
Mediana	5,3	420	26

⁽¹⁾Determinações realizadas conforme métodos descritos por Tedesco et al. (1995)

3.2.1 Protocolos de extração

A solução de Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹) foi utilizada para a extração dos elementos K conforme descrito por Tedesco et al. (1995), e Cu e Zn conforme descrito por Bortolon e Gianello (2010a). Foram utilizados 3 cm³ de solo e 30 mL de solução extratora. A mistura solo-solução foi agitada por 5 min em mesa agitadora pendular com 120 oscilações por min, e após, decantação por 16 h.

A solução de cloreto de potássio (KCl) 1,0 mol L⁻¹ foi usada para extrair os cátions trocáveis Ca, Mg, Mn e Al do solo, conforme descrito por

Tedesco et al. (1995). Foram utilizados 2,5 cm³ de solo e 50 mL de solução extratora. A extração foi realizada em frasco erlenmeyer de plástico com capacidade de 125 mL. A mistura solo-solução foi agitada por 30 min em mesa agitadora pendular a 120 oscilações por min, com decantação por 16 h.

A solução de cloreto de amônio (NH₄Cl) 1,0 mol L⁻¹ foi utilizada para a extração de K, Ca, Mg, Mn e Al trocáveis, conforme descrito por Gianello e Amorin (2014). Foram usados 2,5 cm³ de solo e 50 mL de solução extratora. A extração foi realizada em frasco erlenmeyer de plástico com capacidade de 125 mL. A mistura solo-solução foi agitada por 30 min em mesa agitadora pendular a 120 oscilações por min e decantação por 16 h.

O B disponível foi extraído pelos métodos da água quente sob refluxo e pela solução de CaCl₂ 0,02 mol L⁻¹. Foram utilizados 5,0 cm³ de solo e 12,5 mL das soluções extratoras. A mistura solo:extrator foi aquecida em bloco de condução térmica a 140 °C durante 15 min.

A solução de fosfato de cálcio 500 mg L⁻¹ de P foi usada para a extração do S disponível. Foram usados 10,0 cm³ de solo e 50 mL da solução extratora. A extração foi realizada em frasco erlenmeyer de plástico com capacidade de 125 mL. A mistura solo-solução foi agitada por 30 min em mesa agitadora pendular a 120 oscilações por min e decantação por 16 h.

3.2.2 Técnicas de determinação

A determinação referência para o K é a técnica de fotometria de chama (EA). Foi utilizado um equipamento Digmed, modelo DM-61. Procedeu-se também à determinação por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), num equipamento Perkin Elmer, analyst 100. Para determinar os elementos Ca, Mg, Mn, Cu e Zn foi considerada como referência a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Foi utilizado um equipamento PerkinElmer, analyst 100. A titulometria ácido-base, com solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹ como titulante e azul de bromotimol como indicador do ponto de viragem, foi usada para a determinação de Al trocável, conforme descrito por Tedesco et al. (1995). O método utilizado para a determinação do S foi a turbidimetria pela precipitação do S-SO₄⁻² com solução de gelatina-BaCl₂, conforme descrito por Tedesco et al. (1995). Foi utilizado um

espectrômetro de absorção molecular UV/Vis, Femton, 600 S, com faixa espectral de 325 a 1100 nm, largura de banda de 5 nm, com percurso óptico de 0,1 a 100 mm e cubetas cilíndricas de 16 x 100 mm, no comprimento de ondas de 440 nm. Para a determinação de B foi utilizado o procedimento com curcumina em meio alcoólico, conforme descrito por Tedesco et al. (1995). O equipamento utilizado foi o mesmo descrito para o enxofre, no comprimento de onda de 540 nm.

A determinação dos elementos K, Ca, Mg, Cu, Zn e Mn extraídos com Mehlich-1 foi realizada em ICP OES simultâneo, Perkin Elmer, Optima 8300 DV. Para a determinação dos elementos K, Ca, Mg, Cu, Zn e Mn extraídos pela solução de Mehlich-1, as condições de operação utilizadas foram as seguintes: modo de observação axial; potência de radiofrequência 1400 W; vazão do gás do plasma 9,0 L min⁻¹; vazão do gás auxiliar 0,2 L min⁻¹; vazão do gás de nebulização 0,6 L min⁻¹; número de repetições 4; tempo de integração 5 s; comprimentos de onda para K (766,478 nm), Ca (317,933 nm), Mg (285,213 nm), Cu (327,396 nm), Zn (206,200 nm) e Mn (257,608 nm). Nos extratos da solução de NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ foram determinados os elementos K, Ca, Mg, Al e Mn e foram utilizadas as seguintes condições de operação: modo de observação axial; potência de radiofrequência 1250 W; vazão do gás do plasma 9,0 L min⁻¹; vazão do gás auxiliar 0,2 L min⁻¹; vazão do gás de nebulização 0,6 L min⁻¹; número de repetições 2; tempo de integração 4 s; comprimentos de onda para K (766,478 nm), Ca (317,933 nm), Mg (285,213 nm), Al (394,401 e 396,152 nm) e Mn (257,608 nm).

A determinação do S e do B foi feita em ICP OES sequencial, Perkin Elmer, optima 2100 DV. Para o S foram utilizadas as seguintes condições de operação: modo de observação axial; potência de radiofrequência 1150 W; vazão do gás do plasma 11,0 L min⁻¹; vazão do gás auxiliar 0,2 L min⁻¹; vazão do gás de nebulização 0,49 L min⁻¹; número de repetições 4; tempo de integração 4 s; comprimento de onda de 181,975 nm. Para determinação do B, foram utilizadas as seguintes condições de operação: modo de observação axial; potência de radiofrequência 1100 W; vazão do gás do plasma 10,0 L min⁻¹; vazão do gás auxiliar 0,2 L min⁻¹; vazão do gás de nebulização 0,65 L min⁻¹; número de repetições 4; tempo de integração 5 s; comprimento de onda de 249,773 nm.

3.2.3 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo teste F, com significância maior que 95 % ($\alpha < 0,05$). Quando ocorreu significância pela análise da variância, os dados foram submetidos ao teste de comparação de médias de Tukey, tomando por base os níveis de significância maiores que 95 % ($\alpha < 0,05$). Também foi empregado o método estatístico da regressão linear simples ($Y = \beta_0 + \beta_1 X$) para comparar os teores extraídos dos elementos a partir das diferentes soluções extratoras e técnicas de determinação, conforme sugerido por Miller e Miller (2005). As hipóteses nulas formuladas foram de que a declividade (β_1) não diferiria de “1” e que o intercepto (β_0) não diferiria de zero. Tais hipóteses foram testadas por meio do cálculo dos limites de confiança, a 95%, para os dois coeficientes.

3.3 Resultados e discussão

O pH dos solos utilizados para esse estudo variou de 3,9 a 6,9 indicando a ampla faixa de pH dos solos predominantes no sul do Brasil. A argila do solo variou de 80 a 790 g kg⁻¹, com uma média de 426 g kg⁻¹, que é comum em solos agrícolas do estado do Rio Grande do Sul. O teor médio de matéria orgânica (Walkley-Black) dos solos foi de 28 g kg⁻¹, e variou de 2 a 76 g kg⁻¹, que são as faixas comuns de matéria orgânica encontradas nos solos agrícolas do sul do Brasil (Tabela 3).

3.3.1 Potássio, cálcio, magnésio e alumínio

Na tabela 4 são apresentados os teores mínimo e máximo, a média e o percentual recuperado para as quantidades de potássio (K) disponível, cálcio (Ca), magnésio (Mg) e alumínio (Al) trocáveis determinadas por ICP e pelas técnicas de referência.

O teor de potássio (K) extraído por Mehlich-1 (M1) e determinado por ICP variou de 14 até 765 mg dm⁻³; quando determinado por EA variou de 12 até 780 mg dm⁻³ e o K determinado por FAAS variou de 10 até 637 mg dm⁻³. Quando extraído pela solução de NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ e determinado por ICP

variou de 13 até 888 mg dm⁻³. Em média, não houve diferença significativa (F= 0,74; p>0,05) entre os teores de K extraído e determinados por M1-EA (136 mg dm⁻³), M1-FAAS (139 mg dm⁻³), M1-ICP (154 mg dm⁻³) e por NH₄Cl-ICP (148 mg dm⁻³) (Tabela 4).

Tabela 4. Teores (mínimo e máximo) e média de potássio, cálcio, magnésio, alumínio e manganês extraídos por solução de KCl, de NH₄Cl e de Mehlich-1 e determinados por EA, FAAS, titulação ácido-base e ICP

Método		N° am.	Teor do elemento			Recuperado ^a
Extrator	Técnica		Mínimo	Máximo	Média	
			----- K (mg dm ⁻³)-----			%
Mehlich-1	EA	164	12	780	136a	100
Mehlich-1	FAAS	164	10	637	139a	102
Mehlich-1	ICP	164	14	765	154a	113
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP	164	13	888	148a	109
			----Cálcio (cmol _c dm ⁻³)-----			
KCl 1,0 mol L ⁻¹	FAAS	307	0,3	31,9	6,8a	100
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP	307	0,2	27,6	6,8a	100
Mehlich-1	ICP	307	0,2	37,1	7,1a	104
			---Magnésio (cmol _c dm ⁻³)---			
KCl 1,0 mol L ⁻¹	FAAS	307	0,1	14,1	2,6a	100
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP	307	0,1	16,9	2,8a	108
Mehlich-1	ICP	307	0,1	19,6	2,7a	104
			---Alumínio (cmol _c dm ⁻³)----			
KCl 1,0 mol L ⁻¹	Titulação	178	0,0	6,2	0,75a	100
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP/394	178	0,0	5,6	0,64a	85
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP/396	178	0,0	5,9	0,66a	88

^aRecuperações percentuais dos teores do elemento em relação à técnica de referência. Médias seguidas por letras diferentes na coluna, dentro do mesmo elemento diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. NH₄Cl = cloreto de amônio 1,0 mol L⁻¹, KCl= cloreto de potássio 1,0 mol L⁻¹, Titulado= titulação ácido-base com NaOH 0,0125 mol L⁻¹, EA= espectrometria de emissão atômica por chama, FAAS = espectrometria de absorção atômica por chama, ICP – espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

As relações entre os teores de K-M1-EA e de K-M1-FAAS, K-M1-ICP e K-NH₄Cl-ICP foram muito fortemente correlacionadas, com coeficientes de correlação de 0,96, 0,98 e 0,93, respectivamente (Figura 4a, 4b e 4c). As relações entre os teores de K-M1-FAAS e de K-M1-ICP e K-NH₄Cl-ICP foram muito fortemente correlacionadas, com coeficientes de correlação de 0,97 e 0,92, respectivamente (Figura 4d e 4e). Também houve alta correlação entre os teores de K-M1-ICP e de K-NH₄Cl-ICP, com coeficiente de correlação de 0,92 (Figura 4f).

Os resultados são consistentes com aqueles reportados por outros pesquisadores. Gianello e Amorin (2014) obtiveram coeficiente de correlação de 0,95 entre o K extraído por M1 e NH₄OAc 1,0 mol L⁻¹ e determinados por ICP. Além disso, Bortolon et al. (2011b) encontraram coeficientes de correlação para K extraído por M1 e Mehlich-3 (M3) de 0,97 e de 0,98 para M1 e resina quando determinados por ICP.

A comparação entre os teores de K-M1-FAAS e os de K-M1-EA evidencia a ocorrência de erros aleatórios ($\beta_0 \neq 0$) e erros sistemáticos ($\beta_1 \neq 1$) (Tabela 5). Para o teor de K-M1-ICP em relação ao K-M1-EA não houve erros sistemáticos ($\beta_0 = 0$), mas ocorreram erros proporcionais ($\beta_1 \neq 1$). Para o teor de K-NH₄Cl-ICP em relação ao extraído por K-M1-EA, não houve erros aleatórios ($\beta_0 = 0$) nem erros sistemáticos ($\beta_1 = 1$). Quando o teor de K-M1-ICP é comparado ao de K-M1-FAAS, não são observados erros sistemáticos ($\beta_0 = 0$), mas ocorreram erros sistemáticos ($\beta_1 \neq 1$). Os valores de teor de K extraído por NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ e determinado por ICP, em relação ao extraído por M1 e determinado por ICP, não apresentaram erros aleatórios ($\beta_0 = 0$) mas apresentaram erros sistemáticos ($\beta_1 \neq 1$). A comparação do teor de K-NH₄Cl-ICP com K-M1-ICP não mostra a ocorrência de erros aleatórios ($\beta_0 = 0$) ou erros sistemáticos ($\beta_1 = 1$).

A ocorrência de erros aleatórios e sistemáticos pode ser atribuída aos diferentes valores de temperatura obtidos nas fontes de excitação das técnicas. Enquanto na EA e na FAAS a temperatura da chama pode chegar a 1700 e 2300 °C, respectivamente, no plasma, na zona analítica normal, a temperatura pode alcançar até 6500 °C (Mallarino, 2003; Nölte, 2003; Holler et al., 2009).

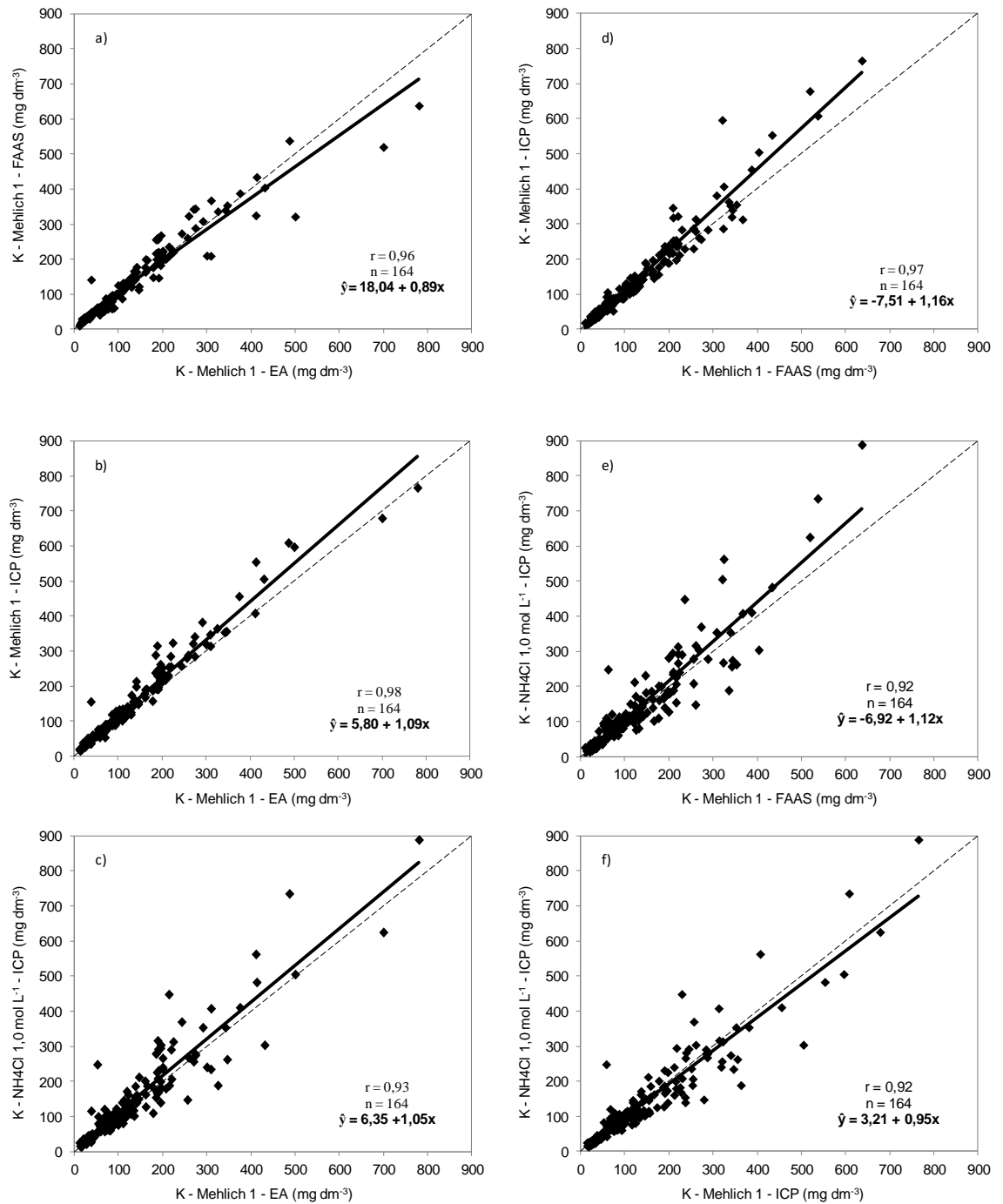


Figura 4. Relação entre os teores de potássio determinado por ICP, emissão atômica (EA) e absorção atômica (FAAS). (a, b e d) extrator Mehlich-1; (c, e e f) extrator cloreto de amônio (NH₄Cl) 1,0 mol L⁻¹ e Mehlich-1. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Tabela 3. Intervalos de confiança (IC 95 %) dos coeficientes lineares (β_0) e angulares (β_1) das curvas de regressão linear obtidas nas comparações das diferentes soluções extratoras e técnicas de determinação de K, Ca, Mg e Al

Elemento	Nº Am.	Extrator/técnica	IC “ β_0 ”	IC “ β_1 ”
			(p<0,05)	(p<0,05)
K	164	M1- FAAS (\hat{y}) : M1-EA (x)	10,68 ; 25,40	0,85 ; 0,93
K	164	M1-ICP (\hat{y}) : M1-EA (x)	-0,26 ; 11,87	1,06 ; 1,12
K	164	NH ₄ Cl-ICP (\hat{y}) : M1-EA (x)	-5,37 ; 18,06	0,98 ; 1,11
K	164	M1-ICP (\hat{y}) : M1-FAAS (x)	-15,51 ; 0,50	1,11; 1,21
K	164	NH ₄ Cl-ICP (\hat{y}) : M1-FAAS (x)	-19,93 ; 6,10	1,05; 1,19
K	164	NH ₄ Cl-ICP (\hat{y}) : M1-ICP (x)	-8,43 ; 14,86	0,89 ; 1,01
Ca	307	NH ₄ Cl-ICP (\hat{y}) : KCl-FAAS (x)	0,05 ; 0,38	0,95 ; 0,99
Ca	307	M1-ICP (\hat{y}) : KCl-FAAS (x)	-0,62 ; 0,41	1,01 ; 1,12
Ca	307	M1-ICP (\hat{y}) : NH ₄ Cl-ICP (x)	-0,93 ; -0,08	1,07 ; 1,17
Mg	307	NH ₄ Cl-ICP (\hat{y}) : KCl-FAAS (x)	-0,09 ; 0,28	0,98 ; 1,03
Mg	307	M1-ICP (\hat{y}) : KCl-FAAS (x)	-0,11 ; 0,28	0,96 ; 1,07
Mg	307	M1-ICP (\hat{y}) : NH ₄ Cl-ICP (x)	-0,32 ; 0,01	0,99 ; 1,07
Al	178	NH ₄ Cl-ICP/394 (\hat{y}) : KCl-titulado (x)	-0,07 ; -0,01	0,89 ; 0,93
Al	178	NH ₄ Cl-ICP/396 (\hat{y}) : KCl-titulado (x)	-0,06 ; -0,01	0,90 ; 0,95

M1= Mehlich-1, NH₄Cl = cloreto de amônio 1,0 mol L⁻¹, KCl= cloreto de potássio 1,0 mol L⁻¹, Titulado= titulação ácido-base com NaOH 0,0125 mol L⁻¹, EA= espectrometria de emissão atômica por chama, FAAS = espectrometria de absorção atômica por chama, ICP – espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

Para os teores de cálcio (Ca), na média, não houve diferença significativa ($F=0,334$; $p>0,05$), entre Ca-KCl-FAAS (6,8 cmol_c dm⁻³), Ca-NH₄Cl-ICP (6,8 cmol_c dm⁻³) e Ca-M1-ICP (7,1 cmol_c dm⁻³) (Tabela 4). O teor de Ca-KCl-FAAS foi altamente correlacionado com o teor de Ca-M1-ICP ($r = 0,90$) e Ca-NH₄Cl-ICP ($r= 0,99$) (Figura 5a, 5b). O mesmo foi verdadeiro para a correlação entre Ca-NH₄Cl-ICP e Ca-M1-ICP ($r=0,93$) (Figura 5c). Os valores de teor de Ca extraído por NH₄Cl e determinado por ICP, em relação ao extraído por KCl e determinado por FAAS apresentaram erros aleatórios ($\beta_0 \neq 0$) e erros sistemáticos ($\beta_1 \neq 1$) (Tabela 5). Os valores de teor de Ca extraído por M1 e determinado por ICP, em relação ao extraído por KCl e determinado por FAAS apresentaram apenas erros sistemáticos ($\beta_1 \neq 1$).

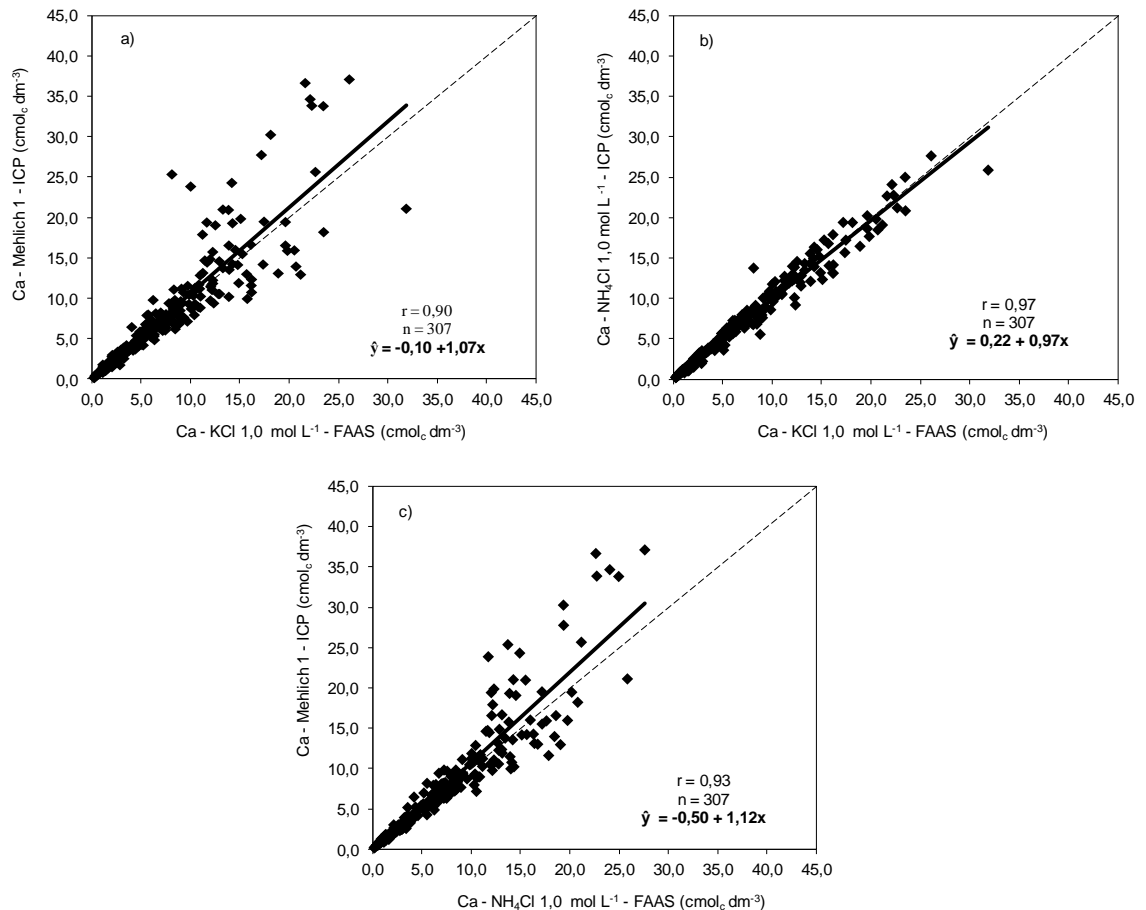


Figura 5. Relação entre os teores de cálcio determinado por ICP e absorção atômica (FAAS). (a) extrator KCl 1,0 mol L⁻¹ e Mehlich-1; (b) extrator KCl 1,0 mol L⁻¹ e NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ e (c) extrator NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ e Mehlich-1. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Para os teores de magnésio (Mg), na média, não houve diferença significativa ($F=0,554$; $p>0,05$) entre Mg-KCl-FAAS (2,6 cmol_c dm⁻³), Mg-NH₄Cl-ICP (2,8 cmol_c dm⁻³) e Mg-M1-ICP (2,7 cmol_c dm⁻³) (Tabela 4). O teor de Mg-KCl-FAAS foi altamente correlacionado com os teores de Mg-M1-ICP ($r = 0,89$) e Mg-NH₄Cl-ICP ($r = 0,97$) (Figura 5d, 5e). O mesmo foi verdadeiro para a correlação entre os teores de Mg-NH₄Cl-ICP e os teores de Mg-M1-ICP ($r=0,94$) (Figura 5f). O teor de Mg extraído por NH₄Cl e M1 e determinado por ICP, em relação ao extraído por KCl e determinado por FAAS não apresentou erros aleatórios ($\beta_0=0$) ou sistemáticos ($\beta_1=1$) (Tabela 5), indicando que os teores de Mg são similares. Os resultados encontrados foram similares aos obtidos por Gianello e Amorin (2014), utilizando a técnica de ICP para determinar Mg trocável em soluções de NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ e NH₄OAc 1,0 mol L⁻¹ e por Bortolon et al. (2011a) avaliando os teores de Mg extraído pelas soluções de KCl e de M1.

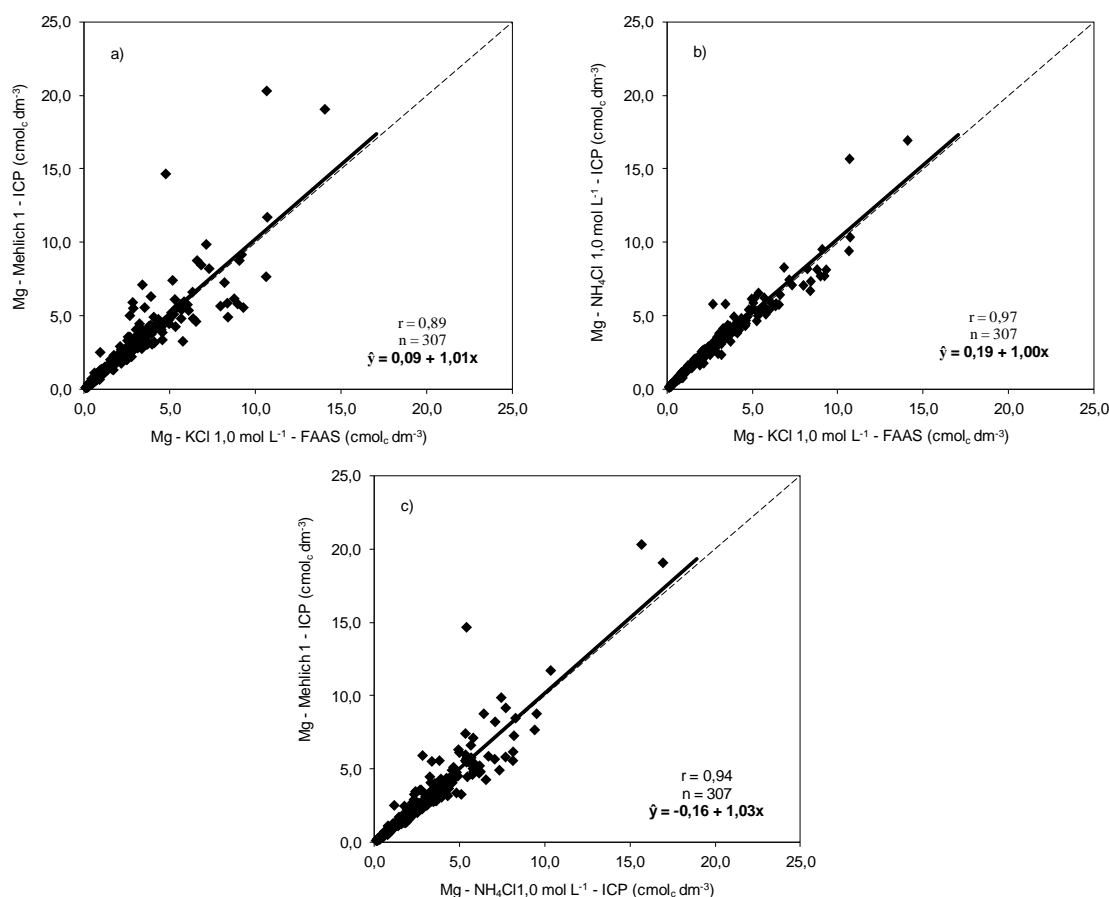


Figura 6. Relação entre os teores de magnésio determinado por ICP e absorção atômica (FAAS). (a) extrator KCl 1,0 mol L⁻¹ e Mehlich-1; (b) extrator KCl 1,0 mol L⁻¹ e NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ e (c) extrator NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ e Mehlich-1. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Nas figuras 5a e 5c e 6a e 6c observa-se uma dispersão de pontos maior do que para os outros elementos estudados. Isso é explicado, em parte, pela perda de força da solução de M1 quando os pontos estão abaixo da linha pontilhada. Para o cálcio, isso é frequente em amostras com teores acima de 10 cmol_c L⁻¹ e para o Mg em teores superiores a 6,0 cmol_c L⁻¹. No entanto, quando os pontos estão acima da linha pontilhada no gráfico 5a e 5c e 6a e 6c, há a probabilidade da presença nativa, ou pela adição recente de corretivo de acidez, de CaCO₃ precipitado ou em micropartículas. A solução ácida de M1 dissolve essas partículas, liberando Ca para a solução. Como o mesmo não ocorre com o sal cloreto de amônio, os resultados podem ser muito maiores com a solução de Mehlich-1. Portanto, essa é uma desvantagem da solução de M1 quando empregada para a determinação de Ca e Mg.

Para o alumínio (Al), a fim de evitar a tendência da reta de regressão passar pela origem, todos os dados das amostras com 0,0 cmol_c dm⁻³ de Al

foram excluídos, mantendo-se apenas uma com valor zero. Os teores de Al extraído pela solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e determinados por titulação ácido-base variaram de 0,0 até $6,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Já o teor de Al extraído pela solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e determinado por ICP nas linhas espectrais em 394,401 nm e 396,153 nm variou de 0,0 até $5,6 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e de 0,0 até $5,9 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente (Tabela 4). Na média, o Al-KCl-titulado ($0,75 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), o Al- NH_4Cl -ICP 394,401 nm ($0,64 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e o Al- NH_4Cl -ICP 396,153 nm ($0,66 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) não diferiram significativamente ($F=0,508$; $p>0,05$) (Tabela 4). O Al determinado por titulação teve alta correlação ($r = 0,98$) com o Al determinado por ICP nas duas linhas espectrais avaliadas (Figura 7a e 7b).

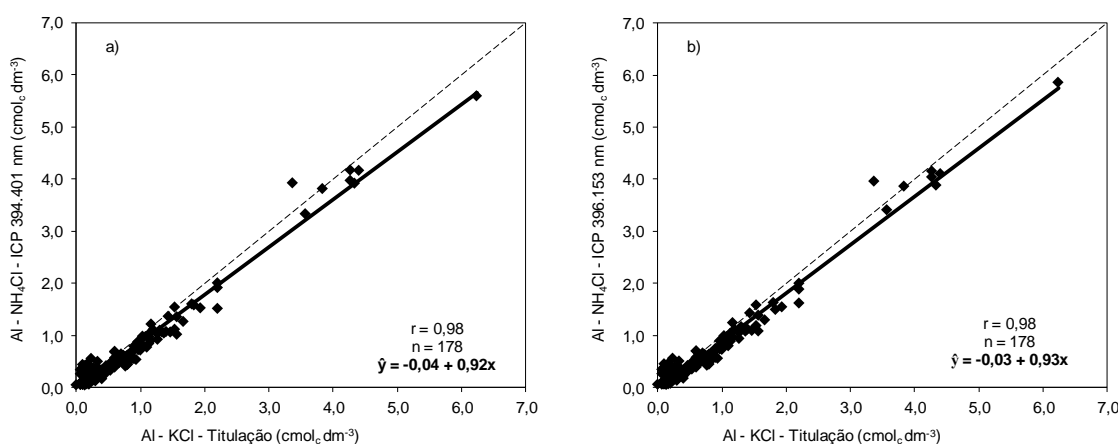


Figura 7. Relação entre os teores de alumínio extraído pelos métodos de referência e determinado por ICP. (a) na linha espectral em 394,401 nm e (b) na linha espectral em 396,153 nm. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Os resultados discordam dos obtidos por Soares et al. (2010), que obtiveram coeficientes de correlação menores do que 0,90 para os teores de Al determinado por titulação e ICP. Entretanto, os autores utilizaram como extrator a solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a qual pode ter acarretado um forte efeito de matriz devido à salinidade da solução. A diferença também pode ser atribuída à presença de elementos com baixo potencial de ionização, ou também conhecidos como facilmente ionizáveis como o sódio, céσιο e potássio, os quais diminuem a temperatura do plasma e afetam a taxa de introdução da amostra (Romero et al., 1997; Todolí et al., 2002), o que pode comprometer a sensibilidade da técnica de ICP.

O teor de Al extraído por NH_4Cl e determinado por ICP nos comprimentos de ondas em 394,401 e 396,153 nm, em relação ao extraído por KCl e determinado por titulação apresentaram erros aleatórios ($\beta_0 \neq 0$) e erros sistemáticos ($\beta_1 \neq 1$) respectivamente (Tabela 5). Observando as figuras 7a e 7b, nota-se que a técnica de determinação por titulação tende a superestimar os teores de Al. Conforme Gianello e Amorin (2014), esse erro pode ser atribuído ao fato de que, na verdade, o íon titulado é o hidrogênio (H^+) e não o íon Al^{3+} . Desta forma, a determinação do Al trocável é mais exata pela técnica de ICP, a qual determina o teor do íon Al^{3+} de forma direta na solução.

3.3.2 Enxofre, cobre, zinco, manganês e boro

Na tabela 6 são apresentados os teores mínimo e máximo, a média e o percentual recuperado em relação ao método de referência para o enxofre (S) extraído pela solução de fosfato de cálcio 500 mg L^{-1} de P e determinado por COL e ICP; para cobre (Cu) e zinco (Zn) extraídos pela solução de Mehlich-1, determinados por FAAS e ICP; para manganês (Mn) extraído pelas soluções de KCl, NH_4Cl e de Mehlich-1, determinado por FAAS e ICP; e para o boro (B) extraído por água quente e por cloreto de cálcio (CaCl_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$) quente, determinado por COL e ICP.

Para os teores de S, na média, houve diferença significativa ($F=7,231$; $p<0,05$) entre o S-fosfato-COL ($15,7 \text{ mg dm}^{-3}$) e o S-fosfato-ICP ($20,8 \text{ mg dm}^{-3}$) num conjunto de 288 amostras de solo (Tabela 6). Observa-se pela Figura 8a, que para amostras com teores de S acima de 50 mg dm^{-3} , a técnica COL subestimou os resultados em relação aos obtidos pela técnica de ICP. Quando avaliados os resultados em amostras de solo com teor de S menor do que $30,0 \text{ mg dm}^{-3}$, na média, houve diferença significativa ($F=17,053$; $p<0,05$) entre o S-fosfato-COL ($12,2 \text{ mg dm}^{-3}$) e o S-fosfato-ICP ($14,6 \text{ mg dm}^{-3}$) (Tabela 6).

As relações entre os teores de S-fosfato-COL e de S-fosfato-ICP foram fortemente correlacionadas, com um coeficiente de correlação de 0,88, para todos os solos. Para valores inferiores a 30 mg dm^{-3} , a dispersão dos pontos aumentou e o coeficiente de regressão diminuiu para 0,78 (Figura 8b). Os resultados para os coeficientes de correlação, no entanto, são consistentes

com os observados em outros estudos (Cihacek et al., 2015; Ketterings et al., 2011).

Tabela 6. Resumo estatístico para os teores de enxofre, cobre, zinco, manganês e boro extraído e determinados por métodos de referência e por ICP

Método			Teor do elemento			Recuperado ^a
Solução	Técnica	Nº am.	Mínimo	Máximo	Média	
Extratora			Enxofre			%
			Todos os solos (mg dm ⁻³)			
Fosfato Ca	COL	288	2,4	95,0	15,7b	100
Fosfato Ca	ICP	288	2,7	187,6	20,8a	132
			Solos com S<30,0 (mg dm ⁻³)			
Fosfato Ca	COL	261	2,4	29,5	12,2b	100
Fosfato Ca	ICP	261	2,7	43,8	14,6a	120
			Manganês (mg dm ⁻³)			
KCl 1,0 mol L ⁻¹	FAAS	300	1,0	263	46b	100
Mehlich-1	FAAS	300	2,0	454	105a	228
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP	300	1,0	302	44b	96
			Cobre (mg dm ⁻³)			
Mehlich-1	FAAS	168	0,1	17,7	4,0a	100
Mehlich-1	ICP	168	0,2	20,0	4,5a	113
			Zinco (mg dm ⁻³)			
Mehlich-1	FAAS	168	0,1	20,5	4,0a	100
Mehlich-1	ICP	168	0,1	20,8	4,6a	115
			Boro			
			Todos os solos (mg dm ⁻³)			
Água quente	COL	305	0,25	2,40	0,75a	100
CaCl ₂ 0,02 mol L ⁻¹	ICP	305	0,08	2,50	0,56b	75
			Solos com B<1,0 (mg dm ⁻³)			
Água quente	COL	285	0,25	1,20	0,70a	100
CaCl ₂ 0,02 mol L ⁻¹	ICP	285	0,08	0,98	0,49b	70

^aRecuperações percentuais em relação a técnica de referência. Médias seguidas por letras diferentes na coluna, dentro do mesmo elemento diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. NH₄Cl = cloreto de amônio 1,0 mol L⁻¹, KCl= cloreto de potássio 1,0 mol L⁻¹, CaCl₂= cloreto de cálcio 0,02 mol L⁻¹, COL= espectrometria de absorção molecular UV/Vis, FAAS = espectrometria de absorção atômica por chama, ICP – espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

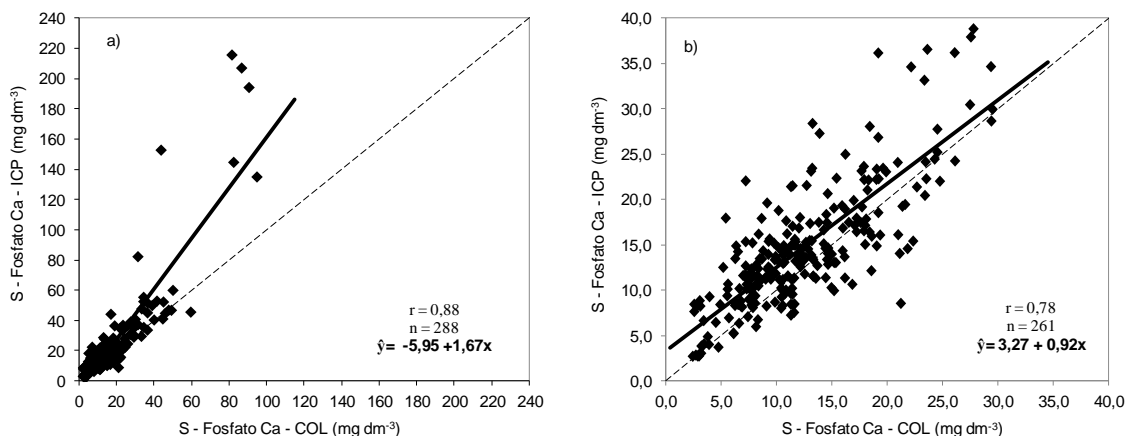


Figura 8. Relação entre os teores de enxofre determinado por ICP e por colorimetria: (a) em todos os solos; (b) em solos com teor de S menor de 30 mg dm⁻³. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Os valores de intercepto (β_0) e inclinação (β_1) da equação de regressão diferem significativamente de zero e “1” (Tabela 7), indicando, de acordo com Miller & Miller (2005), ter ocorrido erro aleatório e sistemático, respectivamente. Entretanto, na relação entre o teor de S extraído por fosfato de Ca e determinado por ICP e o determinado por COL ocorrem erros aleatórios ($\beta_0 \neq 0$), mas não sistemáticos ($\beta_1 = 1$) (Tabela 7). Isso pode ser atribuído ao fato de o método turbidimétrico, descrito por Tedesco et al. (1995), possuir uma faixa linear de concentração de, aproximadamente, 12,0 mg dm⁻³ em solução o que equivale a 30,0 mg dm⁻³ no solo, e desta forma, para amostras com teores acima deste valor há possibilidade de erros devido à necessidade de diluições. Também pode estar relacionado ao fato da determinação turbidimétrica apresentar valores diferentes para S-SO₄²⁻ num mesmo extrato, devido ao acúmulo de precipitados que decantam com alta e variável rapidez, diminuindo sua detecção (Caballero et al., 2014), e pela coprecipitação com íons metálicos presentes na amostra (Ketterings et al., 2011).

Tabela 7. Intervalos de confiança (IC 95 %) dos coeficientes lineares (β_0) e angulares (β_1) das curvas de regressão linear obtidas nas comparações das diferentes soluções extratoras e técnicas de determinação de S, Cu, Zn, Mn e B

Elemento	Nº Am.	Extrator/técnica	IC “ β_0 ”	IC “ β_1 ”
			(p<0,05)	(p<0,05)
S	288	Fosfato-ICP (\hat{y}) : Fosfato-COL (x)	-8,09 ; -3,81	1,57 ; 1,77
S	261	Fosfato-ICP (\hat{y}) : Fosfato-COL (x)	2,04 ; 4,51	0,83 ; 1,01
Cu	168	M1-ICP (\hat{y}) : M1- FAAS (x)	-0,07 ; 0,34	1,04 ; 1,11
Zn	168	M1-ICP (\hat{y}) : M1- FAAS (x)	-0,01; 0,35	1,06 ; 1,12
Mn	300	NH ₄ Cl -ICP (\hat{y}) : KCl- FAAS (x)	-0,10 ; 4,54	0,88 ; 0,95
Mn	300	M1-ICP (\hat{y}) : KCl- FAAS (x)	38,40 ; 59,77	1,04 ; 1,39
B	305	CaCl ₂ -ICP (\hat{y}) : Água quente - COL (x)	-0,30 ; -0,29	1,03 ; 1,14
B	278	CaCl ₂ -ICP (\hat{y}) : Água quente - COL (x)	0,25 ; 0,32	0,79 ; 0,91

M1= Mehlich-1, NH₄Cl = cloreto de amônio 1,0 mol L⁻¹, KCl= cloreto de potássio 1,0 mol L⁻¹, CaCl₂= cloreto de cálcio 0,02 mol L⁻¹, COL= espectrometria de absorção molecular UV/Vis, FAAS = espectrometria de absorção atômica por chama, ICP – espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

Para o Cu, na média, o teor de Cu-M1-FAAS (4,0 mg dm⁻³) não foi significativamente diferente (F=0,907; p>0,05) do Cu-M1-ICP (4,5 mg dm⁻³) (Tabela 6). As relações entre os teores de Cu determinados pelas diferentes técnicas foram altamente correlacionadas, com um coeficiente de correlação de 0,97 entre FAAS e ICP (Figura 9a). Percentualmente, o teor de Cu determinado por ICP foi, em média, 13 % maior que o determinado por FAAS (Tabela 6). Semelhante ao Cu, o teor de Zn-M1-FAAS (4,0 mg dm⁻³) não foi significativamente diferente (F=0,907; p>0,05) do Zn-M1-ICP (4,6 mg dm⁻³) (Tabela 6). Percentualmente, o Zn determinado por ICP foi, na média, 15 % maior do que o Zn determinado por FAAS. As relações entre os teores de Zn determinados pelas diferentes técnicas foram fortemente correlacionadas, com um coeficiente de correlação de 0,98 entre FAAS e ICP (Figura 9b). Resultados similares foram encontrados por Milagres et al. (2007) para determinação de Cu e Zn em extratos de M1 por ICP e FAAS. Os pesquisadores obtiveram coeficientes de correlação de 0,96 e de 1,00 para os teores de Cu e Zn, respectivamente. Para a determinação de Cu e de Zn, a técnica de ICP, em relação à FAAS não apresentou erros aleatórios ($\beta_0=0$), mas houve erros sistemáticos ($\beta_1\neq 1$) para os dois elementos (Tabela 7). Isso pode ser atribuído

ao fato da técnica de ICP possuir um limite de detecção mais baixo e uma faixa linear de calibração maior do que a FAAS (Nölte, 2003; Milagres et al., 2007).

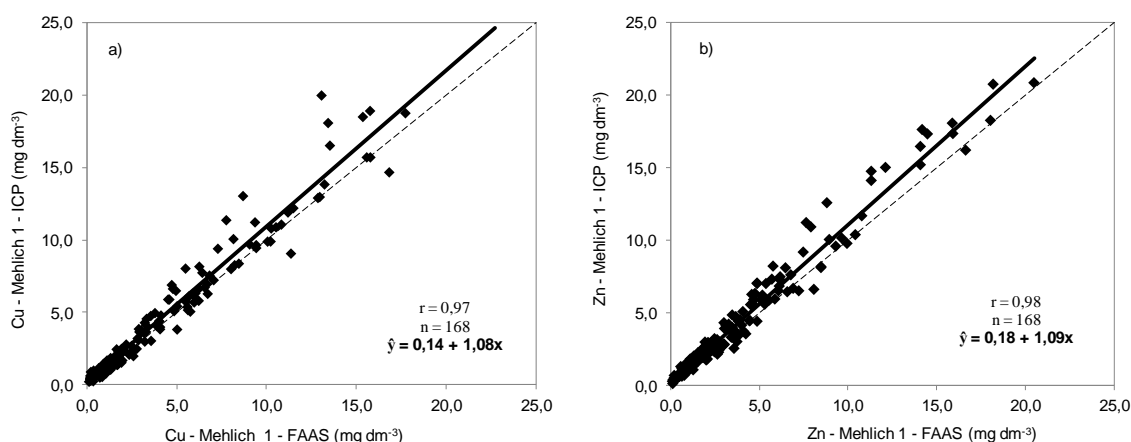


Figura 9. Relação entre os teores de cobre (a) e zinco (b) determinados por ICP e por absorção atômica (FAAS). A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Para o Mn, na média, houve diferença significativa ($F=105,45$; $p<0,05$) entre os teores de Mn-KCl-FAAS (46 mg dm^{-3}), Mn-M1-ICP (105 mg dm^{-3}) e Mn-NH₄Cl-ICP (44 mg dm^{-3}) (Tabela 6). As relações entre os teores de Mn-KCl-FAAS e Mn-NH₄Cl-ICP foram fortemente correlacionadas, com um coeficiente de correlação de 0,94 (Figura 10a). O Mn extraído por NH₄Cl e determinado por ICP, em relação ao extraído por KCl e determinado por FAAS não apresentou erros aleatórios ($\beta_0=0$), mas apresentou erros sistemáticos ($\beta_1 \neq 1$) (Tabela 7).

As relações entre os teores de Mn-KCl-FAAS e Mn-M1-ICP foram moderadamente correlacionadas, com um coeficiente de correlação de 0,63 (Figura 10b). O Mn extraído por M1 e determinado por ICP, em relação ao extraído por KCl e determinado por FAAS apresentou erros aleatórios ($\beta_0 \neq 0$) e sistemáticos ($\beta_1 \neq 1$) (Tabela 7). Isso pode ser atribuído ao fato de os solos da região sul do Brasil, apresentarem altos teores de óxidos de manganês, os quais, quando em contato com a solução de M1, com valor de pH~1,0, são solubilizados e determinados como Mn disponível. Desta forma, em solos menos intemperizados com presença de óxidos de manganês, a solução de M1 superestima os teores de Mn.

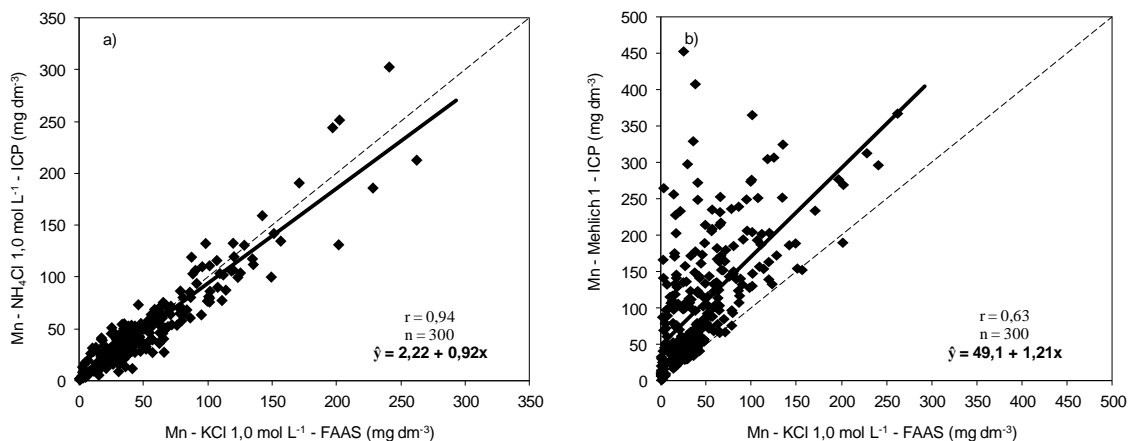


Figura 10. Relação entre os teores de manganês determinado por ICP e por absorção atômica (FAAS). (a) em extratos de cloreto de potássio (KCl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de amônio (NH_4Cl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) em extratos de cloreto de potássio (KCl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e Mehlich-1. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

O teor de B determinado por COL foi significativamente diferente ($F=55,80$; $p<0,05$) do determinado por ICP (Tabela 6). Os teores de B determinado por COL variaram de $0,25$ a $2,40 \text{ mg dm}^{-3}$ e, por ICP, de $0,08$ a $2,50 \text{ mg dm}^{-3}$. O teor mínimo de B determinado por ICP foi, aproximadamente, 3 vezes menor do que o teor determinado por COL. Isso se deve, provavelmente, a diferente forma de determinação do B pelas técnicas. Enquanto que na COL a determinação do B é realizada de forma indireta pela formação de complexo B-curcumina, na técnica de ICP a determinação do B é direta, o que minimiza erros. Os métodos colorimétricos, em geral, sofrem várias interferências, como o pH da amostra na faixa de $6,4$ a $7,0$ (Carrero et al., 1993), cor da amostra (Webb et al., 2002), pela formação de complexos com resíduos de nitrato do ácido HNO_3 usado em análises de tecido de plantas (Gestring e Soltanpour, 1981) e a presença de Fe, Al, Cu, Zn e Mo (Arruda e Zagatto, 1987). Essas interferências e a falta de sensibilidade limitam a aplicação desses métodos para as amostras com baixa concentração de B e matrizes complexas.

Na média, o teor de B determinado por ICP foi 25 % menor do que o determinado por COL (Tabela 6). A relação entre os teores de B determinado por COL e por ICP teve alto grau de associação ($r= 0,91$) (Figura 11a). Os teores de B extraído por água quente e determinado por COL, em relação ao extraído por CaCl_2 e determinado por ICP apresentaram erros aleatórios ($\beta_0 \neq 0$)

e sistemático ($\beta_1 \neq 1$) (Tabela 7), indicando que as técnicas determinaram diferentes teores de B. Observando-se a figura 11a, nota-se que, para os teores de B no solo de 0,0 até 1,0 mg dm^{-3} a técnica COL tende a superestimar os valores em relação a técnica de ICP, e para teores de B no solo acima de 1,5 mg dm^{-3} há uma tendência de subestimar os teores. Foi, portanto, estabelecida a relação entre os teores B-ICP menor do que 1,0 mg dm^{-3} e os determinados por COL (Figura 11b). A relação entre o teor de B determinado por ICP e por COL teve alto grau de associação ($r = 0,85$) (Figura 11b), e os teores médios de B determinado pelas duas técnicas diferiram estatisticamente ($F = 149,48$; $p < 0,05$) (Tabela 6). Como observado na Figura 11b, os teores de B determinado por COL são superestimados em relação aos teores determinados por ICP. Isso pode ser atribuído à presença de argila nos extratos, o que causou coloração e interferiu nas determinações colorimétricas. Em estudo realizado por Webb et al. (2002), houve interferência na determinação do B com azometina-H em razão da coloração dos extratos causada pela presença de argila. Nesse estudo, a concentração de B determinado com azometina-H foi cerca de 10 % superior àquela obtida com ICP OES.

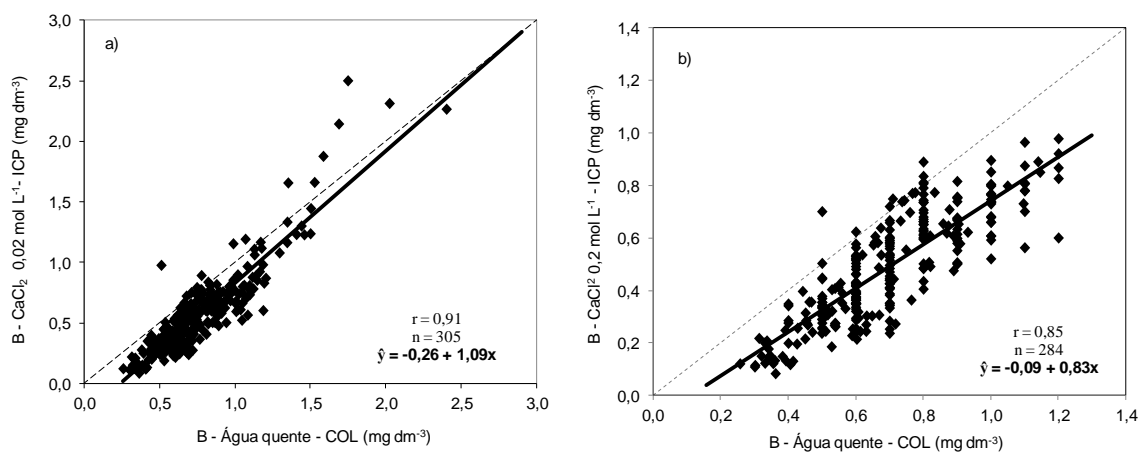


Figura 11. Relação entre os teores de boro determinado por ICP e por colorimetria (COL). (a) em todos os solos e (b) em solos com teor de B-ICP menor de 1,0 mg dm^{-3} . A linha pontilhada indica a relação 1:1.

3.3.3 Equações de conversão dos elementos determinados por ICP OES para métodos de referência

Para possibilitar a utilização dos resultados obtidos neste estudo por laboratórios de análises de solo, para a interpretação dos resultados e a recomendação de adubação forma ajustadas equações de conversão dos resultados obtidos por ICP para técnicas de referência (Tabela 8). Fatores de conversão são desejáveis devido à sua praticidade e facilidade de uso (Gartley et al., 2002; Bortolon et al., 2011a). Os fatores de conversão foram definidos como a interceptação passando pela origem, assegurando que os métodos extraíram nutrientes de compartimentos similares no solo.

Tabela 8. Equações de conversão, coeficiente de determinação (R^2) e intervalos para os teores mínimo e máximo determinados por ICP OES

Elemento	Equação	R^2	Intervalos
K	M1-EA = 1,0 M1-FAAS	0,96	11 – 637 mg dm ⁻³
	M1-EA = 0,88 M1-ICP	0,98	14 – 765 mg dm ⁻³
	M1-EA = 0,87 NH ₄ Cl - ICP	0,94	13 – 888 mg dm ⁻³
Ca	KCl-FAAS = 0,99 NH ₄ Cl-ICP	0,99	0,20 – 27,6 cmol _c dm ⁻³
	KCl-FAAS = 0,86 M1-ICP	0,91	0,15 – 37,1 cmol _c dm ⁻³
	NH ₄ Cl-ICP = 0,87 M1-ICP	0,94	0,15 – 37,1 cmol _c dm ⁻³
Mg	KCl-FAAS = 0,94 NH ₄ Cl-ICP	0,98	0,10 – 16,9 cmol _c dm ⁻³
	KCl-FAAS = 0,88 M1-ICP	0,91	0,10 – 20,3 cmol _c dm ⁻³
	NH ₄ Cl-ICP = 0,95 M1-ICP	0,94	0,10 – 20,3 cmol _c dm ⁻³
Al	KCl-Tit = 1,09 NH ₄ Cl – ICP/394.401 nm	0,98	0,0 – 5,60 cmol _c dm ⁻³
	KCl-Tit = 1,08 NH ₄ Cl – ICP/396.153 nm	0,98	0,0 – 5,86 cmol _c dm ⁻³
S	Fosfato-COL = 0,81 Fosfato-ICP	0,92	2,7 – 43,8 mg dm ⁻³
Cu	M1-FAAS = 0,89 M1-ICP	0,98	0,2 – 20,0 mg dm ⁻³
Zn	M1-FAAS = 0,88 M1-ICP	0,98	0,1 – 20,8 mg dm ⁻³
Mn	KCl-FAAS = 1,0 NH ₄ Cl-ICP	0,95	1,0 – 302 mg dm ⁻³
B	Água quente-COL = 1,3 CaCl ₂ -ICP	0,96	0,08 – 1,0 mg dm ⁻³

M1 = solução de Mehlich-1; KCl = cloreto de potássio 1,0 mol L⁻¹; NH₄Cl = cloreto de amônio 1,0 mol L⁻¹; fosfato = fosfato de cálcio (500 mg de P); CaCl₂ = cloreto de cálcio 0,02 mol L⁻¹; EA = espectrometria de emissão atômica por chama; FAAS = espectrometria de absorção atômica por chama; ICP= espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado; COL = espectrometria de absorção molecular UV/Vis.

3.3.4 Tabelas para interpretação dos resultados de K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn e Mn determinados por ICP

De acordo com as equações apresentadas na Tabela 8, as faixas de interpretação para os teores de K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn e Mn determinados por ICP, com arredondamento, seriam as apresentadas nas Tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9. Interpretação do teor de potássio no solo determinados por ICP, conforme a CTC do solo para culturas do grupo 2 do Manual de Calagem e Adubação do RS/SC (2016)

Classe de disponibilidade	CTC _{pH 7,0} do solo (cmol _c dm ⁻³)			
	≤7,5	7,6 a 15,0	15,1 a 30,0	>30,0
	-----K, mg dm ⁻³ -----			
Muito baixo	≤23	≤34	≤46	≤51
Baixo	24 – 46	35 – 68	47 – 91	52 – 102
Médio	47 – 68	69 – 102	92 – 136	103 – 153
Alto	69 – 136	103 – 205	137 – 273	154 – 307
Muito alto	>136	>205	>273	>307

Tabela 10. Interpretação dos teores de cálcio e magnésio trocáveis e do enxofre extraível do solo e determinados por ICP

Classe de disponibilidade	Cálcio	Magnésio	Enxofre
	-----cmol _c dm ⁻³ -----		-----mg dm ⁻³ -----
Baixo	<2,8	<0,5	<0,25
Médio	2,8 – 5,6	0,5 – 1,1	0,25 – 0,8
Alto	>5,6	>1,1	>0,8

Tabela 11. Interpretação dos teores de micronutrientes no solo determinados por ICP

Classe de disponibilidade	Cobre	Zinco	Boro ⁽¹⁾	Manganês
	-----mg dm ⁻³ -----			
Baixo	<0,2	<0,6	<0,08	<0,2
Médio	0,2 – 0,45	0,6 – 1,1	0,15 – 0,25	0,2 – 0,5
Alto	>0,45	>1,1	>0,25	>0,5

⁽¹⁾Para a cultura da videira o teor adequando de B no solo varia de 0,5 a 0,8 mg dm⁻³.

3.4 Conclusões

1. Foram encontradas relações lineares significativas para os teores dos K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn, Mn e B determinados por ICP e técnicas de referência numa ampla gama de solos;
2. A técnica de ICP OES pode ser utilizada para determinação de K, Ca, Mg, Al, Cu, Zn, Mn S e B em solos dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, e a interpretação dos teores dos elementos determinados pela técnica pode ser feita com as tabelas estabelecidas pelas técnicas de referência;
3. A técnica de ICP apresentou melhor desempenho em termos operacionais para determinação de todos os elementos avaliados e maior sensibilidade e maior faixa linear de concentração;
4. Embora a titulação ácido-base seja muito utilizada nos laboratórios de análise de solo para determinar o Al trocável, a técnica por ICP apresentou maior sensibilidade para menor concentração nos extratos;
5. A determinação dos teores de K, Ca e Mg nos extratos de Mehlich-1 e de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ por ICP é vantajosa para os laboratórios devido à possibilidade de comparação dos resultados;
6. A solução de Mehlich-1 não foi adequada para a extração de manganês nos solos utilizados neste estudo, superestimando os valores em relação aos extratores de referência;
7. A interpretação dos resultados do B com base nos valores obtidos pelo método curcumina-COL pode ocasionar erros devido a este não ser hábil em discriminar teores entre a estreita faixa de deficiência e suficiência para este elemento.
8. A técnica de ICP OES apresentou maior faixa linear de concentração para determinação do teor de enxofre nos extratos do que a COL.

4. CAPÍTULO III – Estudo 2: Uso de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado para determinação de macro e micronutrientes disponíveis no solo extraídos por Mehlich-3

4.1 Introdução

No Brasil, os métodos para avaliação da fertilidade do solo e presença de elementos tóxicos (P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Al e Mn), utilizados pelos laboratórios, podem ser genericamente, divididos em dois grupos: um, fundamentado no uso do extrator duplo ácido Mehlich-1 (M1) e da solução de cloreto de potássio ($KCl\ 1,0\ mol\ L^{-1}$), e outro, no uso da resina de troca iônica e do ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) (Cantarutti et al., 2007). O ideal para os laboratórios seria uma solução capaz de extrair todos os elementos químicos avaliados na análise de solo (Bortolon et al., 2011a), incluindo nos citados acima enxofre e boro. Entretanto, isso não é tarefa simples, pois os valores obtidos devem ter alta correlação com os obtidos pelos vários métodos utilizados para elaboração das tabelas de interpretação e recomendações (Raij, 1994).

Com a introdução da técnica de ICP OES em laboratórios de análises de solo nos Estados Unidos na década de 1990 (Munter, 1990), com capacidade de determinação multielementar simultânea no mesmo extrato, alta sensibilidade e ampla faixa linear de concentração (Pritchard e Lee, 1984), extratores multielementares ganharam ainda mais ênfase. Entre esses, para o uso em laboratório de rotina de solos, a solução de Mehlich-3 tem se destacado. Essa solução foi desenvolvida em substituição à utilizada no

método de Mehlich-2, muito corrosiva, e para incluir o Cu entre os nutrientes extraíveis (Mehlich, 1984). Sua capacidade de extração multielementar se deve à combinação de reagentes como ácidos (CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$), sais de amônio (NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$) e o agente quelante etilenodiaminotetracético (EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$).

Os estudos desenvolvidos para avaliar a possibilidade de uso do método Mehlich-3 para extração multielementar e determinação simultânea com a técnica de ICP, geralmente, se restringem apenas a elementos específicos ou grupos de elementos (Kraske et al., 1989; Alva, 1992; Taber, 2004; Ziadi et al., 2009; Bortolon et al., 2011b; Cihacek et al., 2015). Isso limita a principal vantagem da técnica por ICP, que é a capacidade de determinação simultânea de vários elementos num mesmo extrato.

Os laboratórios de análises do solo dos estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina utilizam o método de Mehlich-1 para avaliar o P e K disponíveis e o Cu e Zn extraíveis. Os cátions trocáveis Ca, Mg, Al e Mn são extraídos com cloreto de potássio (KCl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O S disponível é extraído por fosfato de cálcio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e o B disponível por água quente sob refluxo (Tedesco et al., 1995). Embora esses métodos de extração sejam utilizados pelos laboratórios com eficácia por décadas, essa variedade de métodos para analisar grupos específicos de elementos reduz a eficiência e aumenta o custo com reagentes e mão de obra (Bortolon e Gianello, 2008, 2010b; Iatrou et al., 2015).

Resultados de pesquisas indicam que o método de M3 pode substituir os métodos considerados de referência para estimar a disponibilidade dos elementos determinados em análises químicas de solo para avaliação da fertilidade (Sims, 1985; Shuman et al., 1992; Alva, 1993; Gartley et al., 2002; Taber, 2004; Bortolon e Gianello, 2010b; Bortolon et al., 2011a; Ketterings et al., 2011; Cihacek et al., 2015; Iatrou et al., 2015).

Os objetivos deste estudo foram correlacionar os teores de P, K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn, Mn e B extraídos pelo método de Mehlich-3 e determinados por ICP com os de métodos de referência e estabelecer equações que possibilitem a conversão dos valores para serem utilizados nas mesmas tabelas desenvolvidas com os métodos de referência.

4.2 Material e métodos

O estudo foi conduzido nas dependências do Laboratório de Análises de Solos, do Departamento de Solos, da Faculdade de Agronomia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Foram selecionadas, aproximadamente, 1500 amostras de solos encaminhadas para análise, as quais representam diferentes áreas de produção agrícola da região Sul do Brasil e uma ampla variação nas características físicas, químicas e mineralógicas (Tabela 12).

Tabela 12. Caracterização dos valores de pH, argila e matéria orgânica das amostras usadas nesse estudo⁽¹⁾

Parâmetro	pH	Argila g kg ⁻¹	Matéria Orgânica g kg ⁻¹
Mínimo	2,9	60	1
Máximo	8,7	790	140
Média	5,3	306	26
Mediana	5,3	260	20

⁽¹⁾Determinação conforme metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).

4.2.1 Protocolos de extração

Os elementos P, K, Cu e Zn foram extraídos do solo com solução de Mehlich-1, conforme descrito por Tedesco et al. (1995). Foram utilizados 3,0 cm³ de solo e 30 mL de solução extratora (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹). A mistura solo-solução foi agitada por 5 min em mesa agitadora pendular com 120 oscilações por min, com posterior decantação por 16 h.

Os elementos K, Ca, Mg, Al e Mn foram extraídos do solo com solução de cloreto de amônio (NH₄Cl) 1,0 mol L⁻¹, conforme descrito por Gianello e Amorin (2014). Foram utilizados 2,5 cm³ de solo e 50 mL de solução extratora NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹. A extração foi realizada em frasco erlenmeyer de plástico com capacidade de 125 mL. A mistura solo-solução foi agitada por 30 min em mesa agitadora pendular a 120 oscilações por min, com posterior decantação por 16 h.

O S do solo foi extraído com solução de fosfato de cálcio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ com 500 mg L^{-1} de P, conforme descrito por Tedesco et al. (1995). Foram adicionados 10 cm^3 de solo e 50 mL de solução em frasco erlenmeyer de plástico com capacidade de 125 mL. A mistura solo-solução foi agitada por 30 min em mesa agitadora pendular a 120 oscilações por minuto. Após agitação as amostras foram filtradas, transferidas para tubo falcon de 15 mL e deixadas em repouso por 16 h.

O B foi extraído do solo com solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com aquecimento sob refluxo. Foram utilizados 5 cm^3 de solo e 12,5 mL de CaCl_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. A extração foi realizada em tubo de ensaio de vidro de 25 x 250 mm de tamanho aquecido a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ em bloco de aquecimento condutivo sob refluxo por 15 min. Após o resfriamento, o extrato foi filtrado e transferido para tubo tipo falcon com capacidade de volume de 15 mL e deixado em repouso por 16 h. A adição de CaCl_2 na solução de extração não altera o teor de B extraído do solo e fornece um extrato límpido e incolor adequado para análise em ICP OES (Keren, 1996).

A solução de Mehlich-3 foi usada para a extração simultânea dos elementos P, K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn, Mn e B do solo, conforme descrito por Mehlich (1984), com adaptações feitas por Santos et al. (2014a). Foram adicionados $3,0 \text{ cm}^3$ de amostra e 30 mL de solução extratora (CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$) em frasco erlenmeyer com capacidade de volume de 50 mL. A mistura solo-solução foi agitada por 5 min em mesa agitadora pendular a 120 oscilações por min, com posterior decantação por 16 h.

4.2.2 Técnicas de determinação

Todos os elementos extraídos, tanto pelas técnicas padrão quanto por Mehlich-3, foram determinados por ICP OES. Nos extratos de Mehlich-1, foram determinados os teores de P, K, Ca, Mg, Cu e Zn. Nos extratos da solução da solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, foram determinados os teores de K, Ca, Mg, Al e Mn. Foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer, Optima™ 8300 DV, simultâneo, com configuração de vista de observação axial/radial do plasma. As condições operacionais e os comprimentos de ondas utilizados

estão descritas nas tabelas 13 e 14. Para a determinação dos teores de enxofre e boro, foi utilizado um espectrômetro sequencial Perkin Elmer, Optima 2100 DV. As condições de operação utilizadas neste equipamento estão descritas na tabela 15. Para determinação dos teores de P, K, Ca, Mg, Al, S, Cu, Zn, Mn e B nos extratos do método de Mehlich-3, foi utilizado o mesmo espectrômetro Perkin Elmer, Optima 8300 DV descrito acima com as condições operacionais e os comprimentos de onda utilizados descritos nas tabelas 16 e 17.

Tabela 13. Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinação dos teores P, K, Ca, Mg, Cu e Zn extraídos pela solução de Mehlich-1

Condição	P	K	Ca	Mg	Cu	Zn
Modo de observação	Axial	Axial	Axial	Axial	Axial	Axial
Potência de radiofrequência (W)	1400	1400	1400	1400	1400	1400
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Vazão do gás nebulização (L min ⁻¹)	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
Número de repetições	4	4	4	4	4	4
Tempo de integração (s)	5	5	5	5	5	5
Comprimentos de onda (nm)	213,618	766,487	317,933	285,213	327,396	206,200
	214,914					

Tabela 14. Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinar os teores de K, Ca, Mg, Al e Mn extraídos pela solução de NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹

Condição	K	Ca	Mg	Al	Mn
Modo de observação	Axial	Axial	Axial	Axial	Axial
Potência radiofrequência (W)	1250	1250	1250	1250	1250
Vazão gás do plasma (L min ⁻¹)	9,0	9,0	9,0	9,0	9
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Número de repetições	2	2	2	2	2
Tempo de integração (s)	4	4	4	4	4
Comprimentos de onda (nm)	766,490	317,933	285,213	396,152	257,608

Tabela 15. Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinar os teores de S extraído pela solução de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e do B extraído por CaCl_2 0,02 mol L^{-1}

Condição	S	B
Modo de observação	Axial	Axial
Potência radiofrequência (W)	1150	1100
Vazão gás do plasma (L min^{-1})	11	10
Vazão gás auxiliar (L min^{-1})	0,2	0,2
Vazão gás nebulização (L min^{-1})	0,49	0,65
Número de repetições	4	4
Tempo de integração (s)	4	5
Comprimentos de ondas (nm)	181,975	249,773

Tabela 16. Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinar os teores de P, K, Ca, Mg e Al extraídos pela solução de Mehlich-3

Condição	P	K	Ca	Mg	Al
Modo observação	Axial	Axial	Axial	Axial	Axial
Potência (W)	1400	1400	1400	1400	1400
Vazão do gás do plasma (L min^{-1})	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Vazão do gás nebulização (L min^{-1})	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
Número de repetições	4	4	4	4	4
Tempo integração (s)	5	5	5	5	5
Comprimentos de onda (nm)	213,618	766,487	317,933	285,213	396,152
	214,914				

Tabela 17. Condições de operação utilizadas no equipamento ICP OES para determinar os teores de S e dos micronutrientes Cu, Zn, Mn e B extraídos pela solução de Mehlich-3

Condição	S	Cu	Zn	Mn	B
Modo observação	Axial	Axial	Axial	Axial	Axial
Potência (W)	1100	1400	1400	1400	1100
Vazão gás do plasma (L min^{-1})	10	9,0	9,0	9,0	10
Vazão gás auxiliar (L min^{-1})	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Vazão gás nebulização (L min^{-1})	0,65	0,46	0,46	0,46	0,65
Número de repetições	4	4	4	4	4
Tempo integração (s)	5	5	5	5	5
Comprimentos de ondas (nm)	181,975	327,396	206,200	257,610	249,772

4.2.3 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo teste F, com significância maior que 95 % ($\alpha < 0,05$). Quando houve significância pela análise da variância, os dados foram submetidos ao teste de comparação de médias de Tukey, tomando por base os níveis de significância maiores que 95 % ($\alpha < 0,05$). Também foi empregado o método estatístico da regressão linear simples ($Y = \beta_0 + \beta_1 X$) para comparar os teores extraídos dos elementos a partir das diferentes soluções extratoras e técnicas de determinação, conforme sugerido por Miller e Miller (2005). As hipóteses nulas formuladas foram de que a declividade (β_1) não diferiria de “1” e que o intercepto (β_0) não diferiria de zero. Tais hipóteses foram testadas por meio do cálculo dos limites de confiança, a 95 %, para os dois coeficientes.

4.3 Resultados e discussão

O pH dos solos utilizados para esse estudo variou de 2,9 a 8,7 indicando a ampla faixa de pH dos solos predominantes no sul do Brasil. A argila do solo variou de 60 a 790 g kg⁻¹, com uma média de 306 g kg⁻¹, que é comum em solos agrícolas do estado do Rio Grande do Sul. O teor médio de matéria orgânica (Walkley-Black) dos solos foi de 26 g kg⁻¹, e variou de 1 a 140 g kg⁻¹, que são as faixas comuns de matéria orgânica encontradas nos solos agrícolas do sul do Brasil (Tabela 12). Esses dados refletem a ampla variação das características físicas, químicas e mineralógicas dos solos no sul do Brasil utilizadas nesse trabalho.

4.3.1 Fósforo

O fósforo (P) extraído do solo pela solução Mehlich-3 (M3) variou de 0,3 até 283,2 mg dm⁻³ e o extraído pela solução de Mehlich-1 (M1) de 0,3 até 330,0 mg dm⁻³. No entanto, a média obtida para o P extraído por M3 foi 24 % maior do que a obtida por M1 (Tabela 18). Esses resultados são coerentes com os citados na literatura em diversos estudos (Alva, 1992; Eckert e Watson, 1996; Gartley et al., 2002; Malarino, 2003; Bortolon e Gianello, 2008;

Schlindwein e Gianello, 2008a; Bortolon et al., 2011a; Bortolon et al., 2011b). No estudo conduzido por Bortolon et al. (2011a) com 130 solos do sul do Brasil, os valores reportados para P extraído por M3 foram 50 % maiores do que para P extraído por M1. Em estudo realizado por Schlindwein e Gianello (2009), o teor de P extraído por M3 foi, em média, 90 % maior do que o extraído por M1. Além disso, Gartley et al. (2002), destacam que a solução de M1 extraiu a metade do P em relação ao extraído pelo M3 para 300 solos que foram submetidos a um programa de proficiência de análises de solo do meio Atlântico dos EUA. A diferença entre os teores de P extraído por M3 e por M1 variou de $-109,9 \text{ mg dm}^{-3}$ a $144,7 \text{ mg dm}^{-3}$ com um valor médio de $5,3 \text{ mg dm}^{-3}$ (Tabela 18). Os resultados obtidos concordam com os encontrados por (Bortolon e Gianello, 2008) em que o teor mediano do P extraído por M3 foi 21 % maior do que o extraído por M1 em um conjunto de 360 amostras de diferentes classes de solos provenientes do RS.

Tabela 18. Resumo estatístico dos teores de P extraídos de aproximadamente 1500 solos pelas soluções de Mehlich-3 e de Mehlich-1 e determinados por ICP

Estatística	P – Mehlich-1 (mg dm^{-3})	P – Mehlich-3 (mg dm^{-3})	Diferença entre P-M3 e P-M1 ^(a) (mg dm^{-3})	Relação P-M3/P-M1 ^(b)
Média	21,8b	27,1a	5,3	1,5
Mediana	9,8	13,1	2,2	1,3
Mínimo	0,3	0,3	-109,9	0,05
Máximo	330,0	283,2	144,7	9,6

^(a)Diferença = P Mehlich-3 – P Mehlich-1 para cada par de medida; ^(b) Relação= P-M3/P-M1 para cada par de medida; Médias seguidas por letras minúsculas diferentes na linha diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A dinâmica do P no solo é complexa, encontrando-se combinado à fase sólida com diferentes energias de ligação com elementos como Fe, Al e Ca, formando compostos de baixa solubilidade (Pavinato e Rosolem, 2008; Rheinheimer et al., 2008). Assim, a maior capacidade extrativa do método de M3 em relação ao M1 pode ser devido à ação específica de suas soluções componentes sobre determinados compostos de P presentes no solo. O princípio de extração da solução de M1 baseia-se na dissolução ácida dos colóides do solo. Porém, conforme Bortolon et al. (2011b) em solos com alta capacidade de troca de cátions (CTC) e com presença de argila e de óxidos

hidratados de Al e Fe há uma redução da capacidade do M1 de extrair P devido à neutralização do efeito ácido pelo solo. Já o método de M3 além da dissolução ácida, possui em sua composição o ânion F^- o qual extrai, preferencialmente, o P ligado ao Fe e o Al e parte do P ligado ao Ca (Mehlich, 1984).

A correlação entre os teores de P extraído do solo pelas soluções de M3 e M1 quando todos os solos foram incluídos no conjunto de dados foi de $r = 0,92$ (Figura 12a). Para fins agrícolas, há um maior interesse na comparação entre os teores de P em que a resposta da adubação na produtividade pode ser esperada. Conforme o Manual de Calagem e Adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (SBCS, 2016), a quantidade de P_2O_5 recomendada para adubação em solos com teor de P na faixa de teor muito alto corresponde à exportada pelas culturas. Foi, portanto, para fins de comparação, estabelecida a relação entre os teores de P extraído pelas soluções de M3 e de M1 em solos com teores de P extraído por M1 menores do que 60 mg dm^{-3} (Figura 12b). A exclusão resultou em coeficiente de correlação ligeiramente mais baixo ($r = 0,88$). Os resultados são semelhantes aos relatados por outros pesquisadores que obtiveram correlações altamente significativas entre os teores de P extraído pelas soluções de M3 e M1 (Sims, 1989; Bortolon e Gianello, 2008; Bortolon et al., 2011b).

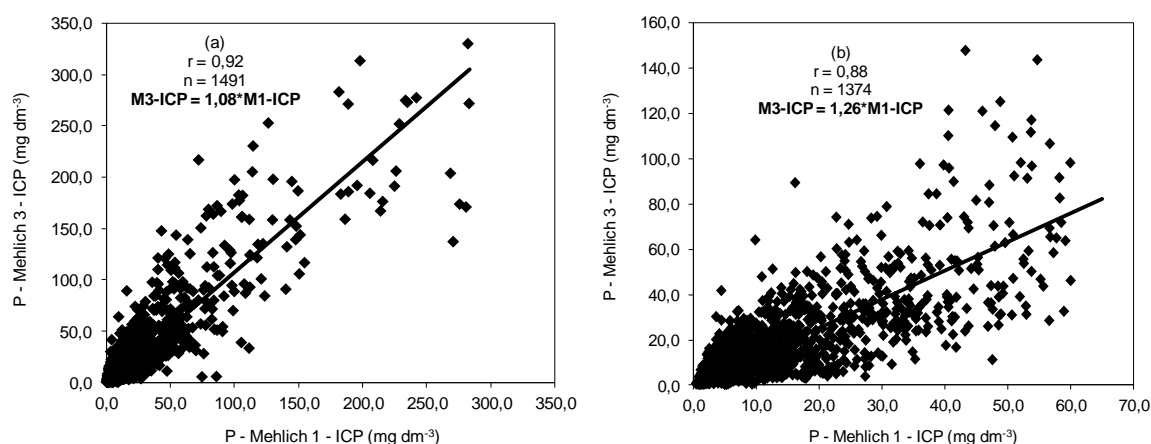


Figura 12. Correlação entre os teores de P extraído pelas soluções de Mehlich-3 e de Mehlich-1 e determinados por ICP. (a) em 1491 amostras de solos e (b) em amostras com teor de P extraído $<60 \text{ mg dm}^{-3}$.

Nos Estados do RS e de SC, a interpretação dos teores de P no solo é feita com base no teor de argila. O princípio é fundamentado no fato de, em geral, em solos muito intemperizados como os oxissolos, o teor de argila estar correlacionado com o teor de óxidos e estes alteram significativamente a capacidade extrativa da solução de M1. O enquadramento dos teores de P extraído em faixas de disponibilidade (muito baixo, baixo, médio, alto e muito alto) é feita com base em quatro classes de argila, que são: Classe 1 (teor de argila $>600 \text{ g dm}^{-3}$), Classe 2 (teores de argila entre 410 e 600 g dm^{-3}), Classe 3 (teores de argila entre 210 e 400 g dm^{-3}) e Classe 4 (teor de argila $\leq 200 \text{ g dm}^{-3}$) (SBCS, 2016). Para a solução de M3, a maioria dos trabalhos publicados não menciona o efeito do teor de argila sobre a capacidade extrativa do P no solo (Sims, 1989; Gartley, 2002; Zbíral e Nêmec, 2002; Pittman et al., 2005; Ziadi et al., 2009). Isso pode ser explicado pelo fato desses trabalhos não terem sido conduzidos no Brasil. No entanto, em estudos realizados por Bortolon e Gianello (2008) e Bortolon et al. (2011b), foram observadas variações significativas nos teores de P extraído por M3 em relação ao teor de argila do solo. Esses autores sugeriram a necessidade de equações de conversão separadas por classes de argila para o enquadramento em faixas de disponibilidade de P extraído por M3.

Na tabela 19 é apresentado o resumo estatístico para os teores de P extraído do solo pelas soluções de M3 e de M1 separados por classes de teor de argila. Para os solos com teor de argila $\leq 200 \text{ g dm}^{-3}$ (classe 4) e com teores de argila entre 210 e 400 g dm^{-3} (classe 3), em média, houve diferença significativa ($F= 94,34$; $p<0,05$ e $F=16,05$; $p<0,05$) entre os teores de P extraído pelas soluções de M3 e M1. Para solos com teores de argila entre 410 e 600 g dm^{-3} (classe 2) e $>600 \text{ g dm}^{-3}$ (classe 1), em média, não houve diferença significativa ($F= 3,65$; $p>0,05$ e $F=2,26$; $p>0,05$), entre os teores de P extraído pelas duas soluções.

Tabela 19. Resumo estatístico dos teores de P extraído pelas soluções de Mehlich-3 e de Mehlich-1 em diferentes classes de argila

Resumo estatístico	P disponível (mg dm ⁻³)	
	Mehlich-1 ICP	Mehlich-3 ICP
Argila do solo ≤ 200 g dm ⁻³ (n= 494)		
Mínimo	1,1	2,1
Máximo	58,9	125,1
Média	16,4b	27,6a
Mediana	11,4	23,0
Argila do solo 210 - 400 g dm ⁻³ (n = 518)		
Mínimo	0,7	0,4
Máximo	35,6	63,1
Média	9,4b	11,8a
Mediana	7,0	8,5
Argila do solo 410 - 600 g dm ⁻³ (n = 198)		
Mínimo	0,3	0,4
Máximo	23,7	28,5
Média	8,8a	7,9a
Mediana	7,5	6,6
Argila do solo >600 g dm ⁻³ (n = 70)		
Mínimo	0,4	0,3
Máximo	11,9	11,5
Média	5,8a	5,1a
Mediana	6,0	5,4

Médias seguidas por letras minúsculas diferentes na linha, dentro do mesmo número de amostras diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Na figura 13, são mostradas as correlações entre os teores de P extraído pelas soluções de M3 e M1 e determinado por ICP, separadas entre a classe 1 (teor de argila > 600 g dm⁻³), classe 2 (teores de argila entre 410 e 600 g dm⁻³), classe 3 (teores de argila entre 210 e 400 g dm⁻³) e classe 4 (teor de argila ≤ 200 g dm⁻³). Nos solos da classe 4 (≤ 200 g dm⁻³), os teores de P extraído por M3 foram, em média, 47 % maiores do que o extraído por M1 (Figura 13a). Para os solos da classe 3 (com teores de argila entre 210 e 400 g dm⁻³), em média, a solução de M3 extraiu 17 % mais P do que a solução de M1 (Figura 13b). Para solos da classe 2 (teores de argila entre 410 e 600 g

dm^{-3}) e nos da classe 1 ($>600 \text{ g dm}^{-3}$), em média, a solução de M3 extraiu, aproximadamente, 20 % menos P em relação a solução de M1 (Figura 13c e 13d). Isso pode ser um indicativo que também para o Mehlich-3 há uma tendência de perda de capacidade extrativa em solos com teor de argila muito alto.

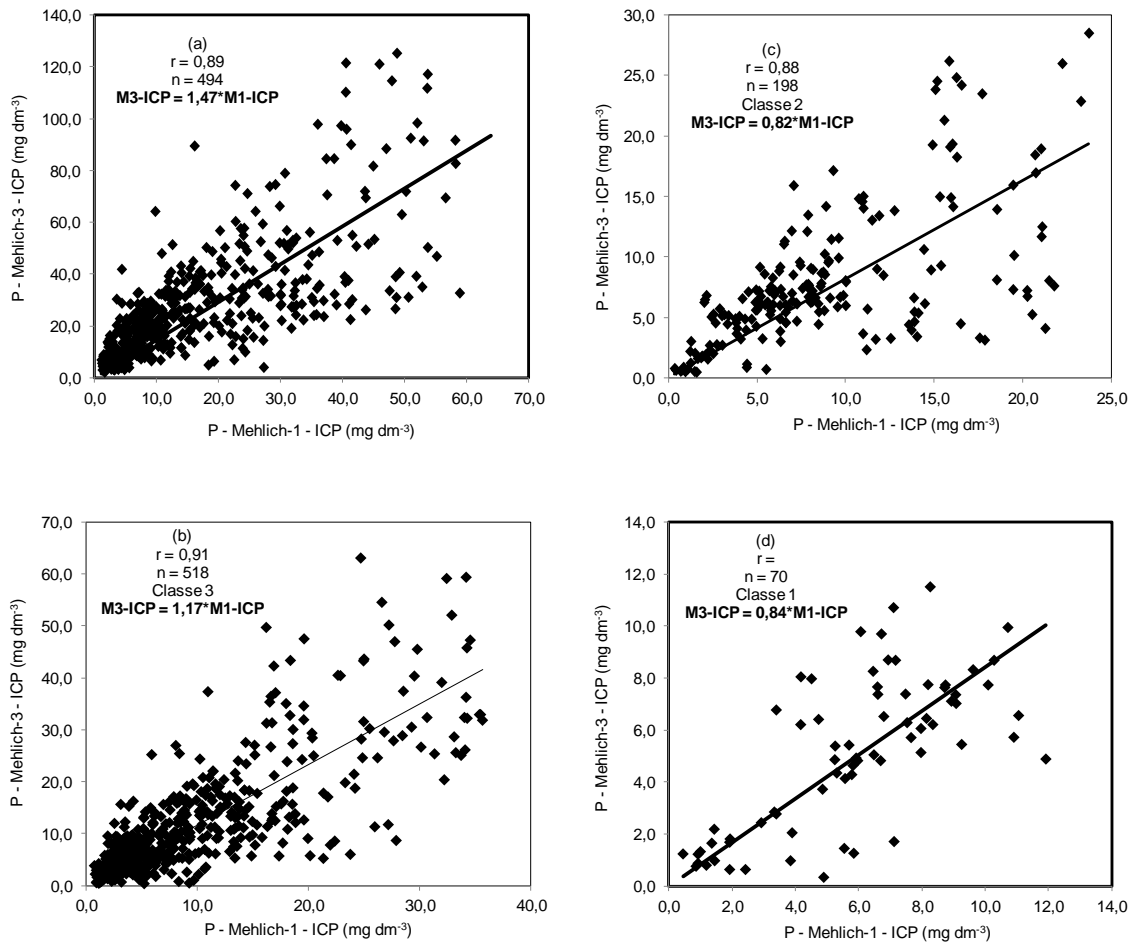


Figura 13. Correlações entre os teores de P extraído pelas soluções de Mehlich-3 e de Mehlich-1 e determinados por ICP para solos com teores de argila $\leq 200 \text{ g dm}^{-3}$ (classe 4) (a), $210 - 400 \text{ g dm}^{-3}$ (classe 3) (b), $410 - 600 \text{ g dm}^{-3}$ (classe 2) (c) e $> 600 \text{ g dm}^{-3}$ (classe 1) (d).

As correlações com alto grau de significância obtidas nesse trabalho, assim como as obtidas em trabalhos citados na literatura, devem ser interpretadas com muito cuidado. Nesse tipo de estudos, em geral, são utilizados muitos solos, o que aumenta significativamente o número de graus de liberdade utilizado no cálculo estatístico. O valor de r obtido é diretamente

proporcional ao número de graus de liberdade. Nas figuras 13c e 13d com valores de $r = 0,88$ e $0,93$, respectivamente, apresentam uma enorme dispersão de pontos. Fica evidente que não é possível a substituição de um método pelo outro com o mero uso de equações como sugerido no Manual de Calagem e Adubação dos estados do RS/SC (SBCS, 2016). Dessa forma, a utilização de uma mesma equação de conversão para todos os solos dos Estados do RS e de SC, portanto, não é viável, em virtude de variações na capacidade extrativa de P da solução M3 com o aumento do teor de argila do solo. Neste caso, é necessário o ajuste de valores de P extraído pela solução M3, para cada classe de solo, estabelecendo-se uma tabela de interpretação de valores analíticos de P extraído pela mesma. Assim, foram propostas equações para conversão dos teores de P no solo extraído pela solução de M3 para equivalente M1. As equações foram ajustadas pelo modelo linear, passando pela origem. Para o ajuste das equações foram excluídos os solos, dentro de cada classe de argila, com teores de P maiores do que o limite superior da classe “Alto”. As equações propostas para cada classe são as especificadas na tabela 24.

4.3.2 Potássio, cálcio, magnésio e alumínio

O resumo estatístico para os teores K, Ca, Mg e Al extraídos pela solução de Mehlich-3 e por extratores de referência para, aproximadamente, 1500 amostras de solo é apresentado na tabela 20.

O teor de K extraído do solo pela solução de M3 variou de 8 até 2.342 mg dm^{-3} , de 6 até 1.847 mg dm^{-3} pela solução de M1 e de 9 até 1.987 mg dm^{-3} pela solução de $\text{NH}_4\text{Cl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Em média, houve diferença significativa ($F = 25,681$; $p < 0,05$) entre os teores de K extraído pelas soluções de M3 (175 mg dm^{-3}), M1 (134 mg dm^{-3}) e NH_4Cl (136 mg dm^{-3}) (Tabela 20). No conjunto de solos estudados, a solução de M3 extraiu 31 e 29 % mais K do que a extraída pelas soluções de M1 e de $\text{NH}_4\text{Cl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 20).

Tabela 20. Resumo estatístico dos teores de K, Ca, Mg e Al extraídos do solo pela solução de Mehlich-3 e extratores de referência e determinadas por ICP OES

Método		Nº am.	Teor do elemento			Recuperação ^a
Solução	Técnica		Mínimo	Máximo	Média	
Extratora			-----Potássio (mg dm ⁻³)----			%
Mehlich-1	ICP	1524	6,0	1.847	134b	100
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP	1524	9,0	1.987	136b	101
Mehlich-3	ICP	1524	8,0	2.342	175a	131
			----Cálcio (cmol _c dm ⁻³)-----			
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP	1528	0,1	47,4	5,6b	100
Mehlich-1	ICP	1528	0,1	47,4	5,5b	98
Mehlich-3	ICP	1528	0,1	57,7	8,2a	146
			---Magnésio (cmol _c dm ⁻³)---			
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP	1528	0,05	11,9	2,3a	100
Mehlich-1	ICP	1528	0,01	11,2	2,2a	96
Mehlich-3	ICP	1528	0,05	15,0	2,2a	96
			----Alumínio (cmol _c dm ⁻³)---			
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP	1150	0,0	9,6	0,54b	100
Mehlich-3	ICP	1150	10,5	164,5	73,3a	>1000

^aRecuperação percentual em relação ao extrator de referência. Médias seguidas por letras diferentes na coluna, dentro do mesmo elemento diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹= cloreto de amônio, ICP= espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

A correlação entre os teores de K extraído pelas soluções de M3 e NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹, por M3 e M1 e por M1 e NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ foram muito fortes, com coeficientes de correlação de 0,97, 0,96 e 0,96, respectivamente (Figura 14a, 14b e 14c). Os resultados encontrados são similares com aqueles reportados por outros pesquisadores. Gianello e Amorin (2014) obtiveram coeficiente de correlação de 0,95 entre o K extraído por M1 e por NH₄OAc 1,0 mol L⁻¹. Em estudo realizado por Bortolon et al. (2011a), o coeficiente de correlação entre os teores de K extraído pela solução de M3 e de M1 foi de 0,97.

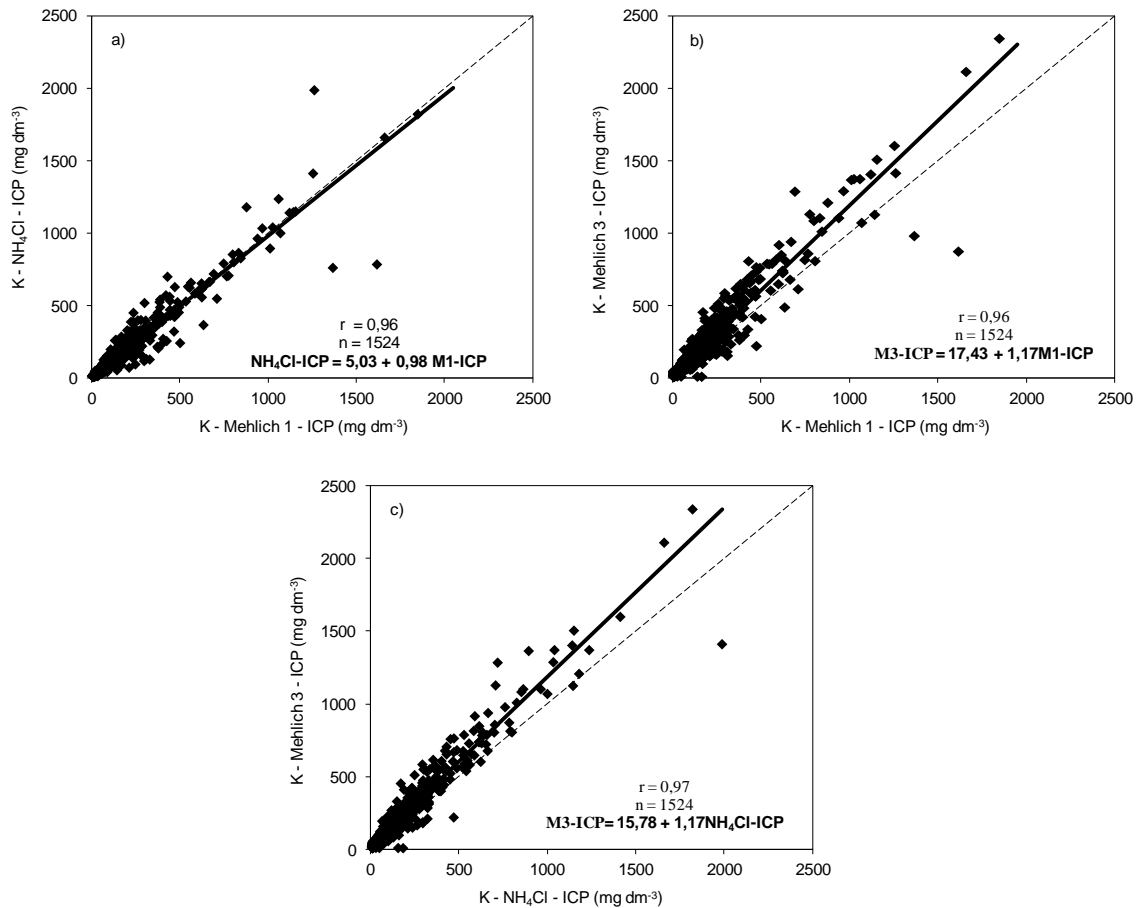


Figura 14. Relação entre os teores de potássio extraído pelas soluções de Mehlich-3, Mehlich-1 e cloreto de amônio (NH_4Cl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Apesar dos altos coeficientes de correlação obtidos, os coeficientes linear e angular da equação de regressão linear para a relação entre os teores de K extraído pelas soluções de M3 (\hat{y}) e M1 (x) e M3 (\hat{y}) e NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (x) foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente (Tabela 21), indicando que, a solução de M3 não extrai a mesma quantidade de K do solo que a extraída por M1 e por NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A maior capacidade extrativa da solução de M3 pode ser atribuída à formação de NH_4OAc e pela maior força iônica da solução de M3, a qual pode extrair o K na região interlamelar de minerais 2:1 (Bortolon et al., 2011a; Gianello e Amorin, 2014).

Tabela 21. Intervalos de confiança (IC 95 %) dos coeficientes lineares (β_0) e angulares (β_1) das curvas de regressão linear obtidas nas comparações entre os teores de P, K, Ca, Mg e Al extraídos pelas soluções de Mehlich-3 e extratores de referência

Elemento	Nº	Solução extratora	IC "a" ($p < 0,05$)	IC "b" ($p < 0,05$)
P	1491	M3 (\hat{y}) : M1 (x)	3,49 ; 5,68	1,01 ; 1,06
K	1524	M3 (\hat{y}) : M1 (x)	13,64 ; 21,21	1,15 ; 1,19
K	1524	M3 (\hat{y}) : NH ₄ Cl (x)	12,52 ; 19,00	1,16 ; 1,19
Ca	1528	M3 (\hat{y}) : NH ₄ Cl (x)	0,66 ; 1,04	1,29 ; 1,33
Ca	1528	M3 (\hat{y}) : M1 (x)	0,28 ; 0,68	1,39 ; 1,44
Mg	1528	M3 (\hat{y}) : NH ₄ Cl (x)	0,01 ; 0,10	0,94 ; 0,97
Mg	1528	M3 (\hat{y}) : M1 (x)	-0,02 ; 0,07	0,98 ; 1,01
Al	1150	M3 (\hat{y}) : NH ₄ Cl (x)	65,54 ; 69,20	9,30 ; 12,78

M1= Mehlich-1; M3 = Mehlich-3; NH₄Cl = cloreto de amônio 1,0 mol L⁻¹.

O teor de cálcio (Ca) extraído pela solução de M3 variou de 0,1 até 57,7 cmol_c dm⁻³ e de 0,1 até 47,4 cmol_c dm⁻³ quando extraído pelas soluções de M1 e de NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ (Tabela 20). Em média, houve diferença significativa ($F = 94,765$; $p < 0,05$) entre os teores de Ca extraído por M3 (8,2 cmol_c dm⁻³), M1 (5,5 cmol_c dm⁻³) e por NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ (5,6 cmol_c dm⁻³). A solução de M3 extraiu, aproximadamente, 46 % mais Ca do solo em relação ao extraído pelas soluções de M1 e NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹. Os resultados são similares aos obtidos por Alva (1993). O autor reportou diferenças maiores do que 50 % para o Ca extraído por M3 em relação ao NH₄OAc 1,0 mol L⁻¹ em amostras de solos da Flórida, USA. Entretanto, os resultados discordam dos obtidos por Bortolon et al. (2011a). Esses autores obtiveram valores similares para os teores de Ca extraído pelas soluções de M3, M1 e KCl 1,0 mol L⁻¹. Neste mesmo estudo, o teor de Ca extraído do solo por resina foi, aproximadamente, 70 % menor do que o extraído por M3. Aparentemente, os resultados indicam que a formação do fluoreto de cálcio (CaF₂) não suprimiu a capacidade extrativa do método M3 como pensado originalmente (Mehlich, 1984).

A correlação entre os teores de Ca extraído pelas soluções de M3 e NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹, M3 e M1 e por M1 e NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹ foi muito forte, com coeficientes de correlação de 0,94, 0,94 e 0,96, respectivamente (Figura 15a, 15b e 15c). Coeficientes de correlação similares têm sido reportados na literatura (Alva, 1993; Gartley et al., 2002; Bortolon et al., 2011a). Na avaliação

da aplicabilidade das soluções de M3, M1 e do método da resina para a extração simultânea de P, K, Ca e Mg, Bortolon et al. (2011a) encontraram coeficiente de correlação de 0,97 entre os teores de Ca extraído pelas soluções de M3 e M1 em 130 amostras de solo. Alva (1993) obteve coeficientes de correlação entre os teores de Ca extraído por M3 e M1 e M3 e NH_4AOc , de 0,97 e 0,93, respectivamente.

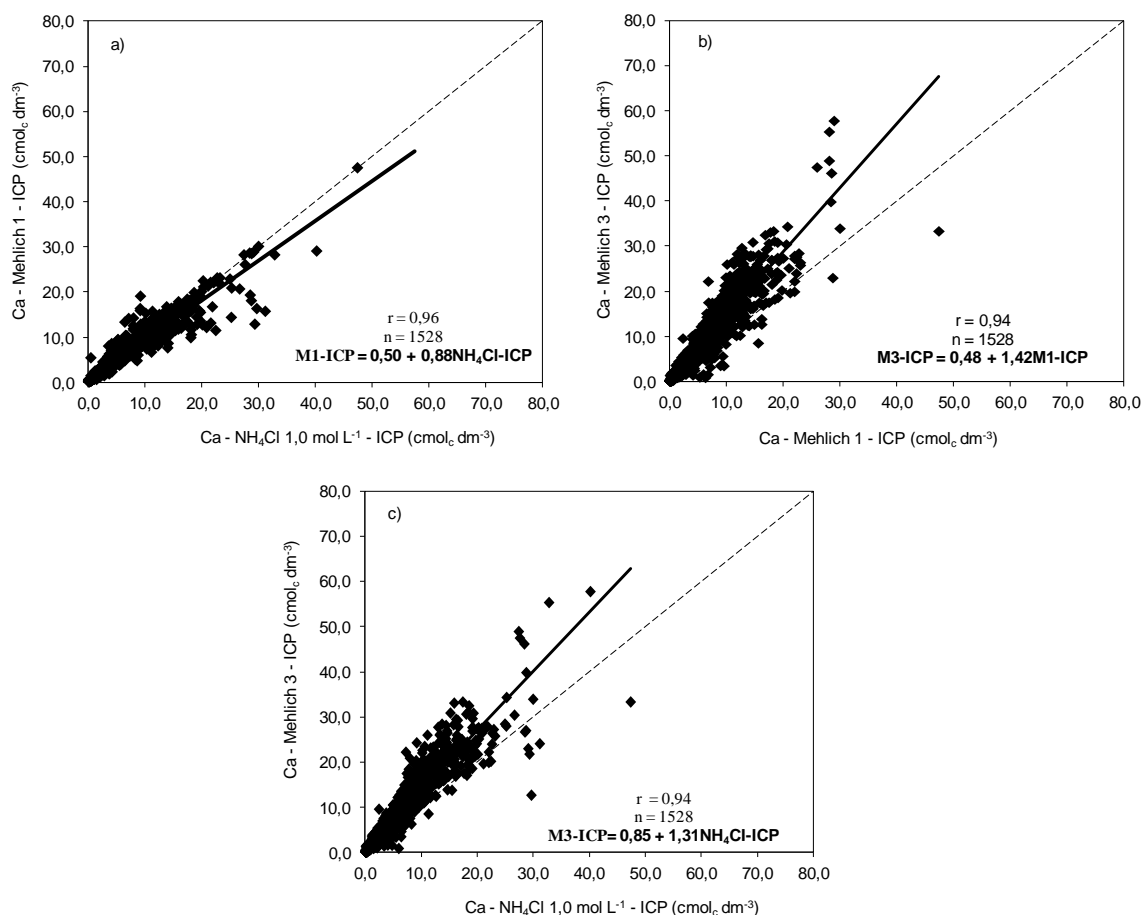


Figura 15. Relação entre os teores de cálcio extraído pelas soluções de Mehlich-3, Mehlich-1 e cloreto de amônio (NH_4Cl) 1,0 mol L^{-1} . A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Apesar dos altos coeficientes de correlação obtidos, as quantidades de Ca extraído do solo pela solução de M3 foram diferentes das obtidas por extratores de referência. Os coeficientes linear e angular da equação de regressão linear para a relação entre os teores de Ca extraído por M3 (\hat{y}) e M1 (x) e por M3 (\hat{y}) e NH_4Cl 1,0 mol L^{-1} (x) foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente, indicando a presença de erros aleatórios e sistemáticos (Tabela 21). A maior capacidade extrativa do M3 pode ser devido à formação do NH_4OAc em solução. Em estudo realizado por Gianello e Amorin (2014) em

37 solos representativos do Sul do Brasil, a solução de NH_4OAc $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ extraiu maiores teores de Ca em relação a solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

O teor de Mg extraído do solo pela solução de M3 variou de 0,05 até $15,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, de 0,01 até $11,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ pela solução de M1 e de 0,05 até $11,9 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ pela solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 20). Em média, não houve diferença significativa ($F = 0,431$; $p > 0,05$) entre o teor de Mg extraído por M3 ($2,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$), M1 ($2,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($2,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). A correlação entre os teores de Mg extraído pelas soluções de M1 e NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, M3 e NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e M3 e M1 foram muito fortes, com coeficientes de correlação de 0,97, 0,96 e 0,96, respectivamente (Figura 16a, 16b e 16c).

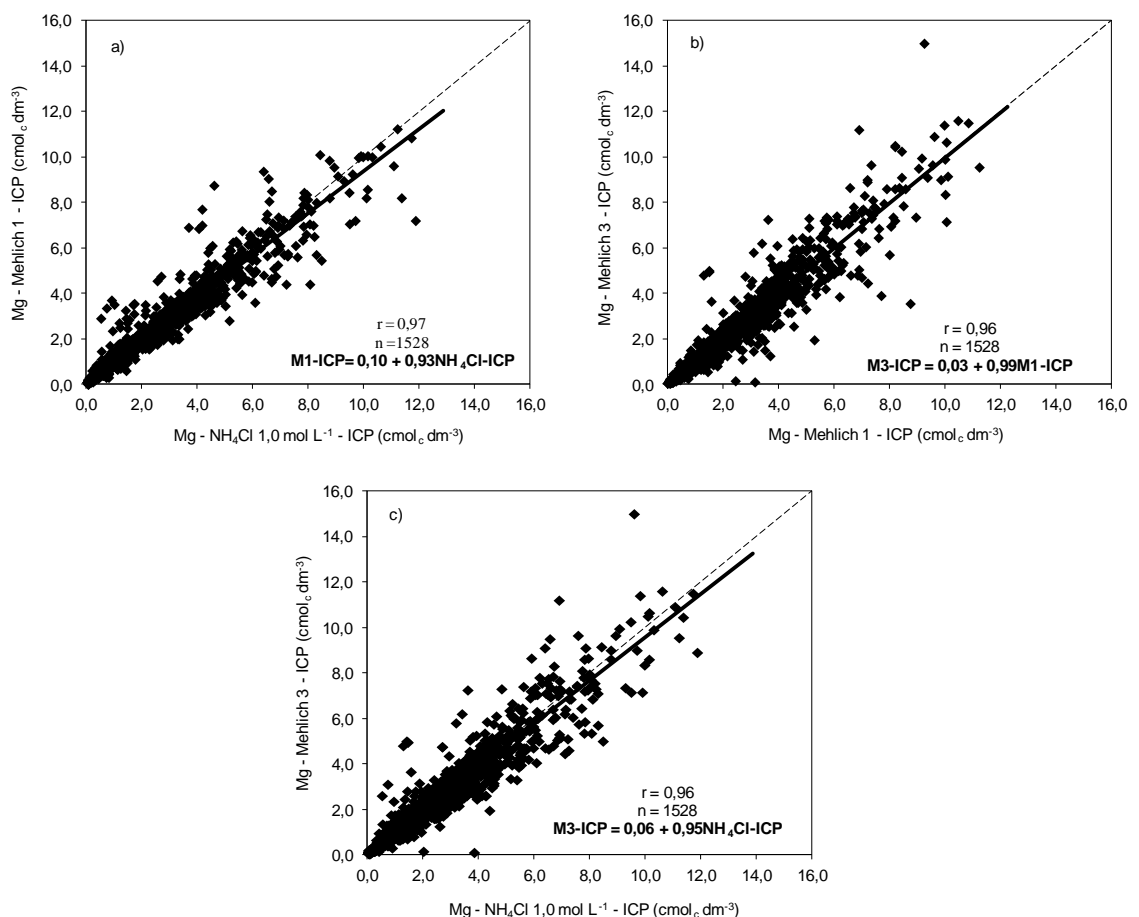


Figura 16. Relação entre os teores de magnésio extraído pelas soluções de Mehlich-3, Mehlich-1 e cloreto de amônio (NH_4Cl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Os resultados são similares àqueles reportados por outros pesquisadores na comparação de teores de Mg extraído pelas soluções de M3 e extratores de referência. Bortolon et al. (2011a) obtiveram coeficiente de correlação de 0,96 entre os teores de Mg extraído por M3 e por KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Já Sims (1989) encontrou coeficiente de correlação de 0,92 entre o Mg extraído pelas soluções de M3 e M1. Gartley et al. (2002) obteve coeficiente de correlação de 0,85 para os teores de Mg extraído pelas soluções de M3 e de M1.

Os coeficientes linear e angular da equação de regressão linear para a relação entre os teores de Mg extraído pelas soluções de M3 (\hat{y}) e NH_4Cl (x) foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente. Contudo, os coeficientes linear e angular da equação de regressão linear para a relação entre os teores de Mg extraído pelas soluções de M3 (\hat{y}) e M1 (x) não foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente (Tabela 21), indicando que as duas soluções extraíram quantidades semelhantes de Mg para os solos estudados. Os resultados indicam que a solução de M3 extraiu Mg trocável do solo em quantidades similares às extraídas por extratores de referência.

Embora, inicialmente, o método de M3 não tenha sido desenvolvido e nem recomendado para a extração do Al trocável no solo (Mehlich, 1984), e nenhuma avaliação para extração deste cátion tenha sido realizada, a solução está disponível para a maioria dos laboratórios de análises de solo, e diversos elementos podem ser analisados simultaneamente nos seus extratos por ICP (Sims, 1989; Taber, 2004; Bortolon e Gianello, 2008 e 2010b).

Neste estudo, o teor de Al extraído pela solução de M3 variou de 9,6 até 164,5 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e de 0,0 até 9,6 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ quando extraído por NH_4Cl 1,0 mol L^{-1} (Tabela 20). Em média, houve diferença muito significativa ($F= 7250,35$; $p<0,05$) entre os teores de Al extraído por M3 (73,3 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e por NH_4Cl 1,0 mol L^{-1} (0,54 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). A correlação entre os teores de Al extraído por M3 e por NH_4Cl 1,0 mol L^{-1} foi fraca, com coeficiente de correlação de 0,34 (Figura 17). Os coeficientes linear e angular da equação de regressão linear entre os teores de Al extraído por de M3 (\hat{y}) e NH_4Cl (x) foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente (Tabela 21), ficando evidente que as soluções extraem quantidades muito diferentes de Al do solo.

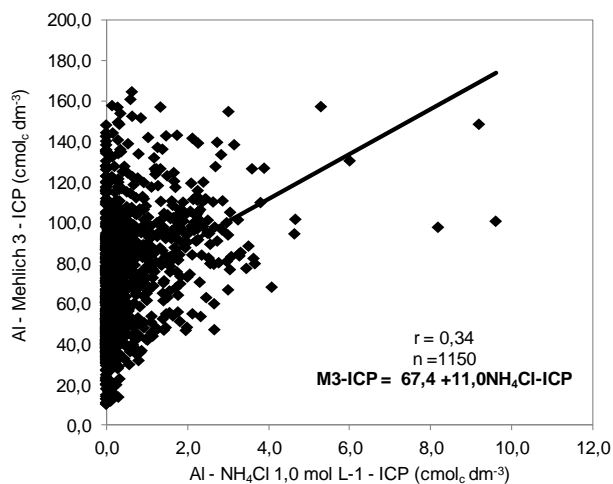


Figura 17. Relação entre os teores de Al extraído pelas soluções de Mehlich-3 e cloreto de amônio (NH_4Cl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

A maior capacidade extrativa da solução de M3 pode ser atribuída à presença do ânion fluoreto (F^-) e a sua habilidade de extrair parte do Al não cristalino do solo (Fernández et al., 1998). O pH da solução de Mehlich-3 propicia a dissolução de óxidos de alumínio que é determinado como Al trocável. Em trabalho realizado por Tran et al. (1990), relacionando a capacidade extrativa de diferentes métodos para extração P como o conteúdo de Fe e Al amorfo em solos do Canadá, os teores de Al extraído por M3 tiveram forte correlação ($r = 0,82$) com os extraídos pelo método do oxalato de amônio. Esse método é comumente usado para estimar o teor de Al não cristalino ligado tanto a compostos orgânicos quanto inorgânicos do solo. Os resultados obtidos indicam que a solução de M3 não extrai somente o Al trocável do solo, portanto é inadequada para a determinação desse elemento na forma trocável.

4.3.3 Enxofre, cobre, zinco, manganês e boro extraídos pelo método de Mehlich-3

O resumo estatístico para os teores de S, Cu, Zn, Mn e B extraídos do solo pela solução de M3 e extratores de referência são apresentados na tabela 22. Os métodos de extração proporcionaram grande variabilidade nos valores mínimo e máximo obtidos. Essa variabilidade, provavelmente, está relacionada às diferentes características químicas, físicas e mineralógicas dos

solos utilizados, os quais são provenientes de diferentes regiões fisiográficas dos Estados do RS e de SC.

O teor de S extraído pela solução de M3 variou de 5,6 até 643,5 mg dm⁻³ e pela solução de Ca(H₂PO₄)₂ variou de 1,0 até 494,3 mg dm⁻³ (Tabela 22). Houve diferença significativa (F= 148,54; p<0,05) entre os teores de S extraído por M3 (31,3 mg dm⁻³) e por Ca(H₂PO₄)₂ (15,9 mg dm⁻³) para as 1300 amostras de solo utilizadas neste estudo. Em média, o teor de S extraído pela solução de M3 foi 97 % maior do que o extraído por Ca(H₂PO₄)₂. Em estudo realizado por Cihacek et al. (2015), em média, os teores de S extraído pela solução de M3, foram 4,9 vezes maior do que os extraídos por DTPA.

Tabela 22. Resumo estatístico dos teores de S, Cu, Zn, Mn e B extraídos do solo pela solução de Mehlich-3 e por extratores de referência e determinadas por ICP OES

Solução	Método		Nº Am.	Teor de nutriente extraído			Recuperado ^a
	Técnica			Mínimo	Máximo	Média	
-----Enxofre (mg dm ⁻³)-----							%
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	ICP		1300	1,0	494,3	15,9b	100
Mehlich-3	ICP		1300	5,6	643,5	31,3a	197
solos com S <100,0 mg dm ⁻³							
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	ICP		1277	1,0	86,1	13,8b	100
Mehlich-3	ICP		1277	5,6	99,3	27,8a	207
-----Cobre todos solos(mg dm ⁻³)-----							%
Mehlich-1	ICP		1495	0,05	590,3	4,9a	100
Mehlich-3	ICP		1495	0,01	514,7	6,1a	125
solos com Cu<20,0 mg dm ⁻³							
Mehlich-1	ICP		1457	0,05	19,7	3,1b	100
Mehlich-3	ICP		1457	0,01	26,1	3,9a	126
---Zinco todos solos (mg dm ⁻³)---							%
Mehlich-1	ICP		1495	0,1	316,3	5,4a	100
Mehlich-3	ICP		1495	0,1	281,0	5,6a	104
Solos com Zn<20,0 mg dm ⁻³							
Mehlich-1	ICP		1417	0,1	19,3	3,3a	100
Mehlich-3	ICP		1417	0,1	29,5	3,5a	106
-----Boro (mg dm ⁻³)-----							%
CaCl ₂ 0,02 mol L ⁻¹	ICP		1278	0,10	2,6	0,52b	100
Mehlich-3	ICP		1278	0,12	4,0	0,96a	185
-----Manganês (mg dm ⁻³)----							%
NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹	ICP		1495	0,1	955	29b	100
Mehlich-3	ICP		1495	0,8	1.648	146a	503

^aRecuperação percentual em relação ao extrator de referência. Médias seguidas por letras diferentes na coluna, dentro do mesmo elemento diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹= cloreto de amônio, ICP= espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

A correlação entre teores de S extraído pelas soluções de M3 e de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ foi muito forte, com coeficiente de correlação de 0,93 (Figura 18a). Resultados similares para o coeficiente de correlação entre os teores de S extraído pelas soluções de M3 e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ foi obtido por Ostatek-Boczynski e Lee-Steere (2012). Os autores obtiveram um coeficiente de 0,96 para os teores de S extraído pelas duas soluções em 100 amostras de solo usadas em programa de proficiência interlaboratorial na Austrália.

Analisando a Figura 18a, nota-se que a concentração da maioria dos pontos está localizada em teores de S abaixo de 100 mg dm^{-3} , desta forma, se optou pela exclusão das amostras com teor de S extraído por M3 acima deste valor, já que há maior possibilidade de se encontrar esses teores em solos agricultáveis e os pontos excluídos representarem apenas 1,8 % das 1300 amostras de solo utilizadas. Quando excluídas as amostras com teor de S maior de 100 mg dm^{-3} , em média, houve diferença significativa ($F=798,85$; $p<0,05$) entre os teores de S extraído pelas soluções de M3 e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Em média, o teor de S extraído por M3 foi 107 % maior do que o extraído por $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Tabela 22). O coeficiente de correlação entre os teores de S extraído por M3 e por $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ foi de 0,80 (Figura 18b). Apesar do alto grau de correlação entre os métodos, é evidente, que eles extraem quantidades diferentes de S do solo.

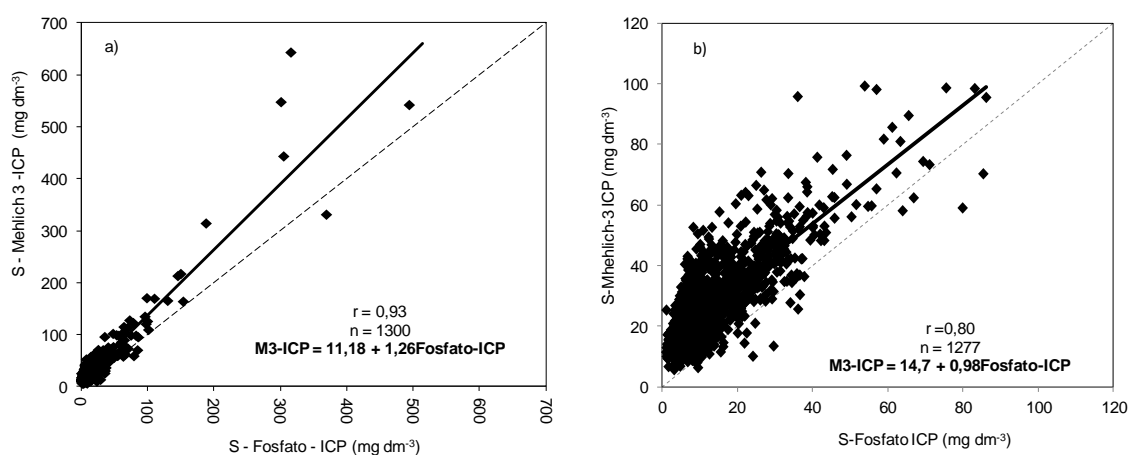


Figura 68. Relação entre os teores de enxofre extraído pelas soluções de Mehlich-3 e fosfato de cálcio [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$]. (a) todos solos; (b) solos com teor de S menor de 100 mg dm^{-3} . A linha pontilhada indica a relação 1:1

Apesar da forte correlação, os coeficientes linear e angular da equação de regressão linear para a relação entre o S extraído pelas soluções de M3 (\hat{y}) e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (x) foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente (Tabela 23), indicando, conforme Miller e Miller (2005), a presença de erros aleatórios e sistemáticos.

Tabela 23. Intervalos de confiança (IC 95 %) dos coeficientes lineares (a) e angulares (b) das curvas de regressão linear obtidas nas comparações entre os teores de S, Cu, Zn, Mn e B extraídos pela solução de Mehlich-3 e extratores de referência

Elemento	Nº amostras	Extrator/técnica	IC “a”	IC “b”
			($p < 0,05$)	($p < 0,05$)
S	1300	M3 (\hat{y}): $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (x)	10,34 ; 12,01	1,24 ; 1,29
Cu	1495	M3 (\hat{y}):M1 (x)	0,90 ; 1,55	0,96 ; 0,99
Cu	1457	M3 (\hat{y}):M1 (x)	0,38 ; 0,64	1,08 ; 1,14
Zn	1495	M3 (\hat{y}):M1 (x)	0,22 ; 0,54	0,94 ; 0,97
Zn	1417	M3 (\hat{y}):M1 (x)	0,06 ; 0,27	0,96 ; 1,01
Mn	1495	M3 (\hat{y}): NH_4Cl (x)	84,4 ; 103,9	1,64 ; 1,97
B	1278	M3 (\hat{y}): CaCl_2 (x)	0,75 ; 0,84	0,25 ; 0,40

M3 = Mehlich-3, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ = fosfato de cálcio, M1 = Mehlich-1, NH_4Cl = cloreto de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e CaCl_2 = cloreto de cálcio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

A maior capacidade extrativa da solução de M3 pode ser atribuída ao pH ácido dessa solução (pH ~ 2,3), o qual pode estar promovendo a dissolução de carbonatos que contêm S ocluso tornando-o disponível. Desse modo, os teores de S extraído do solo por M3 podem ou não representar formas de S- SO_4 disponível as plantas (Ostatek-Boczynski e Lee-Steere, 2012; Cihacek et al., 2015).

O teor de Cu extraído do solo pela solução de M3 variou de 0,1 até $514,7 \text{ mg dm}^{-3}$ e de 0,1 a $590,3 \text{ mg dm}^{-3}$ por M1 (Tabela 22). Em média, não houve diferença significativa ($F = 2,17$; $p > 0,05$) entre os teores de Cu extraído por M3 ($6,1 \text{ mg dm}^{-3}$) e o por M1 ($4,9 \text{ mg dm}^{-3}$) para todos os solos utilizados neste estudo. A relação entre os teores de Cu extraído por M3 e M1 foi fortemente correlacionada, com coeficiente de correlação de 0,96 (Figura 16a). Embora o coeficiente de correlação tenha sido próximo a “1”, os coeficientes linear e angular da equação de regressão foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente (Tabela 23), indicando a presença de erros aleatórios e sistemáticos.

Analisando a Figura 19a, nota-se que a concentração da maioria dos pontos encontra-se em teores de Cu abaixo de 20 mg dm^{-3} . Assim, optou-se pela exclusão das amostras com teor de Cu acima deste valor, já que há maior probabilidade de se encontrar esses teores em solos agricultáveis, e os pontos excluídos representarem apenas 2,5 % das 1495 amostras de solo utilizadas. Quando excluídas estas amostras, houve diferença significativa ($F=30,73$; $p<0,05$) entre os teores de Cu extraído por M3 ($3,9 \text{ mg dm}^{-3}$) e por M1 ($3,1 \text{ mg dm}^{-3}$). Em média, a solução de M3 extraiu 26 % mais Cu do que a solução de M1. O coeficiente de correlação entre os teores de Cu extraído por M3 e M1 foi de 0,90 (Figura 19b). Os coeficientes linear e angular da equação de regressão foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente (Tabela 23), indicando a presença de erros aleatórios e sistemáticos.

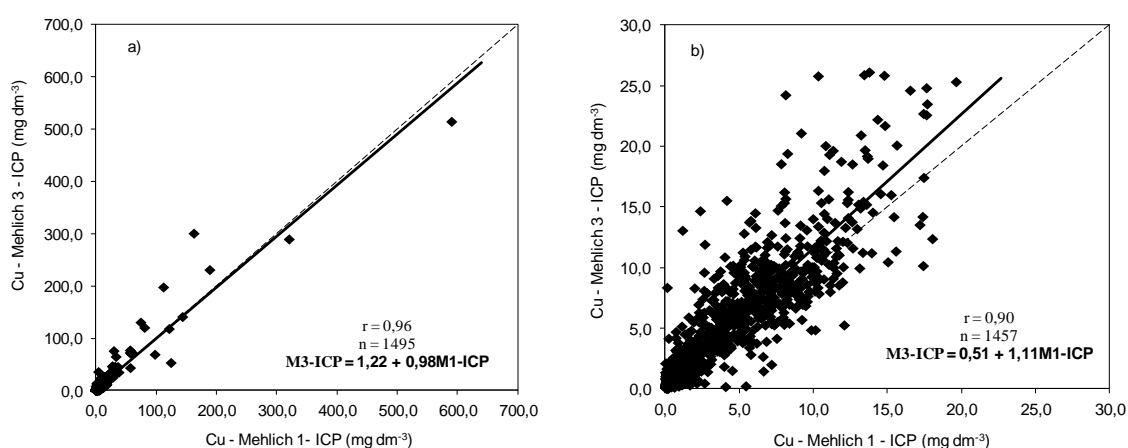


Figura 19. Relação entre os teores de cobre extraídos pelas soluções de Mehlich-3 e Mehlich-1. (a) em todos os solos; (b) em solos com teores de Cu menor do que $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

Nossos resultados são similares aos obtidos por outros pesquisadores (Sims, 1989; Bortolon e Gianello, 2010b; Schoninger et al., 2012). Segundo Schoninger et al. (2012), a solução de M3 extrai mais Cu devido à formação de complexos estáveis (quelatos) entre o Cu e o EDTA presente na composição da solução. Mas esses autores destacam que a maior capacidade de extração do Cu pela solução de M3 poderá facilitar a determinação deste nutriente em solos com teores extremamente baixos, indicando a possibilidade de substituição da solução de M1 pelo M3 com ajustes nas faixas de interpretação.

O teor de Zn extraído pela solução de M3 variou de 0,1 até 280,1 mg dm⁻³ e de 0,1 até 316,3 mg dm⁻³ com M1 (Tabela 22). Em média, não houve diferença significativa ($F = 0,79$; $p > 0,05$) entre os teores de Zn extraído por M3 (5,6 mg dm⁻³) e o por M1 (5,4 mg dm⁻³). Houve alta correlação ($r = 0,97$) entre os teores de Zn extraído por M3 e por M1 (Figura 20a). Os coeficientes linear e angular da equação de regressão ajustada foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente (Tabela 23), indicando a presença de erros aleatórios e sistemáticos. Coeficientes de correlação semelhantes foram reportados por outros autores. Sims (1989) obteve coeficiente de correlação de 0,97 entre os teores de Zn extraído por M3 e M1 em 17 solos dos EUA. Em estudo realizado por Schoninger et al. (2012) em solos com alto teor de matéria orgânica, o coeficiente de correlação obtido foi de 0,97 entre os teores de Zn extraído por M3 e HCl 1,0 mol L⁻¹. Bortolon e Gianello, (2010b), comparando as soluções de M3 e de M1 com o extrator de referência HCl 1,0 mol L⁻¹, obtiveram coeficientes de correlação de 0,79 e 0,88, respectivamente.

Semelhante ao Cu, para maioria das amostras, o teor de Zn extraído pela solução de M1 foi menor do que 20 mg dm⁻³ (Figura 20a). Assim, optou-se pela exclusão das amostras com teor de Zn acima deste valor. As amostras excluídas representaram 5,5 % do total dos solos usados no estudo. Quando avaliado em amostras de solo com teor de Zn menor do que 20,0 mg dm⁻³, a média não diferiu significativamente ($F = 0,60$; $p > 0,05$) para o Zn extraído por M3 (3,9 mg dm⁻³) e por M1 (3,1 mg dm⁻³) (Tabela 22). Houve alta correlação ($r = 0,93$) entre os teores de Zn extraído por M3 e por M1 (Figura 20b).

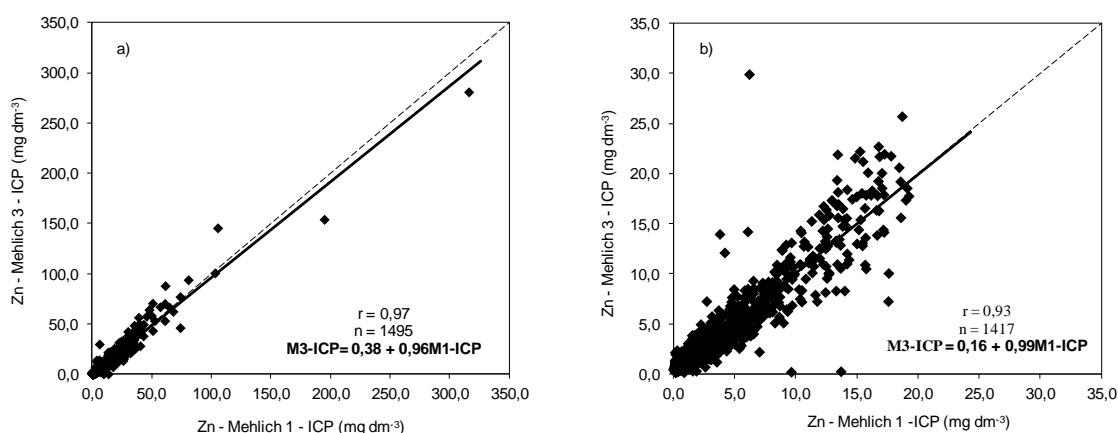


Figura 20. Relação entre os teores de zinco extraídos pelas soluções de Mehlich-3 e Mehlich-1 e determinados por ICP OES. (a) em todos os solos; (b) em solos com teores de Zn menor do que 20,0 mg dm⁻³. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

O coeficiente linear foi diferente de “0”, indicando erro aleatório e o coeficiente angular não diferiu de “1”, não havendo erro sistemático entre os teores de Zn extraído pelas soluções (Tabela 23). Os resultados indicam que as quantidades de Zn extraído do solo pelas soluções de M3 e M1 são similares, principalmente, na faixa de teores de Zn encontrados em solos agricultáveis. Isso indica que a solução de M3 pode ser utilizada para avaliar o Zn disponível no solo.

O teor de B extraído pela solução de M3 variou de 0,12 até 4,0 mg dm⁻³ e quando extraído por CaCl₂ 0,02 mol L⁻¹ variou de 0,1 até 2,6 mg dm⁻³ (Tabela 22). Em média, houve diferença significativa (F= 913,46; p<0,05) entre os teores de B extraído por M3 (0,96 mg dm⁻³) e por CaCl₂ 0,02 mol L⁻¹ (0,54 mg dm⁻³). A solução de M3 extraiu 85 % mais B do solo do que o extraído por CaCl₂ 0,02 mol L⁻¹. Em estudo feito por (Mylavarapu et al., 2002), em média, o teor de B extraído por M3 foi 109 % maior do que o teor extraído por M1 para 519 amostras de solo da Flórida-USA. A diferença nos teores de B extraído por M3 pode estar relacionada a interferências causadas pela presença do Fe nos extratos. Conforme Turner et al. (2016), a determinação do B em extratos de M3 por ICP, usando o comprimento de onda mais sensível (249,772 nm), tende a superestimar o teor de B extraível devido à interferência de Fe presente nos extratos o que em extratos de CaCl₂ não ocorre devido à concentração de Fe ser muito baixa para causar uma alteração detectável pelo ICP no sinal B.

A correlação entre a entre os teores de B extraído por M3 e por CaCl₂ 0,02 mol L⁻¹ foi fraca, com coeficiente de correlação de 0,23 (Figura 21). Os coeficientes linear e angular da equação de regressão linear para a relação entre o B extraído pelos métodos de M3 (\hat{y}) e CaCl₂ (x) foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente (Tabela 23), indicando que as soluções extraíram teores diferentes de B do solo. Os resultados obtidos neste estudo discordam dos obtidos por outros autores (Shuman et al., 1992; Mylavarapu et al., 2002; Redd et al., 2008; Zbiral e Nemeč, 2009; Hopkins et al., 2010; Moreira et al., 2011). Shuman et al. (1992) obtiveram coeficiente de correlação entre os teores de B extraído por M3 e por água quente de 0,82 para solos de seis Estados americanos. Moreira et al. (2011) reportaram coeficiente de correlação entre os teores de B extraído por M3 e por água quente de 0,89. Apesar do alto coeficiente de correlação obtido entre os métodos, a calibração dos valores de

M3 com plantas a campo não apresentou bons resultados. Em outro estudo desenvolvido por Redd et al. (2008), o teor de B extraído por M3 não teve associação ($R^2 = 0,0626$) com o rendimento de alfafa no campo.

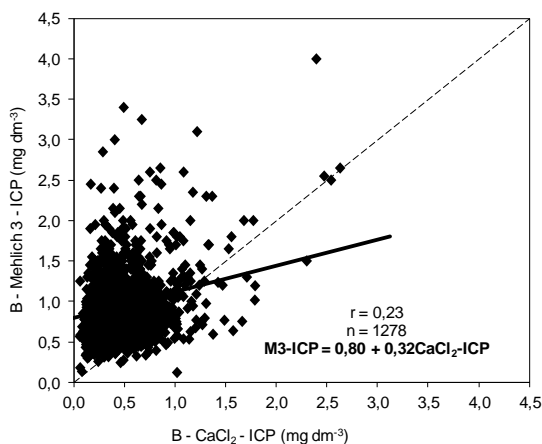


Figura 21. Relação entre os teores de boro extraído pelas soluções de Mehlich-3 e cloreto de cálcio ($CaCl_2$) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

O teor de Mn extraído pela solução de M3 variou de 0,8 até 1.648 mg dm^{-3} e quando extraído pela solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ variou de 0,1 até 955 mg dm^{-3} (Tabela 22). A diferença entre as médias dos teores de Mn extraído por M3 (146 mg dm^{-3}) e por NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (29 mg dm^{-3}) foi significativa ($F = 520,54$; $p < 0,05$). A correlação entre esses valores foi moderada e apresentou um valor de r de 0,48 (Figura 22).

Os coeficientes linear e angular da equação de regressão linear para a relação entre os teores de Mn extraído pelas soluções de M3 (\hat{y}) e NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (x) foram diferentes de “0” e “1”, respectivamente (Tabela 23), indicando que as duas soluções extraem diferentes quantidades de Mn do solo. Os resultados encontrados foram semelhantes aos obtidos por outros pesquisadores (Mylavarapu et al., 2002; Iatrou et al., 2015). Em estudo realizado por Mylavarapu et al. (2002), em média, o teor de Mn extraído pela solução de M3 foi 101 % maior do que o extraído por M1, com coeficiente de correlação de 0,56 em um conjunto de 519 amostras de solo da Flórida-USA.

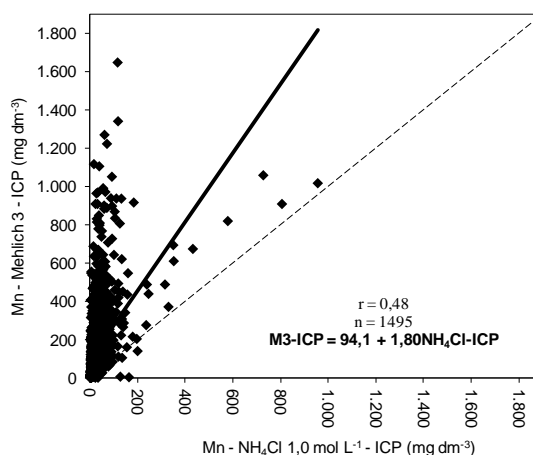


Figura 22. Relação entre os teores de manganês extraído pelas soluções de Mehlich-3 e cloreto de amônio (NH_4Cl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

4.3.4 Equações para conversão dos valores extraídos pelo método de Mehlich-3 para os de métodos de referência

Os fatores de conversão são desejáveis devido à sua praticidade e facilidade de utilização (Gartley et al., 2002; Bortolon et al., 2011a). Para utilização dos resultados deste estudo em laboratórios de análises de solo de rotina, foram desenvolvidas equações para conversão dos valores analíticos obtidos pela solução de Mehlich-3 que possibilitem o enquadramento destes nas faixas de interpretação elaboradas a partir dos resultados gerados por extratores de referência (Tabela 24). O fator de conversão foi definido como a interseção passando pelo zero, admitindo-se que os métodos extraíram os elementos de compartimentos semelhantes no solo.

Tabela 24. Equações de conversão, coeficiente de determinação (R^2) e intervalos para os teores mínimo e máximo determinados por ICP

Elemento	Equação	R^2	Intervalos
P	M1-ICP = 1,04*M3-ICP (classe 1)	0,87	0,3 – 11,5 mg dm ⁻³
	M1-ICP = 0,96*M3-ICP (classe 2)	0,78	0,4 – 28,5 mg dm ⁻³
	M1-ICP = 0,71*M3-ICP (classe 3)	0,82	0,4 – 63,1 mg dm ⁻³
	M1-ICP = 0,54*M3-ICP (classe 4)	0,80	2,1 – 125,1 mg dm ⁻³
K	M1-ICP = 0,96*NH ₄ Cl-ICP	0,92	9 – 1.987 mg dm ⁻³
	M1-ICP = 0,78*M3-ICP	0,92	8 – 2.342 mg dm ⁻³
	NH ₄ Cl-ICP = 0,79*M3-ICP	0,94	8 – 2.342 mg dm ⁻³
Ca	NH ₄ Cl-ICP = 1,04*M1-ICP	0,92	0,05 – 47,4 cmol _c dm ⁻³
	NH ₄ Cl-ICP = 0,70*M3-ICP	0,88	0,05 – 57,8 cmol _c dm ⁻³
	M1-ICP = 0,55*M3-ICP	0,76	0,05 – 57,8 cmol _c dm ⁻³
Mg	NH ₄ Cl-ICP = 1,02*M1-ICP	0,93	0,05 – 11,9 cmol _c dm ⁻³
	NH ₄ Cl-ICP = 1,0*M3-ICP	0,91	0,05 – 15,0 cmol _c dm ⁻³
	M1-ICP = 0,96*M3-ICP	0,91	0,05 – 15,0 cmol _c dm ⁻³
Cu	M1-ICP = 0,92*M3-ICP	0,91	0,01 – 514,7 mg dm ⁻³
	M1-ICP = 0,75*M3-ICP	0,81	0,01 – 26,1 mg dm ⁻³
Zn	M1-ICP = 0,99*M3-ICP	0,95	0,1 – 280,9 mg dm ⁻³
	M1-ICP = 0,91*M3-ICP	0,86	0,1 – 29,9 mg dm ⁻³

M1 = solução de Mehlich-1; M3 = solução de Mehlich-3; NH₄Cl = cloreto de amônio 1,0 mol L⁻¹; ICP= espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

4.4 Conclusões

1. O uso da solução de Mehlich-3 em conjunto com a técnica de ICP OES é adequada para a extração de P, K, Ca, Mg, Cu e Zn podendo ser utilizado em laboratórios de análise para a finalidade de diagnóstico da disponibilidade destes elementos às plantas.

2. O aumento do teor de argila reduziu a capacidade extrativa da solução de Mehlich-3 de modo semelhante à solução de Mehlich-1, sendo necessário o enquadramento em classes de teor de argila para a interpretação dos teores de P.
3. Os resultados obtidos para P, K, Ca e Mg extraídos pela solução de Mehlich-3 e determinados por ICP podem ser usados para interpretação, desde que sejam convertidos por equações ou criadas tabelas de interpretação com faixas adequadas a seus valores.
4. A solução de Mehlich-3 extraiu teores de Al que não se correlacionaram significativamente com os obtidos pela solução de NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, não sendo adequada para estimar o teor de Al trocável em amostras de solo.
5. Os teores de S, Mn e B extraídos pela solução de Mehlich-3 foram estatisticamente diferentes dos extraídos pelas soluções de referência. Nas condições testadas não se recomenda o uso da solução de Mehlich-3 em conjunto com a técnica de ICP OES para a finalidade de diagnóstico da disponibilidade desses elementos.

5. CAPÍTULO IV – Estudo 3: Aplicação do algoritmo *Multicomponent Spectral Fitting* (MSF) na estimativa do valor correto de fósforo determinado por ICP OES em amostras de solo

5.1 Introdução

A espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) está sendo amplamente utilizada em nível mundial para análise de elementos químicos em extratos de amostras de solo (Mylavarapu et al., 2002; Boeira et al., 2004; Pittman et al., 2005; Sikora et al., 2005; Milagres et al., 2007; Bortolon e Gianello, 2010a; Soares et al., 2010; Bortolon et al., 2011a; Ketterings et al., 2011; Gianello e Amorin, 2014; Cihacek et al., 2015). Isso se deve à possibilidade de determinar macro e micro elementos simultaneamente com alta precisão analítica, baixo limite de detecção, ampla faixa dinâmica (Raij, 1994) e possibilidade de eliminar determinações individuais, as quais requerem maiores tempo, diversidade de reagentes e custos de mão de obra (Bortolon e Gianello, 2010a).

Entretanto, quando se opta por essa técnica analítica, um aspecto importante a considerar é a seleção da linha espectral utilizada para determinar o elemento de interesse. Linhas suficientemente intensas, de fácil detecção e que sofram um mínimo de interferência de outros elementos presentes na amostra são a opção ideal (Nölte, 2003). Embora a seleção de linhas espectrais que estejam livres de interferências espectrais seja indispensável para uma análise precisa, nem sempre é tarefa simples de ser realizada, especialmente quando na matriz estão presentes metais de transição os quais

são ricos em linhas de emissão (Boumans, 1981; Van Veen e Loos-Vollebregt, 1990; Xu et al., 1983).

Os extratores, normalmente utilizados no Brasil para avaliar a disponibilidade do P às culturas são a solução de Mehlich-1 e o método da resina de troca iônica (Alva, 1993; Eckert e Watson, 1996; Sikora et al., 2005; Bortolon e Gianello, 2008; Bortolon et al., 2011b; Schlindwein e Gianello, 2008a, 2008b). Para determinar o teor de P nos extratos, a maioria dos laboratórios utiliza o método colorimétrico do azul de molibdênio em meio redutor (Bortolon e Gianello, 2010a; Santos et al., 2014b). Entretanto, existe a opção de determinar o P com a técnica de ICP-OES (Bortolon e Gianello, 2010a ; Bortolon et al., 2011a e 2011b).

Para determinar o P por ICP, estão disponíveis 11 linhas espectrais, sendo que as linhas em 213,618 e 214,914 nm são as que apresentam a maior sensibilidade e o menor limite de detecção (Boumans, 1981). Porém, além do P, vários outros elementos estão presentes nos extratos de solo, entre eles o Cu (Bortolon e Gianello, 2009, Bortolon e Gianello, 2010b; Schoninger et al., 2012). Esse elemento possui um pico de emissão espectral em 213,598 nm, considerado interferente espectral para o P determinado por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm (Xu et al., 1983; Drglin, 2005). Desse modo, a determinação do P por ICP em extratos contendo Cu sem o uso de um método de correção para interferência espectral poderá produzir resultados errôneos.

Uma forma de corrigir o problema é o uso de métodos quimiométricos. Esses métodos possuem um papel importante para análise de sinais espectrais em ICP OES (Li et al., 2015). Os equipamentos de ICP OES possuem em seu software, alguns métodos de ajuste de interferências espectrais. Um método comum é o *Multicomponent Spectral Fitting* (MSF) (Ivaldi e Barnard, 1993). O método consiste em determinar a intensidade do sinal do branco, do interferente e do analito e, em seguida, criar um modelo matemático capaz de realizar a deconvolução do espectro composto pelas várias linhas a partir dos espectros individuais, possibilitando assim o cálculo e a aplicação de um fator de correção durante a análise (Lambkin e Alloway, 2000; Nölte, 2003). A eficiência desse método na correção de interferências espectrais foi avaliada para diversos elementos e tipos de amostras (Van Veen

e Loos-Vollebregt, 1990; Ivaldi et al., 1992; Ivaldi e Barnard, 1993; Xiuhuan et al., 1998; Drglin, 2005), mas praticamente não existem estudos desta natureza para sua aplicação em extratos de amostras de solo.

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência da aplicação do algoritmo *Multicomponent Spectral Fitting* (MSF) na estimativa do valor exato do P determinado por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente em amostras de solo com diferentes teores de Cu em extratos obtidos com a solução de Mehlich-1.

5.2 Material e métodos

O estudo foi conduzido nas dependências do Laboratório de Análises de Solos, do Departamento de Solos, da Faculdade de Agronomia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A avaliação da eficácia do MSF para estimar o valor exato do fósforo (P) determinado por ICP em matriz contendo cobre (Cu) foi realizada em duas etapas. Primeiramente, a partir de padrões primários de P e Cu, foram preparadas soluções mistas com diferentes concentrações de P e Cu. Após, o MSF foi avaliado em extratos de 514 amostras de solo obtidos com a solução de Mehlich-1 com diferentes teores Cu extraível.

5.2.1 Instrumentação

O teor de P nos extratos foi determinado por espectrometria de absorção molecular UV/Vis (colorimetria-COL), pelo método do molibdato de amônio em meio redutor, conforme descrito por Santos; Silva e Griebeler (2014b). Para todas as determinações de P, a absorbância foi lida em espectrofotômetro (Femto 600; Femto Company, São Paulo, Brasil) a um comprimento de onda de 660 nm após a estabilização de cor. O P também foi determinado por ICP OES nas linhas espectrais 213,618 nm e 214,914 nm sem e com uso do MSF. Para essas determinações foi utilizado um equipamento Perkin Elmer, Optima 8300 DV. Os parâmetros de operação utilizados para ajuste do equipamento foram os seguintes: modo de observação do plasma axial, 1.400 W de potência do gerador de radiofrequência, 15,0 L min⁻¹ de

vazão de gás do plasma, $0,4 \text{ L min}^{-1}$ de vazão de gás auxiliar, $1,0 \text{ L min}^{-1}$ de vazão de gás de nebulização, alta resolução, 5 s de tempo de integração, $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ de taxa de fluxo de amostra, nebulizador MiraMist e câmara de nebulização concêntrica, com cinco repetições.

5.2.2 Calibração do algoritmo *Multicomponent Spectral Fitting*

Os espectros puros para o ajuste do MSF foram coletados usando soluções padrão para os elementos P, K, Ca, Mg, Cu, Zn e Mn, por serem os elementos de interesse analisados nos extratos da solução de Mehlich-1. Em geral, não é necessário preparar soluções quantitativas para calibrar o MSF, uma vez que o pressuposto subjacente é que o perfil espectral independe da concentração. No entanto, é recomendado preparar a solução contendo o analito numa concentração de até 100 vezes seu limite de detecção para o comprimento de onda selecionado e uma solução contendo o interferente próximo à máxima concentração encontrada nas amostras. Desta forma, as concentrações utilizadas para a calibração do modelo foram de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ para P, $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ para K, Ca, Mg, Zn e Mn e de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Cu.

As soluções para calibração do MSF foram preparadas usando padrões primários de 1000 mg L^{-1} obtidas a partir de material de referência Tritisol® (Merck). Com exceção do K, Ca, Mg, Zn, Mn e Na, cada componente individual da solução em branco, do P e do Cu foi reunido para gerar um modelo de matriz com três componentes. As diluições das soluções para calibração foram feitas com solução extratora de Mehlich-1 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl + $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) para o ajuste de matriz, pois a extração do P e do Cu no solo, nos laboratórios de análises dos Estados do RS e de SC, é feita com esta solução extratora (Bortolon e Gianello, 2010a; Bortolon et al., 2011b).

5.2.3 Avaliação do MSF para correção de interferência espectral do cobre sobre o fósforo determinado em amostras de solo por ICP

Inicialmente, para verificar se a eficácia do método MSF é independente da concentração de Cu na matriz, foram preparadas soluções

contendo $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de P e concentrações de $0,0 - 0,05 - 0,1 - 0,15 - 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1,0 - 1,25 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,5 - 7,5 - 10,0 - 12,5 - 15,0 - 25,0 - 35,0 - 50,0 - 75,0$ e $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu. Posteriormente, foram preparadas soluções contendo diferentes proporções de P/Cu para avaliar se a eficácia do método é dependente da proporção analito/interferente. Foram preparados padrões mistos com concentrações de $1,0 - 5,0 - 10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de P e $0,0 - 5,0 - 10,0 - 25,0$ e $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu. As amostras de cada padrão foram feitas em triplicatas.

Na segunda etapa, foram selecionadas 514 amostras de solo encaminhadas para análise no laboratório de análises de solos da UFRGS, de diferentes regiões, com ampla variação nos teores de P e Cu. As amostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar e temperatura entre $40-50 \text{ }^\circ\text{C}$. Após, foram moídas em moinho de martelos e passadas em peneira com malha de $2,0 \text{ mm}$. A extração do P e do Cu no solo foi feita com a solução extratora de Mehlich-1, conforme descrito por Tedesco et al. (1995). Foram utilizados $3,0 \text{ cm}^3$ de solo e 30 mL de solução extratora ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,025 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura solo-solução foi agitada por 5 min em mesa agitadora pendular com 120 oscilações por min, com posterior decantação por 16 h .

5.2.4 Análise estatística

A primeira etapa deste trabalho foi um experimento fatorial 5×23 (5 técnicas e 23 concentrações de cobre), conduzido em delineamento completamente casualizado com 3 repetições. A segunda foi um experimento fatorial $5 \times 3 \times 5$ (5 técnicas, 3 concentrações fósforo e 5 concentrações de cobre), conduzido em delineamento completamente casualizado com 3 repetições. A estatística aplicada foi a ANOVA – Análise de Variância – com nível de significância de 5% . Quando foram obtidas diferenças significativas entre as técnicas, aplicou-se a complementação com o Teste de Dunnett, também a 5% de significância. Foram ajustadas equações lineares para os dados quantitativos. Para o estudo com amostras de solo, foi realizado um experimento unifatorial com 5 técnicas, conduzido num delineamento em blocos casualizados com 514 blocos e 3 repetições. Os resultados foram

submetidos à ANCOVA (análise de covariância), pelo teste F a 95 % ($\alpha < 0,05$). Primeiramente, foi verificado o efeito da covariável (cobre). Quando houve efeito significativo, de acordo com a análise da covariância, foram ajustadas as diferentes retas, e feita a comparação entre as 5 técnicas em diferentes concentrações de cobre, utilizando o Teste de Dunnett, tomando por base os níveis de significância maiores que 95 % ($\alpha < 0,05$). Para execução da análise foi utilizado o software estatístico SAS Enterprise Guide 5.1.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Avaliação do MSF em soluções contendo concentração fixa de fósforo e crescentes de cobre

Os teores mínimo e máximo, a média e o coeficiente de variação para o P determinado por COL e ICP em matriz contendo concentrações de 1,0 mg dm⁻³ de P e de 0,0 até 100,0 mg dm⁻³ de Cu são apresentados na Tabela 25. O teor de P determinado por COL variou de 0,8 até 1,2 mg dm⁻³ nas diferentes concentrações de Cu. Quando determinado por ICP, sem o uso do MSF, variou de 0,8 até 29,9 mg dm⁻³ e de 0,9 a 5,7 mg dm⁻³ para as linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm, respectivamente. Quando foi utilizado o MSF, variou de 0,9 até 3,8 mg dm⁻³ e de 0,9 até 2,1 mg dm⁻³ para as linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm, respectivamente (Tabela 25).

Em média, houve diferença significativa ($F=982,45$; $p < 0,05$) entre o teor de P determinado por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com o uso do MSF em relação ao determinado por COL em matriz contendo concentrações de 0,0 até 100,0 mg dm⁻³ de Cu. Os coeficientes de variação para o P determinado por COL e ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com o uso do MSF, foram de 10, 146, 76, 57 e 27 %, respectivamente (Tabela 25). Os menores coeficientes de variação para os teores de P determinado por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm com o uso do MSF indicam que o método foi eficaz em estimar o teor exato de P em matriz contendo Cu.

Tabela 25. Teor de fósforo determinado por COL e ICP OES em soluções puras com diferentes concentrações de cobre

Teor de Cu	TÉCNICA DE DETERMINAÇÃO				
	COL	ICP 213,618 nm	ICP 214,914 nm	MSF 213,618 nm	MSF 214,914 nm
---mg dm ⁻³ ---	----- Fósforo, mg dm ⁻³ -----				
0,00	0,99	0,91	0,95	0,95	0,98
0,05	0,87	0,78	0,88	0,85	0,88
0,10	0,87	0,79	0,88	0,87	0,88
0,15	0,88	0,83	0,91	0,89	0,90
0,25	0,85	0,85	0,91	0,89	0,91
0,50	0,82	0,92	0,94	0,90	0,92
0,75	0,81	1,01	0,95	0,90	0,91
1,00	0,81	1,06	0,96	0,92	0,91
1,25	0,80	1,16	0,97	0,92	0,92
1,50	0,80	1,23	1,00	0,95	0,95
2,00	0,79	1,39*	1,05	0,98	0,97
2,50	0,80	1,52*	1,08	1,00	0,98
3,50	0,81	1,86*	1,13	1,05	1,00
5,00	0,80	2,31*	1,21*	1,08	1,02
7,50	0,81	3,22*	1,39*	1,22*	1,11
10,0	0,82	3,96*	1,52*	1,32*	1,14
12,5	0,81	4,64*	1,61*	1,40*	1,15
15,0	0,82	5,46*	1,76*	1,46*	1,20*
25,0	0,85	8,59*	2,20*	1,77*	1,28*
35,0	0,90	11,37*	2,66*	2,08*	1,37*
50,0	0,95	15,66*	3,27*	2,28*	1,45*
75,0	1,01	24,04*	4,51*	3,18*	1,69*
100,0	1,16	29,85*	5,73*	3,80*	2,07*
Média	0,9	5,4	1,7	1,4	1,1
Valor mínimo	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9
Valor máximo	1,2	29,9	5,7	3,8	2,1
Coef. Variação (%)	10	146	76	57	27

Médias de P-ICP e P-MSF seguidas de (*) são estatisticamente diferente das médias do P-COL (referência) pelo teste de Dunnett a 5% ($\alpha = 0,05$) dentro do mesmo teor de Cu.

Por outro lado, os maiores coeficientes de variação obtidos para os teores de P determinado por ICP sem o uso do MSF confirmam a forte interferência espectral do Cu sobre o sinal espectral do P determinado nestas duas linhas. Isso está relacionado ao grande pico espectral do Cu na linha 213,598 nm. Esse fato é mencionado em vários trabalhos na literatura

indicando o Cu como um importante interferente na determinação do P por ICP OES (Xu et al., 1983; Xiuhuan et al., 1998; Drglin, 2005). Isso ocorre devido à limitação na resolução dos sistemas óticos dos espectrômetros. Atualmente, os sistemas óticos dos equipamentos nas linhas espectrais de 213,618 e 214,914 possuem uma resolução na faixa de 0,006 nm (Xiuhuan et al., 1998). Por estar afastada apenas 0,020 nm da linha do Cu em 213,598 nm, a linha espectral do P em 213,618 nm é mais susceptível à interferência desse do que a linha em 214,914 nm que está afastada 0,96 nm.

Em média, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre o P determinado por COL e por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com o uso do MSF quando teor de Cu em solução variou de 0,0 até 1,5 mg dm⁻³ (Tabela 25). Quando o teor de Cu em solução variou de 2,0 até 100,0 mg dm⁻³, em média, houve diferença significativa ($p < 0,05$) para o P determinado por ICP na linha espectral em 213,618 nm sem o MSF e o P determinado por COL. Para valores de Cu em solução acima de 35 mg dm⁻³, os valores determinados por ICP, nessa linha espectral, foram 11 a 30 vezes maiores. Com o uso do algoritmo MSF, em média, houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre o P determinado por ICP na linha espectral em 213,618 nm e o determinado por COL para teor de Cu em solução de 7,5 até 100,0 mg dm⁻³. O uso do MSF proporcionou a determinação do teor exato de P em matriz contendo, aproximadamente, quatro vezes mais Cu em relação ao P determinado na linha espectral de 213,618 nm sem o MSF.

Os resultados de P determinado por ICP na linha espectral em 214,914 nm sem o MSF, em média, não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) em relação à determinação por COL, quando o teor de Cu em solução variou de 0,0 até 3,5 mg dm⁻³. A partir deste valor, a diferença foi estaticamente significativa (Tabela 25). No entanto, com o uso do algoritmo MSF, em média, houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre o P determinado por ICP na linha espectral em 214,914 nm e o determinado por COL para teores de Cu em solução de 15,0 até 100,0 mg dm⁻³. Semelhante ao ocorrido na linha espectral de 213,618 nm, o uso do MSF permitiu a determinação do teor exato de P na linha espectral em 214,914 em matriz contendo, aproximadamente, quatro vezes mais Cu em relação ao P determinado sem essa técnica. A eficácia do

MSF como método de correção de interferências espectrais tem sido reportada em outros estudos (Ivaldi e Barnard, 1993; Xiuhuan et al., 1998; Drglin, 2005).

O teor de P determinado por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com o uso do MSF tiveram alto grau de associação com o teor de Cu em solução (Figura 23). Pela Figura 23, é possível identificar que grande parte da variabilidade no teor de P determinado por ICP, em soluções contendo Cu, é devida ao P determinado na linha espectral em 213,618 nm sem o uso do MSF. A análise do coeficiente angular da equação (ICP 213,618 nm = $0,8 + 0,30 * Cu$) indica que para cada $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu em solução há o acréscimo de $0,30 \text{ mg dm}^{-3}$ no teor de P determinado por ICP nesta linha espectral sem o uso do MSF.

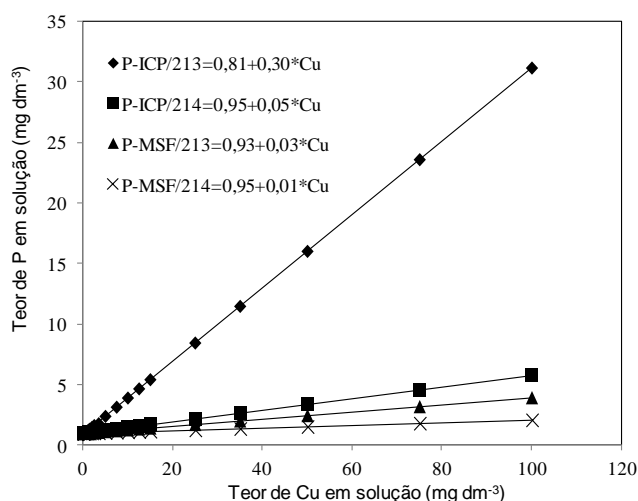


Figura 23. Relação entre o teor de P determinado por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com uso do *Multicomponent Spectral fitting* em diferentes concentrações de cobre.

No entanto, os coeficientes angulares das equações ajustadas para o P determinado por ICP na linha espectral em 214,914 nm sem e com uso do MSF indicam que essa linha foi menos sensível à presença do Cu em solução e que para cada $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu, há um aumento de $0,05$ e de $0,01 \text{ mg dm}^{-3}$ no teor de P determinado. Os valores numéricos das concentrações de P e de Cu estão multiplicados por um fator de diluição de 10 vezes para se equipararem aos teores extraídos do solo pela solução de Mehlich-1. A maior sensibilidade da linha espectral do P em 213,618 nm é devido ao fato da distância que separa os picos de emissão do P e do Cu ser muito pequena, conforme referido anteriormente. A seletividade da análise depende da

distância da linha do analito, a partir da linha do potencial interferente (Nölte, 2003).

5.3.2 Avaliação do MSF na determinação do fósforo em soluções contendo diferentes proporções de fósforo e cobre

Na Tabela 26 são apresentados os teores de P determinado por COL e por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com uso do MSF em soluções com diferentes proporções de P/Cu. Houve interação significativa ($F=440,21$; $p<0,05$) entre as técnicas e a concentração de Cu e entre as técnicas e o teor de P ($F=5,607$; $P<0,05$). A avaliação inicial demonstra que o MSF foi eficiente em corrigir a interferência do sinal do Cu sobre o sinal do P, mas sua eficiência foi dependente da proporção P/Cu presente em solução. Em média, não houve diferença significativa entre o teor de P determinado por COL e por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com o uso do MSF, na ausência de Cu, independentemente do teor de P (Tabela 26).

Tabela 26. Teor de fósforo determinado por COL e por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com o uso do MSF em soluções com diferentes proporções de fósforo:cobre

Cu adicionado	P adicionado	Técnica				
		COL	ICP 213,618 nm	ICP 214,914 nm	MSF 213,618 nm	MSF 214,914 nm
-----mg dm ⁻³ -----		-----P determinado, mg dm ⁻³ -----				
0,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
	5,0	4,9	4,5	4,7	4,7	4,8
	10,0	10,0	9,1	9,7	9,7	9,9
5,0	1,0	0,9	2,4*	1,2	1,1	1,0
	5,0	5,1	5,8	5,3	5,2	5,2
	10,0	10,1	11,0	10,9	10,7	10,9
10,0	1,0	1,0	4,4*	1,9*	2,1*	1,1
	5,0	5,0	8,7*	5,8	5,8	5,6
	10,0	10,1	12,6*	10,8	10,6	10,4
25,0	1,0	1,0	9,6*	2,4*	2,2*	1,9*
	5,0	5,1	13,4*	6,8*	6,4*	5,9
	10,0	10,5	18,0*	12,4*	11,6*	11,3
50,0	1,0	1,0	18,1*	3,9*	3,4*	2,1*
	5,0	5,9	21,4*	8,0*	7,4*	6,2
	10,0	11,3	26,5*	13,2*	12,5*	11,6

Médias de ICP seguidas por (*), na linha e dentro do mesmo nível de Cu e P, diferem da COL pelo teste de Dunnett, para o valor nominal de 5 % de significância.

Quando a concentração de Cu em solução foi de $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ e a proporção P/Cu de 1:5, em média, houve diferença entre P determinado por ICP na linha espectral em $213,618 \text{ nm}$ sem o MSF em relação ao determinado por COL (Tabela 26). Mas, quando a concentração de Cu em solução foi de $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ e a proporção P/Cu foi de 1:1 e 2:1, em média, não houve diferença entre P determinado por COL e por ICP nas linhas espectrais em $213,618$ e $214,914 \text{ nm}$ sem e com o MSF. Em soluções contendo concentrações de 10, 25 e 50 mg L^{-1} de Cu, o teor de P determinado por ICP na linha espectral em $213,618 \text{ nm}$ sem o MSF diferiu do determinado por COL, independentemente, da proporção P/Cu. Para o P determinado por ICP na linha espectral em $213,618 \text{ nm}$ com o MSF e na linha espectral em $214,914 \text{ nm}$ sem o MSF, quando a concentração de Cu em solução foi de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e a proporção P/Cu de 1:10, em média, houve diferença significativa em relação ao P determinado por COL. Entretanto, quando a proporção P/Cu foi de 1:1 e de 2:1, na média, não houve diferença significativa em relação ao P determinado por COL. Para as concentrações de Cu em solução de 25 e 50 mg L^{-1} , em média, houve diferença significativa em relação ao P determinado por COL, independentemente da proporção P/Cu (Tabela 26). Em média, houve diferença significativa entre o teor de P determinado na linha espectral em $214,914 \text{ nm}$ com o MSF e o P determinado por COL quando a concentração de Cu em solução foi de 25 e de 50 mg L^{-1} e a proporção P/Cu de 1:25 e de 1:50, respectivamente (Tabela 26).

Na Figura 24 são apresentados os espectros para o P determinado por ICP nas linhas espectrais em $213,618$ e $214,914 \text{ nm}$ sem e com o uso do MSF, em matriz contendo 0,5 e $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de P e zero mg dm^{-3} de Cu. Na ausência de Cu, em média, os teores de P determinado com o uso do MSF nas linhas em $213,618$ e $214,914 \text{ nm}$ na amostra com $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ de P foram, aproximadamente, quatro e 16 % menor, respectivamente, em relação ao teor esperado (Figura 24a). Para a amostra com $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de P, em média, os teores foram, aproximadamente, 9 e 10 % menor, respectivamente (Figura 24b). Em matriz com ausência de Cu, o uso MSF foi capaz de estimar o teor de P na amostra com maior exatidão em relação aos valores obtidos sem o uso do algoritmo.

Na Figura 25, são apresentados os espectros para o P determinado na matriz contendo $25,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu e teores de $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ de P (Figura 25a) e $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de P (Figura 25b). Na matriz contendo $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ de P, em média, o valor estimado pelo MSF na linha em $213,618 \text{ nm}$ foi subestimado em 72 % (Figura 25a). O teor de P determinado nesta linha sem o uso do MSF, foi superestimado, em média, em 700 % relativamente ao valor contido em solução. Na linha em $214,914 \text{ nm}$, o teor de P determinado com MSF foi, em média, 8 % menor que o teor na amostra. O teor de P determinado sem o uso do MSF foi, em média, 52 % maior do que o teor na amostra. Na matriz contendo $25,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu e $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de P, o teor de P determinado por ICP na linha espectral em $213,618 \text{ nm}$ sem MSF foi, em média, 37 % maior do que o teor contido em solução (Figura 25b). O teor de P determinado por ICP na linha espectral em $214,914 \text{ nm}$ sem e com MSF foi, em média, aproximadamente, 6 % maior do que o teor de P na solução (Figura 25b). Os resultados obtidos são similares aos reportados por Xu et al. (1983). Esses autores mencionam que a linha espectral do P em $213,618 \text{ nm}$ foi parcialmente sobreposta pela linha do Cu em $213,598 \text{ nm}$ quando a concentração de Cu em solução foi de $500 \mu\text{g mL}^{-1}$.

A linha espectral do Cu em $213,598 \text{ nm}$ é a quinta linha mais forte do Cu de acordo com Boumans (1981) e encontra-se apenas $0,020 \text{ nm}$ da linha do P em $213,618 \text{ nm}$. Conforme mostrado na Tabela 25, esta linha é completamente resolvida a partir da linha de P quando a concentração de Cu em solução foi de até $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$.

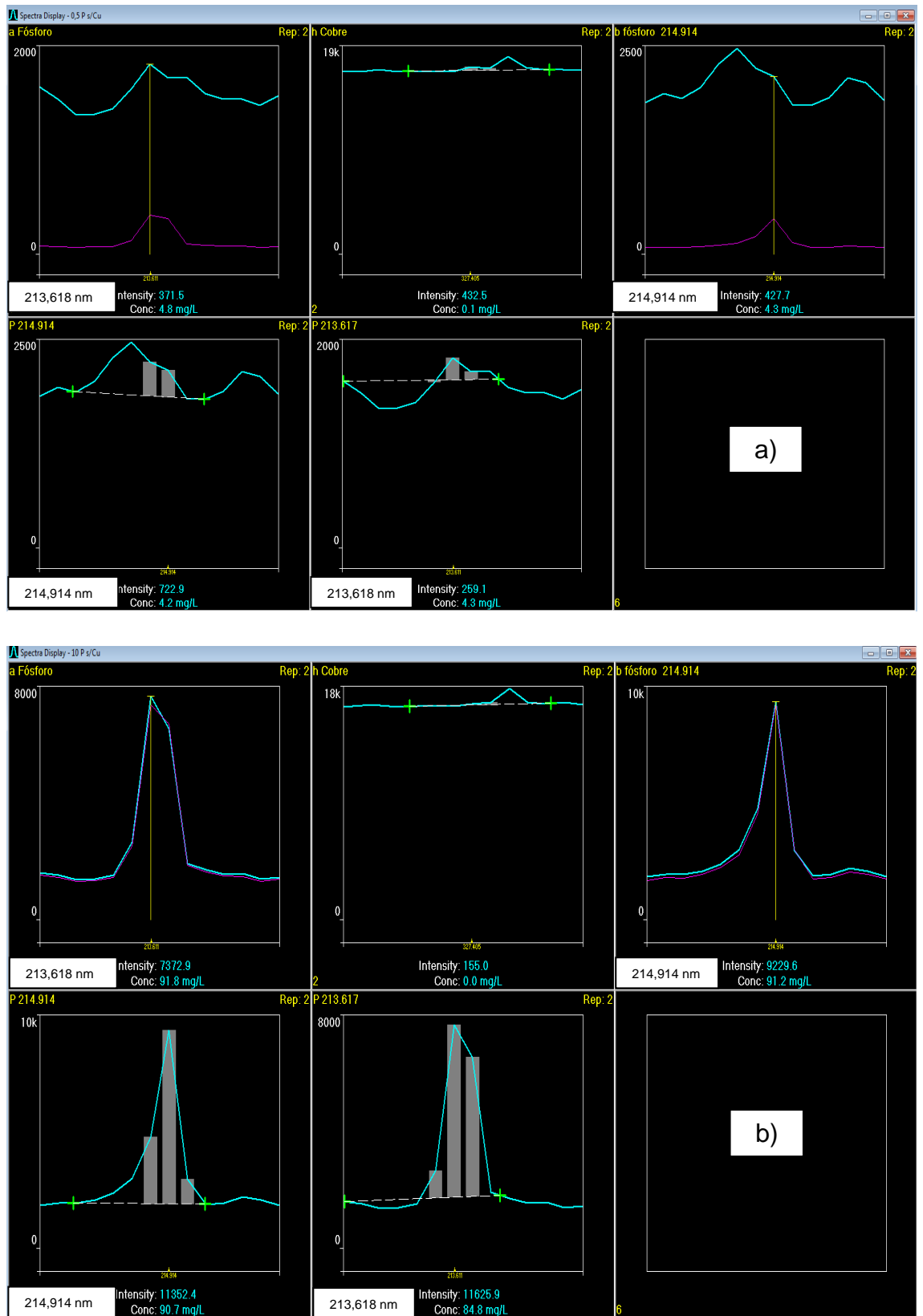


Figura 24. Espectros com valores de P determinado por ICP sem e com uso do MSF em matriz sem Cu. (a) espectros para amostras com 0,5 mg dm⁻³ de P e (b) espectros para amostra com 10,0 mg dm⁻³ de P. Linha (-----) representa a deconvolução do espectro pelo MSF.

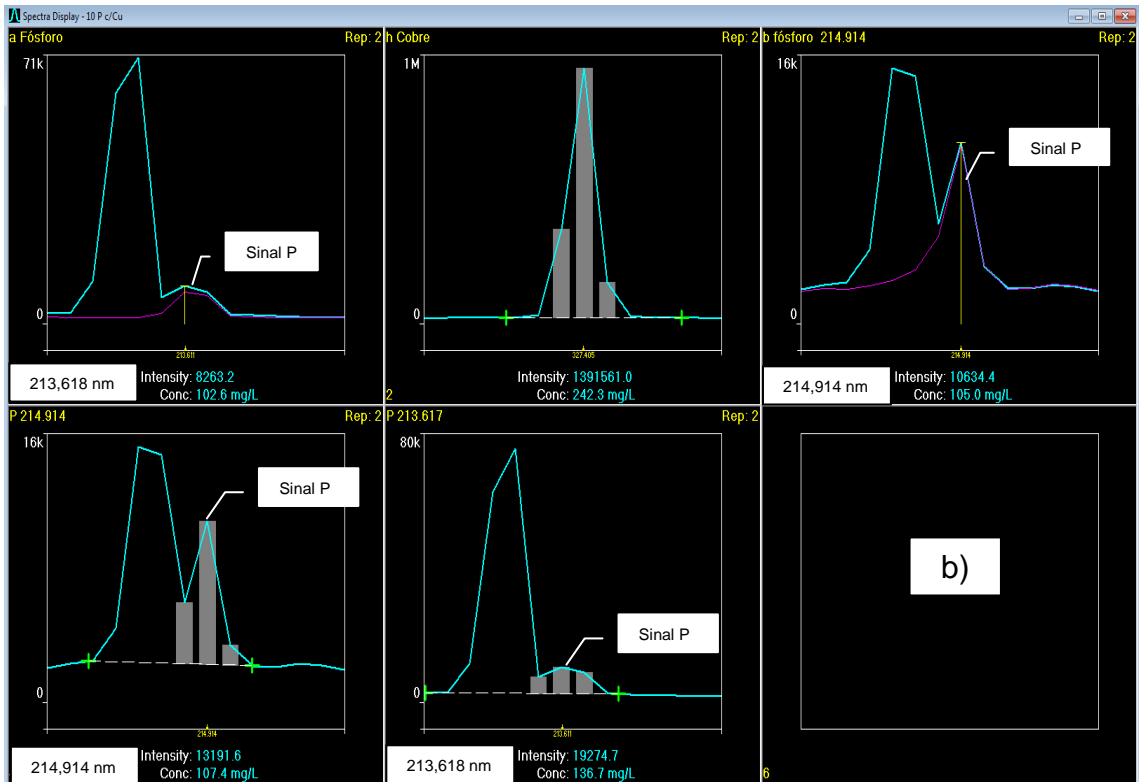
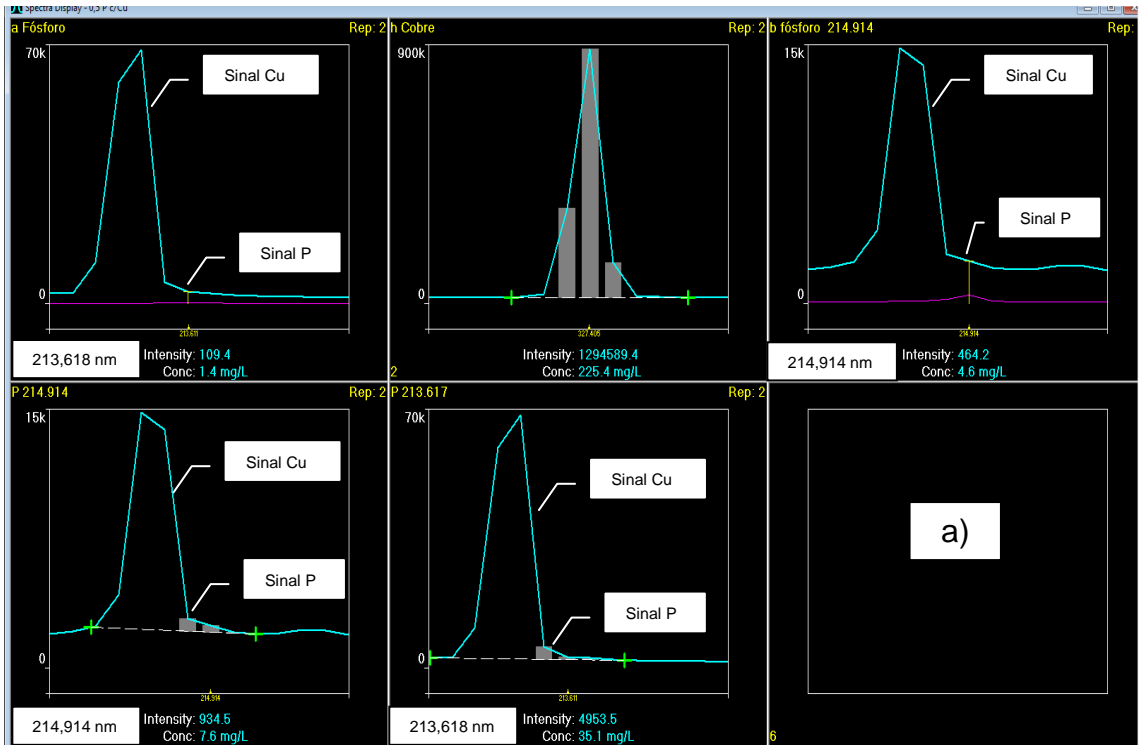


Figura 25. Espectros com valores de P determinado por ICP sem e com uso do MSF em matriz contendo 25,0 mg dm⁻³ de Cu. (a) espectros para amostras com 0,5 mg dm⁻³ de P e (b) espectros para amostra com 10,0 mg dm⁻³ de P. Linha (-----) representa a deconvolução do espectro pelo MSF.

5.3.3 Avaliação do MSF em extratos da solução de Mehlich-1 em 514 amostras de solo

Para avaliar a eficiência do algoritmo MSF em estimar o valor exato de P determinado por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm em relação ao P determinado por COL em extratos obtidos pela solução de Mehlich-1 em 514 amostras de solo, primeiramente, foi verificado se o mesmo coeficiente angular pode ser utilizado, ou seja, se as inclinações das retas são as mesmas. Observando a tabela 27, nota-se que houve efeito significativo para a covariável cobre ($F= 179,49$; $p<0,05$). Além disso, o teste para a interação entre a covariável Cu e as técnicas foi muito significativo ($F=1309,38$; $p<0,05$), indicando que as retas de regressão não têm mesma inclinação.

Tabela 27. Resultado da aplicação do modelo de covariância aos dados de 514 amostras de solo.

CV	GL	SQ	QM	F _c	F _{tab}
BLOCOS (SOLO)	512	33104718.96	64657.65	230.24	<.0001
TECNICA	4	114751.72	28687.93	102.16	<.0001
COBRE	1	50404.44	50404.44	179.49	<.0001
COBRE*TECNICA	4	1470822.69	367705.67	1309.38	<.0001

Assumindo as diferentes inclinações, obteve-se as seguintes estimativas para as retas (Figura 26a). Analisando as retas das equações ajustadas para o teor de P determinado por ICP e COL em função do teor de Cu nas 514 amostras de solo avaliadas, fica evidente que as inclinações são diferentes, principalmente, devido ao P determinado por ICP na linha espectral em 213,618 nm sem o uso do MSF (Figura 26a). Em média, o teor de P extraído do solo por Mehlich-1 e determinado por ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem e com uso do MSF e por COL foi de 44,8; 50,4; 50,5; 52,1 e 37,2 mg dm⁻³, respectivamente (Figura 26a, 26b, 26c, 26d e 26e). Os teores de P determinado por ICP foram entre 20 e 40 % maiores do que os determinados por COL. Para esta linha espectral, em média, a cada 1,0 mg dm⁻³ de Cu em solução há um acréscimo de 0,26 mg dm⁻³ no teor de P determinado por ICP sem o uso do MSF. Para o P determinado por ICP na linha espectral em 214,914 nm e com MSF nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm, a presença de Cu em solução teve o mesmo efeito do que para o

P determinado por COL (Figura 26b, 26c, 26d e 26e). Para estes, em média, cada $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ de Cu em solução representa um aumento de $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ no teor de P determinado.

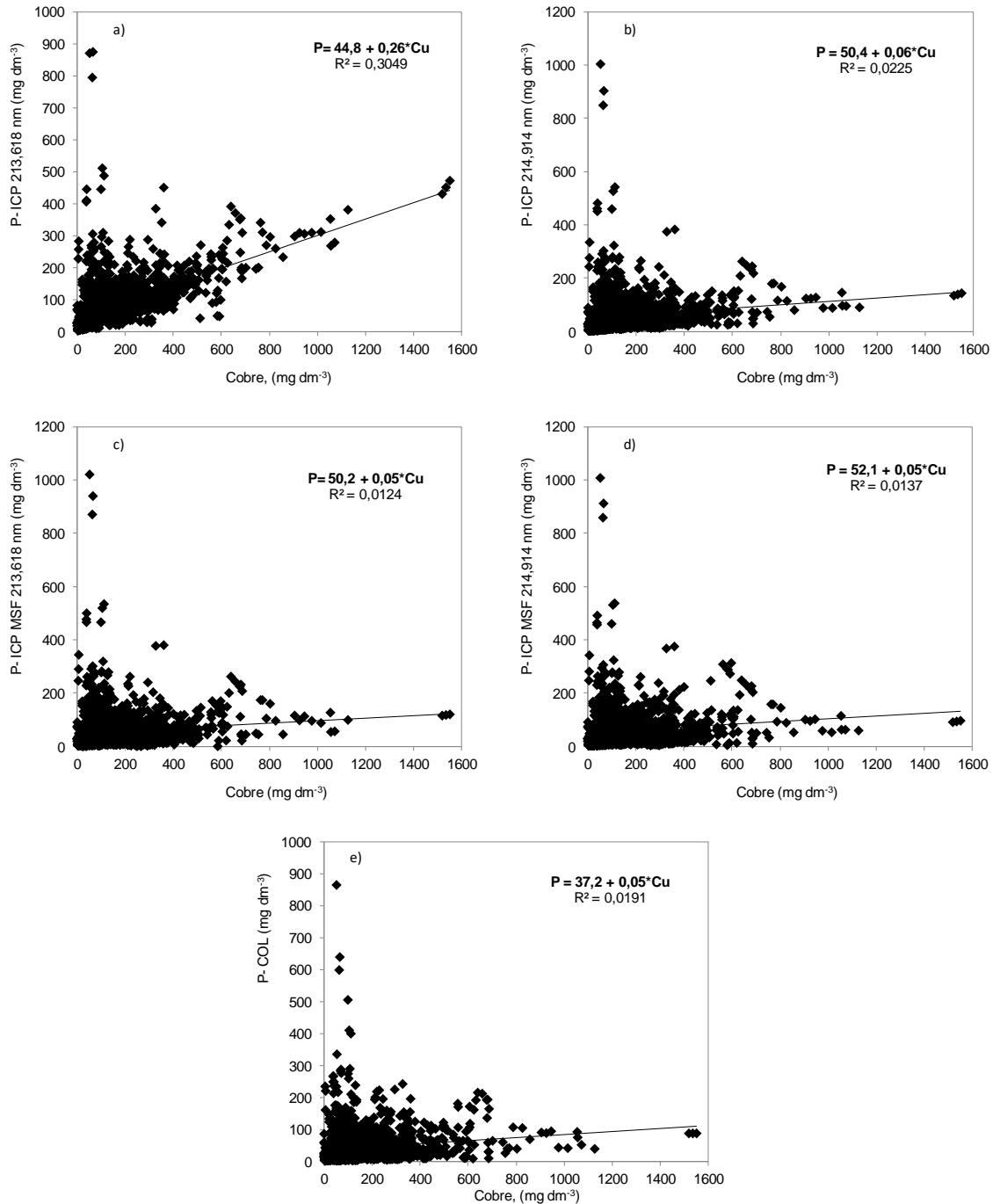


Figura 26. Equações lineares ajustadas para os teores de P extraído pela solução de Mehlich-1 e determinado por COL e ICP em amostras de solo com diferentes teores de cobre.

Com as equações ajustadas da figura 26, foram estimados os teores de P determinado pelas técnicas de ICP e COL em diferentes concentrações

de Cu. Para o ajuste das retas foram consideradas as concentrações de 0 – 25 – 50 – 100 – 150 – 200 – 250 – 500 – 1.000 – 1.500 mg dm⁻³ de Cu. Em média, houve diferença significativa para o P determinado por ICP em relação ao COL em todas as concentrações de Cu avaliadas (Tabela 28).

Tabela 28. Teor de P determinado por COL e ICP OES em amostras de solo em diferentes faixas de cobre

Teor Cu, mg dm ⁻³	Técnica				
	COL	ICP 213,618 nm	ICP 214,914 nm	MSF 213,618 nm	MSF 214,914 nm
----- P, mg/dm ⁻³ -----					
0	26,9	34,6*(129) ^a	40,1*(149)	40,2*(149)	41,8*(155)
25	29,6	42,4*(143)	43,2*(146)	42,9*(145)	44,6*(151)
50	32,3	50,3*(156)	46,3*(143)	45,6*(141)	47,4*(147)
100	37,6	66,1*(176)	52,4*(139)	51,0*(136)	52,9*(141)
150	43,0	81,9*(190)	58,6*(136)	56,4*(131)	58,5*(136)
200	48,3	97,6*(202)	64,7*(134)	61,8*(128)	64,0*(133)
250	53,7	113,4*(211)	70,9*(132)	67,1*(125)	69,6*(130)
500	80,4	192,3*(239)	101,7*(126)	94,0*(117)	97,3*(121)
1.000	133,9	350,0*(261)	163,2*(122)	147,9*(110)	152,8*(114)
1.500	187,5	507,8*(271)	224,7*(120)	201,7*(108)	208,2*(111)

Médias do P determinado por ICP e MSF seguidas por (*), na linha e dentro do mesmo teor de Cu, diferem do P determinado pela técnica de COL pelo teste de Dunnett, para o valor nominal de 5 % de significância. ^aValores entre parênteses indicam o percentual em relação a teor de P determinado por COL.

Quando a concentração de Cu em solução foi de zero mg dm⁻³, em média, os teores de P determinado ICP nas linhas espectrais em 213,618 e 214,914 nm sem o com o uso do MSF, apresentaram um diferença percentual em relação ao P determinado por COL de 29, 49, 49 e 55 %, respectivamente (Tabela 28). Isso pode ser atribuído à habilidade da técnica de ICP em determinar o P em solução ligado a compostos orgânicos e argilominerais presentes em solução em função da alta temperatura do plasma (Mallarino, 2003). Resultados similares têm sido reportados por diversos autores para o P determinado por ICP em relação ao determinado por COL (Pittman et al., 2005; Ziadi et al., 2009; Bortolon e Gianello, 2010a;). Eckert e Watson (1996) mencionam que o P determinado por ICP pode ser até 50 % maior do que o determinado por métodos colorimétricos. Essa diferença é atribuída à

capacidade da técnica de ICP determinar P orgânico em solução em função da alta temperatura obtida no plasma (Pittman et al., 2005).

Os resultados da tabela 28, indicam que os valores de P determinado por ICP na linha espectral em 213,618 nm sem o uso do MSF foram diferentes dos valores obtidos com o uso do MSF e na linha espectral em 214,914 nm sem MSF. Na linha espectral em 213,618 nm sem o MSF, com o aumento da concentração de Cu em solução há o aumento percentual em relação ao teor de P determinado por COL (Tabela 28). Como mencionado anteriormente, isso pode ser devido à proximidade desta linha com a linha espectral do Cu em 213,598 nm. Com o uso do MSF, à medida que aumenta a concentração de Cu, a diferença percentual diminui em relação a teor de P determinado por COL. Essa tendência se repete para o P determinado por ICP na linha espectral em 214,914 nm sem e com o uso do MSF. Para esta linha espectral, mesmo sem o uso do MSF, a diferença percentual diminuiu em relação ao P determinado por COL mesmo quando a concentração de Cu aumentou. Para a concentração de até 1.500 mg dm^{-3} de Cu, em média, a diferença percentual entre o P determinado por ICP em relação ao COL foi de 11 % (Tabela 28).

De forma geral, foi observado que tanto em soluções puras quanto em extratos de amostras de solo, o uso do MSF permite determinar o teor de P por ICP com exatidão na presença de maiores concentrações de Cu. Entretanto, na literatura é reportado que o ajuste do modelo independe da concentração do analito e do interferente na amostra (Ivaldi et al., 1992; Ivaldi e Barnard, 1993; Nölte, 2003). Porém, nas condições avaliadas neste estudo, os resultados demonstraram que a eficiência do MSF em estimar o valor exato do P foi dependente da concentração do Cu em solução. Isso pode ter ocorrido devido aos espectros de energia de átomos serem constituídos por um conjunto de linhas muito estreitas e cada uma destas linhas pode ser alargada por ação de vários tipos de influências externas, como por exemplo, por colisões de átomos (Valverde et al., 2016). Desta forma, é possível que o aumento da concentração de Cu tenha provocado o alargamento da linha espectral do mesmo, e a sobreposição parcial da linha espectral do Cu sobre o P tenha passado para uma sobreposição total, o que pode ter diminuído a

eficiência do MSF, pois este algoritmo não foi desenvolvido para corrigir este tipo de sobreposição (Nölte, 2003).

Os trabalhos publicados comparando as técnicas de ICP OES e COL mencionam diferença nos resultados obtidos por ICP em relação aos COL (Pittman et al., 2005; Sikora et al., 2005; Bortolon e Gianello, 2010a). As diferenças são atribuídas ao fato da técnica de ICP quantificar P ligado a compostos orgânicos, o qual não é quantificado pela técnica de COL. Nos Estados Unidos, o uso da técnica de ICP para determinação do P é questionada, pois a calibração dos teores no solo foi realizada com base nos valores da técnica colorimétrica. No entanto, uma possibilidade para contornar esse problema é a utilização de fator de conversão dos teores de P determinado por ICP para o COL (Mallarino, 2003; Pittman et al., 2005; Sikora et al., 2005).

Conforme o Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (SBCS, 2016), a quantidade de P_2O_5 recomendada para adubação em solos com teor de P na faixa de teor muito alto corresponde à exportada pelas culturas. Foram, portanto, para fins de comparação, excluídas as amostras com teor de P determinado por colorimetria maior do que 60 mg dm^{-3} .

Na Tabela 29, são apresentados os resultados para os teores de P determinado por ICP sem e com fator de correção para ajuste dos valores para equiparar aos COL. Quando não foi aplicado fator de correção os teores de P-ICP diferiram significativamente ($p < 0,05$) do P-COL (Tabela 29). Em média, os teores de P-ICP/213 ($46,8 \text{ mg dm}^{-3}$), P-ICP/214 ($29,6 \text{ mg dm}^{-3}$), P-MSF/213 ($27,3 \text{ mg dm}^{-3}$) e P-MSF/214 ($28,2 \text{ mg dm}^{-3}$) foram 137, 50, 39 e 43 % maiores do que o P-COL ($19,7 \text{ mg dm}^{-3}$), respectivamente. Quando os teores de P-ICP foram ajustados com fator de 0,70, em média, houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre o P-ICP/213 ($32,7 \text{ mg dm}^{-3}$) e o P-COL ($19,7 \text{ mg dm}^{-3}$) (Tabela 29). Em média, os teores de P-ICP/214 ($20,7 \text{ mg dm}^{-3}$), P-MSF/213 ($19,1 \text{ mg dm}^{-3}$) e P-MSF/214 ($19,8 \text{ mg dm}^{-3}$) não foram diferentes do P-COL ($19,7 \text{ mg dm}^{-3}$).

Tabela 29. Amplitude dos teores de fósforo determinado por colorimetria (COL) e por espectrometria de emissão ótica por plasma induzido (ICP-OES), em 313 amostras de solo do RS, sem e com uso de fator de correção.

Parâmetro	Técnica				
	COL	ICP 213,618 nm	ICP 214,914 nm	MSF 213,618 nm	MSF 214,914 nm
-----Teor de P com fator de correção (mg dm ⁻³)-----					
Média	19,7	32,7*	20,7	19,1	19,8
Mediana	15,9	32,1	19,0	16,0	16,9
Mínimo	2,4	2,5	1,9	0,5	1,8
Máximo	58,3	69,2	60,2	60,6	66,2
-----Teor de P sem fator de correção (mg dm ⁻³)-----					
Média	19,7	46,8*	29,6*	27,3*	28,2*
Mediana	15,9	45,8	27,2	22,8	24,2
Mínimo	2,4	3,5	2,7	0,7	2,6
Máximo	58,3	98,8	86,0	86,5	94,6

Médias do P determinado por ICP e MSF seguidas por (*), na linha e dentro do mesmo fator, diferem do P determinado pela técnica de COL pelo teste de Dunnett, para o valor nominal de 5 % de significância.

Na figura 27, são mostradas as correlações entre os teores de P determinado por COL e por ICP com o ajuste dos valores do P-ICP com fator de 0,70. O teor de P determinado por ICP com uso de fator de correção foi altamente correlacionado com o COL (Figura 27a, 27b, 27c e 27d). Para o P-ICP/213, mesmo como o uso do fator, o teor de P determinado, em média, foi 44 % maior do que o P-COL (Figura 27a). O P determinado por ICP/214, MSF/213 e MSF/214 com uso do fator, foi altamente correlacionado com o P-COL, com coeficiente de correlação de 0,99, 0,98 e 0,97, respectivamente (Figura 27b, 27c e 27d). Em média, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) para o P determinado por ICP e por COL (Tabela 29). Os resultados de pesquisa obtidos para relação entre os teores de P-ICP e P-COL indicam que o teor de P determinado por COL é de 70 a 80 % do valor determinado por ICP (Pittman et al., 2005; Bortolon e Gianello, 2010a). Desta forma, os resultados obtidos, nesse estudo, indicam que o uso do fator de 0,70 equipara os resultados de P determinados por ICP aos do P-COL.

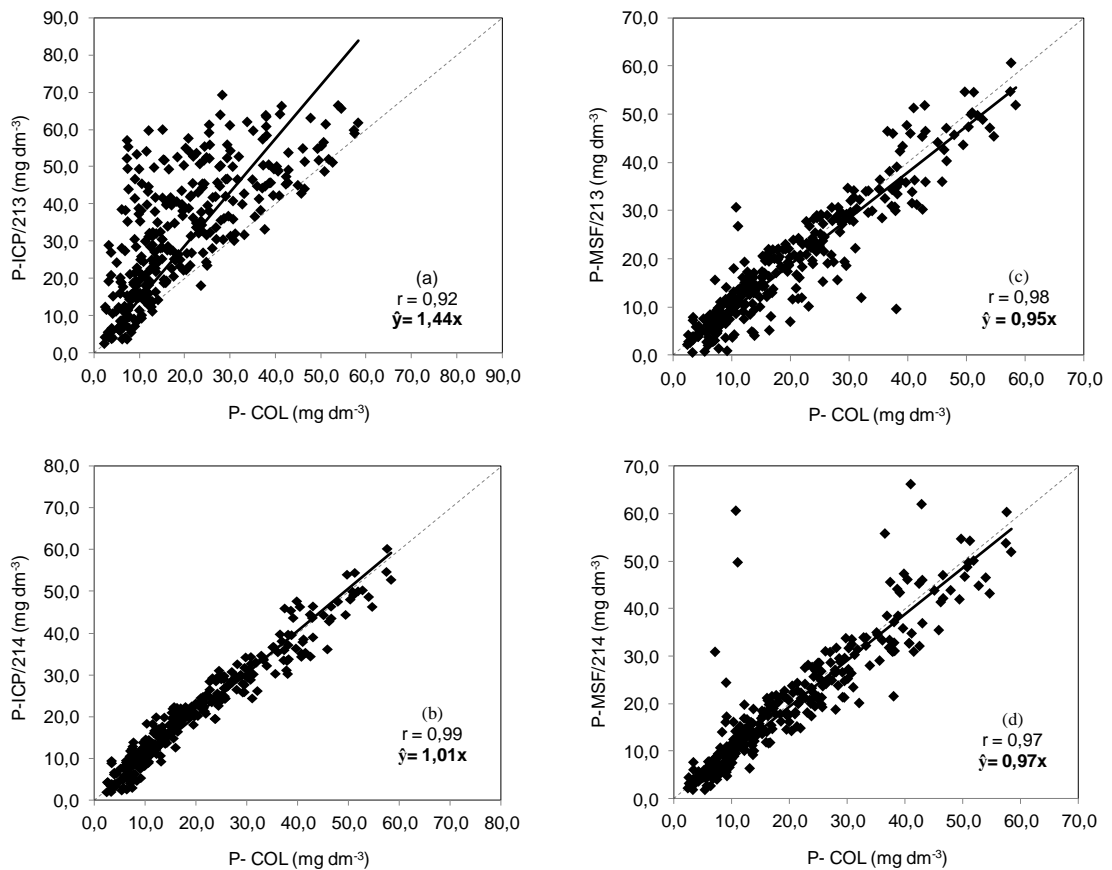


Figura 27. Relação entre os teores de P-ICP corrigidos por fator de 0,70 e o P-COL. A linha pontilhada indica a relação 1:1.

5.4 Conclusões

1. Em geral, tanto em soluções puras quanto em extratos de amostras de solo obtidos com a solução de Mehlich-1, o uso do *Multicomponent Spectral Fitting* aumentou a eficiência da técnica de ICP para determinar o valor exato do P em matrizes contendo diferentes concentrações de cobre;
2. Diferentemente do mencionado na literatura, a eficiência do ajuste do *Multicomponent Spectral Fitting* foi dependente da concentração do interferente e também da proporção analito/interferente presentes na amostra;
3. A linha espectral do fósforo em 213,618 nm foi mais sensível à concentração de cobre em solução do que a linha espectral em 214,914 nm. Assim, em matrizes contendo cobre é preferível utilizar esta em lugar daquela.

4. A correção dos resultados do fósforo determinado por ICP, nas linhas espectrais em 213,618 nm com MSF e 214,914 nm com e sem uso do algoritmo MSF, por um fator de 0,70, equivale aos teores determinados por COL, para os solos do sul do Brasil.

6. CONCLUSÕES GERAIS

Para os laboratórios de análises do solo, que utilizam a ICP OES como técnica analítica, na prática, não existem ganhos em utilizar o extrator Mehlich-3 devido a este não ter sido capaz de estimar os teores do Al e do Mn trocáveis no solo. Também não há motivo para substituir a solução de Mehlich-1, devido ao maior custo com os reagentes necessários para preparar a solução de Mehlich-3. Destaca-se, ainda, que o uso das soluções de Mehlich-1 e NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em conjunto com a técnica de ICP proporciona aos laboratórios a possibilidade de comparar os teores de K, Ca, Mg extraídos do solo aumentando a precisão dos resultados.

Embora as quantidades de enxofre, boro e manganês extraídos do solo pela solução de Mehlich-3 tenham sido diferentes aos dos extratores considerados referência, não significa, necessariamente, que o extrator não seja hábil em estimar a disponibilidade destes elementos. Para uma melhor avaliação seria necessária a condução de estudos de correlação e de calibração para verificar se as quantidades extraídas dos elementos possuem correlação com o absorvido pelas plantas e com a resposta à adubação.

Apesar da existência de vários métodos para correção de interferências quando se utiliza a técnica de ICP OES para análise de matrizes complexas, como solos, especial atenção deve ser dada a interferências espectrais e não espectrais devido à possibilidade de se aceitar valores incorretos como verdadeiros.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação da fertilidade do solo é o primeiro passo para a definição das medidas necessárias para correção e manejo da fertilidade de um solo. A análise química do solo é um dos métodos quantitativos mais utilizados para diagnosticar a fertilidade do solo. As análises químicas do solo para fins de avaliação de sua fertilidade tiveram grande desenvolvimento no Brasil a partir de 1965 com extensos trabalhos de seleção de métodos por meio de estudos de correlação e calibração. Não se pode negar o avanço ocorrido nos últimos 50 anos em termos de melhoria da infraestrutura dos laboratórios espalhados pelo Brasil.

Do ponto de vista da praticidade e facilidade de uso, um simples "fator de conversão" pelo qual um resultado de um método de análise de solo pode ser multiplicado é mais desejável. Embora as equações de regressão desenvolvidas neste estudo sejam adequadas para conversão dos resultados para métodos de referência e existirem estudos anteriores que produziram equações que podem ser usadas para converter os resultados obtidos com um método para os resultados "equivalentes" de um segundo método, salienta-se que mesmo em relações com coeficientes de determinação significativos, as equações de regressão produzida podem ser significativamente afetadas devido aos baixos coeficientes de correlação dos métodos e técnicas consideradas de referência. Dessa forma, chegamos num ponto em que devemos pensar na possibilidade da implantação de novos estudos de correlação e calibração das metodologias de análises de solo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVA, A. K. Micronutrients status of florida soils under citrus production. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 23, n. 17-20, p. 2493–2510, 1992.

ALVA, A. K. Comparison of Mehlich-3, Mehlich-1, ammonium bicarbonate-DTPA, 1.0 M ammonium acetate, and 0.2M ammonium chloride for extraction of calcium, magnesium, phosphorus, and potassium for a wide range of soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 24, n. 7-8, p. 603–612, 1993.

ARRUDA, M. A. Z.; ZAGATTO, A. G. A simple stopped-flow method with continuous pumping for the spectrophotometric flow-injection determination of boron in plants. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 199, p. 137–145, 1987.

BERGER, K. C.; TROUG, E. Boron determination in soils and plants. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 11, n. 10, p. 540–545, 1939.

BOEIRA, R. C. et al. Extração simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com solução de cloreto de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 5, p. 929–936, 2004.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Interpretação de resultados analíticos de fósforo pelos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2751–2756, 2008.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Disponibilidade de cobre e zinco em solos do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 3, p. 647–658, 2009.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Fósforo extraído pela solução de mehlich-1

determinado por colorimetria e ICP em solos do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 1, p. 263–268, 2010a.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Extração de cobre e de zinco por soluções multielementares em solos do sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 3, p. 670–673, 2010b.

BORTOLON, L. et al. Simultaneous Extraction of Phosphorus, Potassium, Calcium and Magnesium from Soils and Potassium Recommendations for Crops in Southern Brazil. **Pedosphere**, Amsterdam, v. 21, n. 3, p. 365–372, 2011a.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C.; KOVAR, J. L. Phosphorus availability to corn and soybean evaluated by three soil-test methods for southern Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 42, n. 1, p. 39–49, 2011b.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation and techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 2^a ed. USA: Perkin Elmer, 1997.

BOUMANS, P. W. J. M. Conversion of “Tables of Spectral-Line Intensities” for NBS copper arc into table for inductively coupled argon plasmas. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 36, n. 3, p. 169–203, 1981.

BRENNAN, D. et al. Evaluation of Mehlich-3 for extraction of copper and zinc from Irish grassland soils and for prediction of herbage content. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 39, n. 13-14, p. 1943–1962, 2008.

CABALLERO, E. C.; ÁLVAREZ V, V. H.; DOS SANTOS FERREIRA, A. Dosagem de sulfato por turbidimetria em solos tiomórficos. **Acta Agronomica**, Palmira, v. 63, n. 1, p. 42–47, 2014.

CANTARUTTI, R. B. et al. Avaliação da fertilidade do solo e recomendação de fertilizantes. In: NOVAIS, R. F. DE et al. (Ed.). **Fertilidade do Solo**. Minas Gerais: SBCS, 2007, p. 769-850.

CAREY, J. M.; CARUSO, J. A. Electrothermal vaporization for sample introduction in plasma source spectrometry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, Boca Raton, v. 23, n. 5, p. 397–439, 1992.

CARRERO, P. et al. A time-based injector applied to the flow injection spectrophotometric determination of boron in plant materials and soils. **Talanta**, Amsterdam, v. 40, n. 12, p. 1967–1974, 1993.

CIHACEK, L. J. et al. Comparison of seven $\text{SO}_4\text{-S}$ extraction methods for analysis by turbidimetry or ICP spectrometry. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 46, n. 20, p. 2649–2659, 2015.

DRGLIN, T. Determination of phosphorus in steel using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Material in Tehnologije**, Ljubljana, v. 39, n. 4, p. 119–123, 2005.

ECKERT, D. J.; WATSON, M. E. Integrating the Mehlich-3 extractant into existing soil test interpretation schemes. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, n. 5-8, p. 1237–1249, 1996.

FERNÁNDEZ, M. L. M.; ALVAREZ, E.; MONTERROSO, C. Aluminum and iron estimated by Mehlich-3 extractant in mine soils in Galicia, northwest Spain. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, n. 5-6, p. 599–612, 1998.

FERREIRA, G. B. et al. Comparing calcium chloride, barium chloride, and hot water extractions and testing activated charcoal plus azomethine-H dosage for boron determination in Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, n. 19-20, p. 3153–3167, 2001.

GARTLEY, K. L. et al. Comparison of soil test extractants used in Mid-Atlantic United States. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, n. 5-6, p. 873–895, 2002.

GESTRING, W. D.; SOLTANPOUR, P. N. Boron analysis in soil extracts and plant tissue. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 12, n. 8, p. 733–742, 1981.

GIANELLO, C.; AMORIM, M. B. Ammonium chloride solution as an alternative laboratory procedure for exchangeable cations in southern brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 46, supl. 1, p. 94–103, 2014.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Análise química para avaliação de fertilidade de solos tropicais, 1998. v. 3. (Série Didática).

GOODALL, P.; FOULKES, M. E.; EBDON, L. Slurry nebulization inductively coupled plasma spectrometry - the fundamental parameters discussed. **Spectrochim. Acta, Part B**, Oxford, v. 48B, n. 13, p. 1563–1577, 1993.

HILL, S. J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications**. 2. ed. Carlton: Blackwell, 2007.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOPKINS, B. G. et al. Boron fertilization and evaluation of four soil extractants: Russet Burbank Potato. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 41, n. 5, p. 527–539, 2010.

HU, B. et al. Recent progress in Electrothermal Vaporization–Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 42, n. 2, p. 203–234, 2007.

IATROU, M. et al. Determination of soil-available micronutrients using the DTPA and Mehlich-3 methods for greek soils having variable amounts of calcium carbonate. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 46, n. 15, p. 1905–1912, 2015.

IVALDI, J. C. et al. Multivariate methods for interpretation of emission spectra from the inductively coupled plasma. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 47B, n. 12, p. 1361–1371, 1992.

IVALDI, J. C.; BARNARD, T. W. Advantages of coupling multivariate data reduction techniques with simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectra. **Spectrochim. Acta, Part B**, Oxford, v. 48B, n. 10, p. 1265–1273, 1993.

JARVIS, I.; JARVIS, I. Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 95, n. 1-2, p. 1–33, 1992.

KÁNTOR, T. Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 56, n. 9, p. 1523–1563, 2001.

KEREN, R. Boron. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods**. Wisconsin, USA: Soil Science Society of America, 1996. p. 603–626.

KETTERINGS, Q. et al. A Comparison of soil sulfur extraction methods. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 75, n. 4, p. 1578, 2011.

KRASKE, C. R.; FERNANDEZ, I. J.; SPENCER, C. J.. A comparison of methods for measuring extractable Ca, Mg, K, Na, Mn, Al, Fe and P from New England forest soils. **Communications in Soil Science & Plant Analysis**, New York, v. 20, n. 3-4, p. 439–464, 1989.

KUO, S. Phosphorus. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods**. Wisconsin, USA: [s.n], 1996. p. 869–919.

LAMBKIN, D. C.; ALLOWAY, B. J. The problem of arsenic interference in the analysis of soils for cadmium by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam,, v. 256, n. 1, p. 77–81, 2000.

LI, P.; CAI, W.; SHAO, X. Improved inductively coupled plasma optical emission spectroscopy analysis of trace elements in complex matrices by chemometric resolution. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 30, n. 4, p. 936–940, 2015.

MALLARINO, A. P. Field calibration for corn of the Mehlich 3 soil phosphorus test with colorimetric and inductively coupled plasma emission spectroscopy determination methods. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, n. 6, p.1928–1934, 2003.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich-2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 15, n. 12, p. 1409–1416, 1984.

MERMET, J. M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 250, p. 85–94, 1991.

MERMET, J. M. Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 65, n. 7, p. 509–523, 2010.

MERMJZT, J. M.; TRASSY, C. A spectrometric study of a 40 MHz inductively coupled plasma-Discussion of spectral interferences and line intensities. **Spectrochim. Acta, Part B**, Oxford, v. 36, n. 4, p. 269–292, 1981.

MILAGRES, J. J. et al. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 2, p. 237–245, 2007.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical**

Chemistry. 5th ed. Harlow, UK: Ed. Pearson Education Ltda, 2005. 268 p.

MOREIRA, A.; CASTRO, C.; FAGERIA, N. K. Effects of boron application on yield, foliar boron concentration, and efficiency of soil boron extracting solutions in a xanthic ferralsol cultivated with banana in Central Amazon. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 42, p. 2169–2178, 2011.

MUNTER, R. C. Advances in soil testing and plant analysis technology. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 21, n. 13-16, p. 1831–1841, 1990.

MYLAVARAPU, R. S. et al. Evaluation of Mehlich-1 and Mehlich-3 extraction procedures for plant nutrients in acid mineral soils of Florida. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, n. 5-6, p. 807–820, 2002.

NAKAHARA, T. Application of hydride generation to the determination of trace concentrations of arsenic by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 131, p. 73–82, 1981.

NI, Y.; WU, Y.; KOKOT, S. Improved ICP-OES analysis of trace calcium in rare-earth matrices with the use of iterative target transformation factor analysis and Kalman filter. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 17, n. 6, p. 596–602, 2002.

NÖLTE, J. **ICP Emission Spectrometry - A Practical Guide**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2003.

OSTATEK-BOCZYNSKI, Z. A.; LEE-STEERE, P. Evaluation of Mehlich-3 as a universal nutrient extractant for Australian sugarcane soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 43, n. 4, p. 623–630, 2012.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo - decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 911–920, 2008.

PITTMAN, J. J. et al. Differences of phosphorus in Mehlich-3 extracts determined by colorimetric and spectroscopic methods. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 36, n. 11-12, p. 1641–1659, 2005.

PRITCHARD, M. W.; LEE, J. Simultaneous determination of boron, phosphorus and sulphur in some biological and soil materials by inductively-coupled plasma emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 157, p. 313–326, 1984.

RAIJ, B. VAN. New diagnostic techniques, universal soil extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, n. 7-8, p. 799-816, 1994.

REDD, S. A. et al. Mehlich-3 Extraction of boron in boron treated soils as compared to other extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 39, n. 7-8, p. 1245–1259, 2008.

RHEINHEIMER, D. S.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 2, p. 576–586, 2008.

ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. The effect of sodium on analyte ionic line intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: influence of the operating conditions. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 52, n. 4, p. 495–502, 1997.

RUSSO, R. E. et al. Laser ablation in analytical chemistry. **Analytical chemistry**, Washington, v. 85, n. 13, p. 6162–6177, 2013.

SANTOS, L. DA S. et al. Efeito do grau de moagem, do tipo de frasco e do volume vazio sobre a variabilidade analítica do fósforo extraído pelos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 5, p. 1478–1486, 2014a.

SANTOS, L. DA S.; SILVA, L. S. DA; GRIEBELER, G. Ácido ascórbico como agente redutor para determinação de fósforo por colorimetria. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 6, p. 1015–1018, 2014b.

SAPKOTA, A. et al. Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plant samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 540, n. 2, p. 247–256, 2005.

SCHLINDWEIN, J. A.; GIANELLO, C. Calibração de métodos de determinação de fósforo em solos cultivados sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 5, p. 2037–2049, 2008a.

SCHLINDWEIN, J. A.; GIANELLO, C. Nível de suficiência e índice de equivalência entre o fósforo determinado pelos métodos da resina de troca iônica e Mehlich-1. **Revista Brasileira Agrociências**, Pelotas, v. 14, n. 2, p. 299–306, 2008b.

SCHLINDWEIN, J. A.; GIANELLO, C. Fósforo disponível determinado por lâmina de resina enterrada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 1, p. 77–84, 2009.

SCHONINGER, E. L.; GATIBONI, L. C.; LINHARES, D. Método Mehlich-3 como substituinte ao HCl para extração de Cobre e Zinco em solos com alto teor de matéria orgânica do sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 7, p. 1200–1203, 2012.

SHARP, B. L. Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 2. Spray chambers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 3, n. 7, p. 939, 1988.

SHUMAN, L. M. et al. Comparison of Mehlich-1 and Mehlich-3 extractable soil boron with hot-water extractable boron. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 23, n. 1-2, p. 1–14, 1992.

SIKORA, F. J. et al. Comparison of colorimetric and ICP determination of phosphorus in Mehlich-3 soil extracts. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 36, n. 7-8, p. 875–887, 2005.

SIMS, J. T. A Comparison of Mehlich I and Mehlich III extractants as predictors of manganese, copper, and zinc availability in four Delaware soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 16, n. 10, p. 1039–1052, 1985.

SIMS, J. T. Comparison of Mehlich-1 and Mehlich-3 extractants for P, K, Ca, Mg, Cu and Zn in Atlantic coastal plain soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 20, n. 17-18, p. 1707–1726, 1989.

SIMS, J. T. et al. Evaluation of Mehlich-3 as an Agri-Environmental Soil Phosphorus Test for the Mid-Atlantic United States of America. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 66, n. 6, p. 2016–2032, 2002.

SING, R. Direct Sample Insertion Device for Inductively Coupled Plasma Spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 54, n. 3-4, p. 411–441, 1999.

SOARES, R. et al. Uso de ICP OES e titrimetria para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 5, p. 1553–1559, 2010.

SOARES, R. et al. Comparação de Métodos Convencional e Alternativo para Determinação de Sódio, Potássio e Fósforo em Extratos de Solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, p. 105–112, 2012.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Manual de Adubação e de Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 11. ed. [S.l.]: SBCS-NRS, 2016.

SOLTANPOUR, P. N. et al. Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods**. Wisconsin, USA: [s.n.], 1996. p. 91–139.

SOLTANPOUR, P. N.; WORKMAN, S. M.; SCHAWAB, A. P. Use of inductively-coupled plasma spectrometry for the simultaneous determination of macro and micronutrients in NH_4HCO_3 -DTPA extracts of soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 43, n. 1, p. 75–78, 1979.

STEPAN, M. et al. Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 56, n. 4, p. 443–453, 2001.

STEWART, I. I.; OLESIK, J. W. Transient acid effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Oxford, v. 13, n. 9, p. 843–854, 1998.

TABATABAI, M. A. Sulfur. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods**. Wisconsin, USA: [s.n.], 1996. p. 921–960.

TABER, H. G. Boron analysis of Mehlich No. 3 extractant with modified inductive coupled argon plasma techniques to eliminate iron interference. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n. 19-20, p. 2957–2963, 2004.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 147 p. (Boletim Técnico, 5).

THOMPSON, M.; WALSH, J. N. **A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry**. New York: Chapman and Hall, 1984.

TODOLÍ, J. L. et al. Elemental matrix effects in ICP-AES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 17, n. 2, p. 142–169, 2002.

TRAN, T. SEN et al. Evaluation of Mehlich-III extractant to estimate the available P in Quebec soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 21, n. 1-2, p. 1–28, 1990.

TURNER, B. L. et al. Interference by iron in the determination of boron by ICP-OES in Mehlich-III extracts and total element digests of tropical forest soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 47, n. 21, p. 2378–2386, 2016.

VALVERDE, C.; BASEIA, B.; BAGNATO, V. S. Mecanismos de alargamento de linhas espectrais atômicas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 38, n. 4, p. 1–12, 2016.

VAN VEEN, E. H.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. DE. Kalman filtering of data from overlapping lines in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 45B, n. 3, p. 313–328, 1990.

WEBB, B. L.; HANKS, D. H.; JOLLEY, V. D. A pressurized hot water extraction method for boron. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, n. 1-2, p. 31–39, 2002.

WRIGHT, R. J.; STUCZYNSKI, T. Atomic Absorption and Flame Emission Spectrometry. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods**. Wisconsin, USA: 1996, 1996. p. 65–90.

XIUHUAN, Y. et al. Direct determination of trace elements in tungsten products using an inductively coupled plasma optical emission charge coupled device detector spectrometer. **Spectrochim. Acta, Part B**, Oxford, v. 53, n. 10, p. 1405–1412, 1998.

XU, J.; KAWAGUCHI, H.; MIZUIKE, A. Spectral Interferences in the Determination of Phosphorus in Steel By Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry With an Echelle Monochromator. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 37, n. 2, p. 123–127, 1983.

ZBÍRAL, J.; NĚMEC, P. Comparison of Mehlich-2, Mehlich-3, CAL, EGNER, Olsen, and 0.01 M CaCl₂ extractants for determination of phosphorus in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, n. 15-18, p. 3405–3417, 2002.

ZBÍRAL, J.; NĚMEC, P. Comparison of Some Soil Extractants for Determination of Boron. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 40, n. 1-6, p. 96–105, 2009.

ZIADI, N. et al. Mehlich-3 Soil phosphorus as determined by Colorimetry and inductively coupled plasma. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 40, n. 1-6, p. 132–140, 2009.