

**RODRIGO BAZZARELLA PAULUCIO**

**DOSAGEM MULTIELEMENTAR EM EXTRATOS DE MEHLICH-3, MEHLICH-1 E  
DE KCl**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Víctor Hugo Alvarez V.

Coorientadores: Leonardus Vergütz  
Reinaldo Bertola Cantarutti

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

P333d  
2020 Paulucio, Rodrigo Bazzarella, 1996-  
Dosagem multielementar em extratos de Mehlich-3,  
Mehlich-1 e de KCl / Rodrigo Bazzarella Paulucio. – Viçosa,  
MG, 2020.  
133 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Víctor Hugo Alvarez Venegas.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.112-118.

1. Fertilidade do solo. 2. Solos - Análise.  
3. Espectrofotometria. 4. Fotometria de chama. I. Universidade  
Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de  
Pós-Graduação Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22 ed. 631.422

RODRIGO BAZZARELLA PAULUCIO

DOSAGEM MULTIELEMENTAR EM EXTRATOS DE MEHLICH-3, MEHLICH-1 E  
DE KCl

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 11 de maio de 2020.

Assentimento:

  
Rodrigo Bazzarella Paulucio  
Autor

  
Victor Hugo Alvarez V.  
Orientador

Aos meus pais, por todo o apoio e ensinamentos.

Dedico

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao Professor Víctor Hugo Alvarez V. pela orientação, e pelos ensinamentos.

Aos Professores Reinaldo Bertola Cantarutti e Leonardus Vergütz pelas contribuições durante a realização desse trabalho.

Aos Professores João Carlos Ker e Felipe Vaz Andrade pela ajuda na seleção das amostras de solo.

A todos os funcionários do Departamento de Solos, particularmente ao Marcus Vinicius, Carlos Fonseca, Antônio Carlos Alves Pinto, Janilson Gonçalves da Rocha e Adriana Corrêa Mendonça.

Aos colegas Cristian, Denison, Nicolás e Welldy.

A todas as pessoas que contribuíram para que fosse possível a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

RODRIGO BAZZARELLA PAULUCIO, filho de Julio Paulucio e Maria Luiza Bazzarella Paulucio, nasceu em Vitória – ES, em 31 de janeiro de 1996.

Cursou o Curso Técnico em Agropecuária no Instituto Federal do Espírito Santo Campus de Alegre – ES, concluindo o curso em dezembro de 2012.

Em março de 2013 iniciou a graduação em Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa, concluindo o curso em janeiro de 2018.

Em março de 2018, iniciou o curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas pela Universidade Federal de Viçosa.

## RESUMO

PAULUCIO, Rodrigo Bazzarella, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2020. **Dosagem multielementar em extratos de Mehlich-3, Mehlich-1 e de KCl.** Orientador: Víctor Hugo Alvarez V. Coorientadores: Leonardus Vergütz e Reinaldo Bertola Cantarutti.

O Mehlich-3 tem sido avaliado como uma alternativa à implementação em laboratórios de análise de solo como extrator multielementar na avaliação da fertilidade do solo, principalmente em conjunto com técnicas de dosagem que permitam quantificar em uma única série de análises a maioria dos analitos de interesse no extrato obtido do solo, como a espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES). Para garantir a confiabilidade nos resultados da análise de solo, todas as operações realizadas nas etapas de coleta e preparo de amostras, extração e dosagem devem ser padronizadas conforme as condições que foram calibradas as tabelas de interpretação das classes de fertilidade. Este trabalho foi desenvolvido sob as hipóteses de ser adequada a dosagem multielementar por ICP-OES nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L, com os objetivos de ajustar e caracterizar as dosagens de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em Mehlich-1, P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al em Mehlich-3,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em KCl 1 mol/L por ICP-OES, comparativamente às dosagens por espectrofotometria de absorção molecular (EAM), espectrofotometria de absorção atômica (EAA), fotometria de chama (FCM) e titulação ácido-base (TAB). Objetivou-se também avaliar os efeitos da variação no tempo de contato entre a amostra de solo e o volume de extrator nos resultados analíticos. A pesquisa foi realizada utilizando 28 amostras de solos com ampla variação química e física. Os solos foram agrupados em quatro amostras controle com base na caracterização química, utilizando a técnica de Tocher para de agrupamento por otimização. Os quatro controles foram utilizados no ajuste e caracterização dos métodos de dosagem, e as 28 amostras de solo foram utilizadas na etapa de comparação de métodos. Inicialmente, as curvas de calibração para cada técnica de dosagem foram caracterizadas quanto à sensibilidade aos analitos de interesse considerando a matriz de cada extrator, comparativamente à curvas preparadas em água. Foram determinados para cada método de dosagem os limites de detecção (LiD) e quantificação (LiQ) para cada analito de interesse no extrato. Para avaliar o efeito da padronização na etapa de extração, os tratamentos consistiram em

um fatorial  $4 \times 2$ , com quatro solos controle e dois tempos de contato amostra:extrator, 0 h (filtragem logo após a agitação) e filtragem após 16 h de repouso do extrato, com três repetições, analisados como um delineamento inteiramente casualizado (DIC). A precisão de dosagem em cada série de análise foi avaliada pelo coeficiente de variação da análise de variância para cada analito pelos diferentes métodos de dosagem. A comparação entre os métodos de dosagem foi realizada utilizando os 28 solos coletados. A diferença encontrada entre os valores obtidos por EAM, FCM, EAA e por ICP-OES para cada analito pelos três extratores nos 28 solos analisados foram correlacionadas com os valores de pH, acidez potencial (HAI), soma de bases (SB), CTC efetiva (t), matéria orgânica (MO) e fósforo remanescente (P-rem). Aos dados dos teores obtidos por cada método de dosagem nos 28 solos, variando o tempo de contato entre a amostra e o extrator após a agitação (0 e 16 h), foram ajustados o modelo linear, e os coeficientes testados se diferiam de 0 e 1 para intercepto e inclinação, respectivamente. Todas as técnicas apresentaram bom ajuste quanto às curvas de calibração, com maior efeito de matriz para a dosagem de P por colorimetria, e nas dosagens por ICP-OES em extrato de KCl 1 mol/L. Os valores de LiD e LiQ foram inferiores por ICP-OES para a dosagem de K, Fe, Mn, Zn e Cu, e superiores para P, Ca e Mg. Os métodos de dosagem por ICP-OES, EAM, EAA foram precisos nas matrizes testadas para a maioria dos analitos estudados, a exceção de K por FCM em Mehlich-3, acidez trocável por TAB em KCl 1 mol/L, Fe em KCl 1 mol/L por ICP-OES e  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em KCl 1 mol/L (10:100 v/v solo/extrator) por EAA e ICP-OES, cujas variações foram superiores a 10 %. O aumento do tempo de contato entre a amostra de solo e o extrator após a agitação aumentou os teores dos diferentes analitos nos extratos, de forma mais expressiva para Fe e Mn. Exceção ocorreu para P, cujos teores nos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3 diminuíram com o aumento do tempo de contato entre o solo e os extratores, após a agitação. Os métodos de dosagem por EAM, FCM, EAA e TAB diferem do ICP-OES em Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L para todos os analitos avaliados pelo teste de identidade de métodos. O pH em água apresentou maior correlação com a diferença entre as dosagens por EAM, FCM, EAA e TAB em relação ao ICP-OES para a maioria dos analitos, e os valores de t e SB para os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Palavras-chave:** Fertilidade do solo. Métodos de dosagem. Análise de solo.

## ABSTRACT

PAULUCIO, Rodrigo Bazzarella, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2020. **Multi-element measurement in Mehlich-3, Mehlich-1 and KCl extractions.** Adviser: Víctor Hugo Alvarez V. Co-advisers: Leonardus Vergütz and Reinaldo Bertola Cantarutti.

Mehlich-3 has been evaluated as an alternative to implement in soil analysis laboratories as a multi-element extractant to assess soil fertility, mainly with measurement techniques that allow to quantify most analytes in a single series of analyzes in the soil extraction solution, such as inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). To guarantee the reliability in the soil analysis results, all operations performed in the steps of collecting and preparing samples, extraction and measurement must be standardized according to the conditions that have been calibrated in fertility class interpretation tables. This work was developed assuming that ICP-OES is suitable for multi-element measurements in Mehlich-1, Mehlich-3 and KCl 1 mol/L extractions, purposing to adjust and characterize the measurements of P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn and Cu in Mehlich-1; P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu and Al in Mehlich-3;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  in KCl 1 mol/L with ICP-OES, compared to measurements with molecular absorption spectrometry (MAS), atomic absorption spectroscopy (AAS), flame photometry (FP) and acid-base titration (ABT). The objective was also to evaluate the effects of the variation in contact time between the soil sample and the extractant volume on the analytical results. This research was carried out using 28 soil samples with a wide chemical and physical variation. Soils were grouped into four control samples based on chemical characterization, using Tocher's technique for grouping by optimization. The four control samples were used to adjust and characterize the measurement methods, and the 28 soil samples were used in the method comparison stage. Initially, calibration curves for each measurement technique were characterized in terms of sensitivity to the analytes of interest considering the matrix of each extractant, compared to the curves prepared in water. Limits of detection (LiD) and quantification (LiQ) for each analyte of interest in the extracts were determined for each measurement method. To evaluate the effect of standardization in the extraction stage, treatments were arranged in a factorial scheme ( $4 \times 2$ ), combining the four control soils and two soil:extractant contact times: 0 h (filter extracts after shaking) and filter after 16 h that the extracts

rest, with three replications, and analyzed as a completely randomized design (CRD). The measurement precision in each series of analysis was evaluated by the coefficient of variation of the analysis of variance for each analyte by the different measurement methods. The comparison between measuring methods was performed using the 28 soils collected. The difference found between the values obtained with MAS, FP, AAS and ICP-OES for each analyte by the three extractants in the 28 soils analyzed were correlated with the values of pH, potential acidity (PA), sum of base cations (SBC), effective cation exchange capacity (ECEC), organic matter (OM) and remaining P in solution (Rem-P). Linear models were adjusted with the analyte concentration data obtained with each measuring method in the 28 soils, varying the contact time (0 and 16 h) between soil and extractants after shaking, and the models coefficients were tested to see if they differed from 0 and 1 for intercept and slope, respectively. All techniques showed good adjustment in terms of calibration curves, with a greater matrix effect for the measurement of P by colorimetry, and in the measurements by ICP-OES in 1 mol/L KCl extractant. LiD and LiQ values were lower with ICP-OES for the measurement of K, Fe, Mn, Zn and Cu, and higher for P, Ca and Mg. Measuring methods with ICP-OES, MAS, AAS were accurate in the tested matrices for most of the studied analytes, with the exception of K with FP in Mehlich-3, exchangeable acidity with ABT in KCl 1 mol/L, Fe in KCl 1 mol/L with ICP-OES and  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in KCl 1 mol/L (10:100 v/v soil/extractant) with AAS and ICP-OES, whose variations were greater than 10 %. The increase in the contact time between the soil and the extractant after shaking increased the levels of different analytes in the extracts, more significantly for Fe and Mn. Exception occurred for P, whose contents in Mehlich-1 and Mehlich-3 extracts decreased with the increase in the contact time between the soil and the extractants, after shaking. The measuring methods with MAS, FP, AAS and ABT differed from ICP-OES in Mehlich-1, Mehlich-3 and KCl 1 mol/L for all analytes evaluated by the identity test method. The pH in water showed a higher correlation with the difference between the measurements done with MAS, FP, AAS and ABT in relation to those made with ICP-OES for most analytes, and the values of ECEC and SBC for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  cations.

**Keywords:** Soil fertility. Measurement methods. Soil analysis.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	15
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	22
3.1	Seleção e coleta das amostras de solo .....	22
3.2	Preparo das amostras controle .....	26
3.3	Obtenção dos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L .....	27
3.4	Métodos de dosagem .....	28
3.4.1	Dosagem por espectrofotometria de absorção molecular (EAM) .....	29
3.4.2	Dosagem por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) .....	30
3.4.3	Dosagem por fotometria de chama (FCM) .....	32
3.4.4	Dosagem por titulação ácido-base (TAB) .....	32
3.4.5	Dosagem por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) .....	33
3.5	Limites de detecção e quantificação .....	35
3.6	Tempo de contato entre solo e extrator e precisão de dosagem .....	37
3.7	Comparação entre métodos de dosagem .....	37
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	39
4.1	Curvas de calibração .....	44
4.2	Limites de detecção, quantificação e precisão .....	63
4.3	Teste de identidade de métodos .....	100
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	111
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	112
	<b>APÊNDICE A</b> .....	119

## 1 INTRODUÇÃO

A análise química de solo representa uma importante ferramenta à disposição para a tomada de decisão quanto ao manejo da adubação, para o incremento e manutenção da matéria orgânica do solo, monitoramento de áreas contaminadas por metais, uma ferramenta necessária frente à necessidade de otimização e melhorias na eficiência de utilização de fertilizantes, redução de danos ambientais resultantes do uso excessivo de corretivos e fertilizantes, e no controle de um dos importantes componentes dos custos de produção.

Dentre as metodologias disponíveis para a realização de recomendações de corretivos e fertilizantes com base nos resultados da caracterização química do solo, são amplamente difundidos e utilizados os manuais com tabelas de interpretação de classes de fertilidade. Essas classes funcionam como um critério de comparação, gerado a partir de resultados de pesquisas de correlação e calibração de métodos de análises de solo, que por meio de modelos empíricos, permitem adequar a disponibilidade de nutrientes a um referencial definido para cada cultura, sob as condições vigentes nas diferentes regiões produtoras.

O resultado obtido pelo laboratório para uma amostra de solo submetida a um método de análise resulta no valor de um índice (SIMS, 1993), valor este atestado por experimentos de correlação, como sendo o teor do nutriente recuperado por um extrator em condições de rotina, dependente da disponibilidade do nutriente no solo, e que se correlacione estreitamente com o conteúdo deste na parte aérea das plantas indicadoras (ALVAREZ V., 1996). Na posterior etapa de calibração, é realizada a modelagem entre os índices estimados pelo extrator e a produção da cultura indicadora (SIMS, 1993). Por meio da curva de resposta da cultura e da taxa de recuperação do extrator em diferentes solos, como função da disponibilidade do nutriente condicionada por aplicação de doses crescentes do fertilizante, se define os limites das classes de fertilidade, e os modelos que permitem calcular as doses do fertilizante, necessária para se atingir o melhor rendimento econômico da cultura nos diferentes solos (ALVAREZ V., 1996).

Pelo sistema descrito, a quantificação de cada analito, nutriente de interesse por diferentes extratores, que são os índices citados anteriormente, permeiam todo o processo de ajuste das tabelas presentes nos manuais de recomendação de corretivos e fertilizantes. Isso implica em uma necessidade de padronização quanto

às definições operacionais utilizadas nas etapas de extração e de dosagem, e um sistema rigoroso de controle de qualidade por parte dos laboratórios de análise química, uma vez que os resultados gerados pelos laboratórios serão utilizados na comparação com os valores de referência calibrados para cada cultura.

Assim, os métodos de análise química de solo, que incluem além do extrator, todas as demais definições operacionais utilizadas no método, devem ser padronizadas incluindo todos os procedimentos a serem seguidos durante a etapa de extração (CANTARUTTI *et al.*, 2007).

Entre os diferentes programas de controle de qualidade de análises químicas de solo em atuação no Brasil, há algumas variações quanto aos extratores utilizados (CANTARUTTI *et al.*, 2007). Mesmo dentro de um mesmo laboratório, para a completa caracterização química de uma amostra de solo, várias séries de dosagens devem ser realizadas, utilizando diferentes extratores, cada qual avaliado como adequado aos diferentes nutrientes, foco da caracterização.

Entre os extratores utilizados para a avaliação da fertilidade do solo, o Mehlich-1 (MEHLICH, 1953) é amplamente utilizado para a avaliação dos teores disponíveis de P, K, Fe, Mn, Zn e Cu (RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVAREZ V., 1999; SBCS/NEPAR, 2017; TEDESCO *et al.*, 2004). O extrator KCl 1 mol/L é utilizado para avaliação da acidez trocável ( $M^{X+}$ ),  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  (CAMARGO *et al.*, 2009; RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVAREZ V., 1999; SBCS/NEPAR, 2017; TEDESCO *et al.*, 2004;). A resina de troca iônica é utilizada para avaliar a disponibilidade de P (CAMARGO *et al.*, 2009; TEDESCO *et al.*, 2004;). O  $CH_3COONH_4$  1 mol/L a pH 7 é utilizado para avaliar  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  (CAMARGO *et al.*, 2009), HCl 0,1 mol/L para Cu e Zn (TEDESCO *et al.*, 2004), Oxalato de amônio a pH 3 para Fe (TEDESCO *et al.*, 2004), e a solução de DTPA-TEA a pH 7,3 como complexante para avaliar Fe, Mn, Zn e Cu (CAMARGO *et al.*, 2009). A análise de B é realizada pelo método da água quente em forno de micro-ondas, utilizando como extratores  $BaCl_2$  1,25 g/L, ou água (ABREU *et al.*, 1994).

Tendo em vista que essa variabilidade entre os extratores implica na necessidade de um maior número de análises a serem realizadas durante a caracterização do solo, para um laboratório de análise química seria vantajosa a utilização de um extrator que seja capaz de avaliar em um único procedimento a disponibilidade de vários nutrientes, principalmente associado à utilização de técnicas

de dosagem que permitam a quantificação de todos os analitos de interesse presentes no extrato, em uma única série de análises (RAIJ, 1994).

A solução de Mehlich-3 (MEHLICH, 1984) tem sido avaliada como uma alternativa a ser adotada como extrator multielementar em laboratórios de análise de solo. Sua característica multielementar, associada à utilização de técnicas de dosagem como a espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES), tem sido avaliada como uma alternativa para o aumento da eficiência nas análises de solo em laboratórios de rotina.

Na etapa de dosagem, devido aos efeitos da matriz resultante da composição do extrator, o método deve ser ajustado conforme a técnica analítica escolhida, e avaliado de modo a garantir a qualidade dos resultados para a matriz presente nas amostras (INMETRO, 2003). No entanto, a adoção de um novo extrator, e a implementação de uma diferente técnica de dosagem devem ser avaliados com atenção à qualidade dos resultados obtidos (RAIJ, 1994), principalmente ao considerar a utilização de tabelas de recomendação calibradas utilizando diferentes técnicas de dosagem.

Neste sentido, tornam-se necessários estudos que foquem nos aspectos metodológicos envolvidos na utilização da técnica de ICP-OES em conjunto com o extrator Mehlich-3, sua padronização, e a avaliação dos resultados obtidos, comparativamente às demais técnicas de dosagem comumente empregadas na análise química de solo.

O presente trabalho foi desenvolvido buscando avaliar as hipóteses:

O ICP-OES é adequado à quantificação multielementar em análises de rotina nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L.

A característica multielementar do Mehlich-3 em conjunto com o ICP-OES, possibilitam a quantificação de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al no extrato obtido do solo, de forma rápida e em uma única análise, com boa precisão.

Teve-se por objetivos com este trabalho:

Ajustar os métodos de dosagem de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al em extrato de Mehlich-3, de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em extrato de Mehlich-1 e de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em extrato de KCl 1 mol/L por ICP-OES.

Caracterizar os métodos de dosagem dos diferentes analitos pelas técnicas de ICP-OES, espectrofotometria de absorção molecular (EAM), fotometria de chama

(FCM) e espectrofotometria de absorção atômica (EAA) nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L quanto aos limites de detecção e quantificação.

Comparar a dosagem dos diferentes analitos nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L por ICP-OES, com os métodos padrões de dosagem já utilizados nos laboratórios de análise química de solo em Minas Gerais, por EAM, FCM, EAA e titulação ácido-base (TAB).

Avaliar a influência da variação no tempo de contato entre a amostra de solo e a solução extratora nos resultados dos teores de macronutrientes e micronutrientes de interesse nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Esta revisão de literatura discorre a respeito da utilização do extrator Mehlich-3 em conjunto com a técnica de dosagem por ICP-OES para a avaliação da fertilidade do solo. No texto são apresentados e discutidos aspectos teóricos e resultados de pesquisas relacionadas ao modo de ação do extrator, e à influência de atributos do solo nos teores de macronutrientes e micronutrientes de interesse no extrato de Mehlich-3. São também abordados resultados de pesquisas envolvendo a dosagem por ICP-OES em conjunto com o extrator Mehlich-3, comparativamente a outras técnicas, como a EAM, EAA e FCM. Por fim, tendo em vista a importância de se atestar a qualidade dos dados gerados pelo emprego dos diferentes métodos de dosagem na quantificação dos diferentes analitos de interesse no extrato obtido do solo, são também discutidos aspectos relacionados à importância da padronização dos métodos de dosagem, e algumas características dos métodos utilizadas para o controle de qualidade em análises químicas quantitativas.

Utilização da solução de Mehlich-3 como extrator multielementar na avaliação da fertilidade do solo

O extrator Mehlich-3 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2 mol/L,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,25 mol/L,  $\text{NH}_4\text{F}$  15 mmol/L,  $\text{HNO}_3$  13 mmol/L e EDTA 1 mmol/L) foi proposto em 1984 para a avaliação da disponibilidade de P, K, Ca, Mg, Na, Mn, Zn e Cu, a partir de uma modificação do Mehlich-2 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2 mol/L,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2 mol/L,  $\text{NH}_4\text{F}$  15 mmol/L,  $\text{HCl}$  12 mmol/L) (MEHLICH, 1978), objetivando aumentar a amplitude de sua faixa de utilização, incluir a avaliação da disponibilidade de Cu, e reduzir o efeito corrosivo do extrator ao substituir o ânion  $\text{Cl}^-$  pelo  $\text{NO}_3^-$  (MEHLICH, 1984).

Seu princípio de funcionamento se baseia na ação de dissolução do  $\text{H}^+$  e na presença de agentes complexantes como o  $\text{F}^-$  e o EDTA (BORTOLON; GIANELLO; SCHLINDWEIN, 2009, FARIAS *et al.*, 2009). A acidez dos componentes do extrator é responsável pela dessorção do P adsorvido ao solo e pela dissolução de formas precipitadas de P. O  $\text{CH}_3\text{COOH}$  é menos efetivo na solubilização de formas de P ligadas ao Ca (MEHLICH, 1984), o  $\text{HNO}_3$  atua na extração de formas de P ligadas a ferro (P-Fe), P ligado a alumínio (P-Al) e micronutrientes, e o  $\text{NH}_4^+$  presente no

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{F}$  atua na extração de cátions básicos (BORTOLON; GIANELLO; SCHLINDWEIN, 2009). O ânion  $\text{F}^-$  atua na extração de P-Al, devido a formação de complexo entre o  $\text{F}^-$  e o Al em pH ácido tamponado pelo  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (BEEGLE, 2005; KAMPRATH; WATSON, 1980; NOVAIS; SMYTH, 1999), e o EDTA age como um complexante, facilitando a extração de micronutrientes, principalmente o Cu (MEHLICH, 1984).

O Mehlich-3 tem sido considerado como uma alternativa a ser adotada nos laboratórios de análise de solo em substituição ao Mehlich-1, pelas vantagens relacionadas à sua capacidade de extração multielementar associada à utilização de dosagem por ICP-OES (JONES JR., 1990; RAIJ, 1994). Outras vantagens da utilização de um extrator multielementar como o Mehlich-3, são a redução no tempo gasto para a realização das análises, nos custos com reagentes (IATROU *et al.*, 2015), e a facilidade de adaptação à laboratórios de rotina (CANCELA; ABREU; PAZ-GONZÁLEZ, 2002), com menor necessidade de manipulação do extrato ao realizar a dosagem por ICP-OES (JONES JR., 1990).

Diversos trabalhos descritos na literatura têm avaliado a efetividade do extrator Mehlich-3 para a determinação dos teores disponíveis de macronutrientes e micronutrientes no solo. Bortolon e Gianello (2012), trabalhando com solos do Rio Grande do Sul obtiveram boas correlações entre os teores de P e K por Mehlich-3 e Mehlich-1, de Ca e Mg por Mehlich-3, Mehlich-1 e KCl 1 mol/L e de Cu e Zn por Mehlich-3, Mehlich-1 e HCl 0,1 mol/L, indicando ambos os extratores, Mehlich-1 e Mehlich-3, como opções eficientes para a determinação da disponibilidade de P, K, Ca, Mg, Cu e Zn em solos do Rio Grande do Sul.

Considerando a influência de características e propriedades do solo nos teores de P pelo Mehlich-3, este tem apresentado sensibilidade à capacidade tampão de P do solo. Essa capacidade tampão de P é a resistência com que o solo deixa variar a concentração, ou atividade do nutriente na solução do solo, retirando o nutriente para a fase sólida quando há um acréscimo de sua concentração em solução, ou repondo o nutriente a partir da fase sólida quando sua concentração em solução diminui (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007). Como influência da capacidade tampão do solo, para extratores ácidos como o Mehlich-1, utilizado na avaliação da disponibilidade de P, em solos que apresentam alta CT ocorre uma redução na escala em que são expressos os teores obtidos pelo extrator (menores taxas de recuperação e menor nível crítico de P), devido ao desgaste de seu poder de extração (BONFIM *et al.*, 2004;

REIS, J. V., 2016). Esse comportamento implica na necessidade de considerar um estimador dessa CT para estratificar os solos e as classes de interpretação desses resultados (ALVAREZ V. *et al.*, 1999). Também para o Mehlich-3 essa estratificação dos níveis críticos de P é justificada, pelo aumento da taxa de recuperação de P pelo extrator Mehlich-3 com a redução da CT do solo, e o aumento da correlação entre os teores disponíveis de P por Mehlich-3 e o conteúdo de P acumulado na parte aérea das plantas ao separar os solos em classes de acordo com o fósforo remanescente (P-rem) (REIS, J. V., 2016).

Com relação à influência de diferentes fontes de fósforo nos teores disponíveis deste nutriente, o extrator Mehlich-3 tem apresentado melhores correlações com a absorção do nutriente pela cultura em solos que contenham maiores quantidade de apatita (P-Ca), comparativamente ao Mehlich-1 (BRASIL; MURAOKA, 1997). Essa superioridade do Mehlich-3 em relação a não superestimação do teor disponível de P em solos com maior quantidade de P-Ca pode estar relacionada à presença do CH<sub>3</sub>COOH no Mehlich-3, que por ser um ácido fraco, tem menor ação quanto a dissolução de formas de P-Ca (MEHLICH, 1984).

O Zn é outro nutriente que pode apresentar variação nos teores disponíveis pelo Mehlich-3 em diferentes solos, a depender do material de origem e dos valores de pH (CANCELA; ABREU; PAZ-GONZÁLEZ, 2002). A variação da taxa de recuperação de Zn pelo Mehlich-3 influenciada pela proporção de argila, P-rem e pH, indicam a sensibilidade do Mehlich-3 à capacidade tampão de Zn (RODRIGUES *et al.*, 2012).

Aspiazú (2004) estimou as taxas de recuperação de Fe e Mn pelos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em solos de Minas Gerais e da Bahia, e avaliou a influência da calagem e de características e propriedades do solo nas taxas de recuperação pelos extratores. Considerando a capacidade tampão do solo, o autor observou relação entre as taxas de recuperação de Fe e Mn pelos extratores e os teores de matéria orgânica, proporção de argila e equivalente de umidade. Segundo Mielki *et al.* (2016), o comportamento dos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 com relação à disponibilidade de Fe no solo pode ser afetado por propriedades químicas e físicas dos solos, bem como pelas diferentes formas de Fe presentes no solo. Mielki *et al.* (2016) consideraram os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 não adequados para a avaliação da disponibilidade de Fe para a cultura do milho, pela falta de correlação entre os teores do nutriente pelo extrator e o acumulado pelas plantas.

Apesar da complexidade envolvida na escolha de qual extrator utilizar para os diferentes nutrientes ou culturas, e todos os fatores que influenciam nessa escolha, a posterior etapa de dosagem desses nutrientes nos extratos obtidos do solo deve ser considerada igualmente importante, e cuidados devem ser tomados quanto à padronização dos métodos de dosagem, quanto à metodologia utilizada e o emprego de diferentes técnicas de dosagem.

Estudos com o objetivo de avaliar a identidade ou a relação existente entre os teores de nutrientes pelo extrator Mehlich-3 e os demais extratores padrões já utilizados em análise de solo, tem permitido a obtenção de equações de conversão dos valores obtidos pelo Mehlich-3 nos teores pelos demais métodos já utilizados, e a adaptação de tabelas de interpretação para o Mehlich-3 (BORTOLON; GIANELLO, 2008, 2012; REIS, J. V., 2016). Estudos semelhantes também têm sido desenvolvidos buscando estabelecer relações de conversão entre os teores obtidos por diferentes técnicas de dosagem (BORTOLON; GIANELLO, 2010; PITTMAN *et al.*, 2005).

Milagres (2003) comparou as dosagens dos principais analitos avaliados em análises químicas de solo empregando diferentes extratores por ICP-OES, comparativamente à espectrofotometria de absorção molecular (EAM), fotometria de chama (FCM), espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e titulação ácido-base (TAB). O autor concluiu no estudo que há identidade apenas entre os métodos de dosagem de  $\text{Ca}^{2+}$  por ICP-OES e por EAA em extrato de KCl 1 mol/L, sendo os resultados por ICP-OES diferentes das demais técnicas de dosagem avaliadas, para todos os analitos e extratores utilizados.

Pittman *et al.* (2005) compararam as dosagens de P por colorimetria e por ICP-OES em extrato de Mehlich-3, e encontraram diferença entre os valores obtidos por ambas as técnicas, embora tenham apresentado entre si alta correlação. Os autores concluíram que há a necessidade de calibração das recomendações de fertilizantes fosfatados utilizando o ICP-OES, ou da conversão dos teores de P por ICP-OES em valores na escala dos resultados obtidos por colorimetria, por meio do uso de equações de conversão.

Para a dosagem de micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn) em extratos de Mehlich-1, Soares *et al.* (2013) compararam as técnicas de ICP-OES e EAA utilizando duas razões solo:extrator (1:10 e 1:5 m/v). Comparando as dosagens por ICP-OES e por EAA, os autores encontraram identidade entre os teores de Fe, Mn e Zn para relação 1:10, ao passo que para a relação 1:5 houve identidade entre Fe e Mn. Para

Cu (1:10) e para Cu e Zn (1:5) os teores foram estatisticamente diferentes. Comparando os resultados obtidos entre as relações solo:extrator 1:10 e 1:5, os teores de Fe, Mn, Zn e Cu foram diferentes tanto por ICP-OES quanto por EAA. Esses resultados exemplificam a importância de se padronizar todas as definições operacionais do método, desde a extração até a dosagem.

#### Controle de qualidade em análises químicas de solo

Em um laboratório de análise química de solo, as técnicas de dosagem mais comumente utilizadas nas análises de rotina são as titulométricas, potenciométricas e espectrofotométricas (CAMARGO *et al.*, 2009; PROFERT, 2005; SBCS/NEPAR, 2017). A quantificação pelas técnicas titulométricas se baseiam na estequiometria das reações envolvidas, mais comumente a neutralização ácido-base, oxi-redução e reações de complexação. A potenciometria é utilizada para determinar o valor de pH nos solos, e as técnicas espectrofotométricas utilizam de calibração univariada ou multivariada (FERREIRA, M. M. C., 2015), para quantificar analitos de interesse utilizando as técnicas de EAM, EAA, FCM e ICP-OES.

A aplicação de cada uma dessas técnicas de dosagem diariamente nos laboratórios de análise química de solo, exige a utilização de medidas de controle de qualidade intralaboratorial e interlaboratorial, de modo a garantir que os resultados obtidos sejam adequados ao objetivo que lhes são propostos, avaliar a fertilidade do solo (CANTARELLA *et al.*, 2001; LOPES; GUILHERME, 2007). A utilização de cartas controle, a participação em programas de avaliação de qualidade interlaboratorial, e a utilização de amostras controle internamente, em todas as séries de análises, são medidas utilizadas pelos laboratórios para o controle de qualidade.

Com relação às técnicas espectrofotométricas, a forma como é preparada a curva de calibração em análises quantitativas (superposição de matriz, adição de padrão), e algumas características relacionadas à interação entre a resposta medida pelo aparelho de dosagem, com a matriz presente nas amostras que contém o analito, juntamente com os demais constituintes e possíveis interferentes na matriz, podem influenciar os resultados obtidos, e devem portanto ser consideradas na escolha e no ajuste dessas técnicas de dosagem (BRUCE; MINKKINEN; RIEKKOLA, 1998; RIBANI *et al.*, 2004; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Para as análises que apresentam sinal de ruído, ou seja, quando amostras em branco apresentam em média valores diferentes de zero, uma importante informação a respeito do método consiste em seu limite de detecção (LiD), que é o menor valor de concentração que se diferencie do branco, ou seja, quando se pode dizer que há a presença do analito na amostra ao mesmo tempo em que se minimizam as probabilidades de ocorrência de um resultado falso positivo ou falso negativo (FERREIRA, M. M. C., 2015).

Porém, quando se considera concentrações tão baixas quanto o LiD, a ocorrência de erros de medida, ou a variabilidade nessa faixa de concentração passa a ser muito grande em relação à média da concentração do analito, resultando em valores muito altos de coeficiente de variação e baixa precisão (FERREIRA, M. M. C., 2015). Por esse motivo, busca-se conhecer para o método, qual é a menor concentração do analito que possa ser quantificada com uma precisão aceitável, o início da faixa de concentração em que se pode quantificar o analito na amostra, ou o limite de quantificação do método (LiQ) (INMETRO, 2003).

O LiQ é o início da faixa de trabalho para o método, que é a faixa de concentração na qual se tem modelada a relação entre a resposta analítica e a concentração do analito na solução de leitura por meio da curva de calibração (INMETRO, 2003; PIMENTEL; BARROS NETO, 1996).

A sensibilidade de um método de análise química está relacionada a sua capacidade de detectar pequenas variações na concentração do analito de interesse (INGLE JR., 1974; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). A definição de sensibilidade para um método analítico é variável na literatura, e sua estimativa dependente da técnica de dosagem empregada (BRUCE; MINKKINEN; RIEKKOLA, 1998; INGLE JR., 1974). A definição de sensibilidade com base na inclinação da curva de calibração não indica, quantitativamente, qual é o menor incremento na concentração do analito necessário para causar uma mudança no sinal analítico (SKOOG *et al.*, 2006). Nesse sentido, a sensibilidade tem sido abordada em conjunto com a precisão das medidas, em termos de sensibilidade analítica ou resolução (INGLE JR., 1974; PARDUE, 1997; SKOOG *et al.*, 2006).

A resolução de quantificação de um método é definida como a menor variação na concentração do analito que causa uma variação no sinal analítico (INMETRO, 2012). Uma indicação do comportamento das variáveis que afetam a resolução de quantificação é importante por exemplo, na interpretação dos resultados

em termos de classes. Quanto mais preciso e sensível for um método, mais facilmente serão estratificadas as amostras em classes, por serem mais facilmente distinguidas pelo método, o que pode permitir uma melhor caracterização das amostras.

Diante do exposto, o extrator Mehlich-3 se apresenta como uma opção a ser adotada como extrator multielementar para análise de solo, com destaque quanto à dosagem conjunta com o ICP-OES. Porém, estudos que busquem a caracterização e a padronização do método de dosagem multielementar por ICP-OES em extrato de Mehlich-3 em um amplo conjunto de solos, comparativamente aos métodos atualmente utilizados nos laboratórios de análise química de solo são necessários, de forma a avaliar o potencial de utilização dos resultados obtidos por ICP-OES no modelo de recomendação até então em utilização em Minas Gerais.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV). O trabalho teve início com a seleção, coleta e preparo das amostras de solo utilizadas durante a condução da pesquisa, e seguiu com o preparo das amostras de solo controle, ajuste dos métodos de dosagem e o teste de identidade de métodos.

#### 3.1 Seleção e coleta das amostras de solo

Para a execução das análises em laboratório foram utilizadas 28 amostras de solos provenientes de áreas selecionadas nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo e Bahia (**Tabela 1**), coletadas da camada de 0 a 20 cm de profundidade, objetivando obter uma ampla variabilidade quanto às suas características químicas e físicas, variabilidade necessária aos estudos que se propõem avaliar métodos de análises químicas. Após a coleta, as amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm.

**Tabela 1** - Amostras de solo utilizadas nas análises de laboratório

(Continua)

Nº	Solo	Classificação	Município / Estado	Sítio de Coleta
1	CX_BR	Cambissolo Háplico	Brejetuba / ES	20°10'19.60" S; 41°16'50.40" O
2	NV_MF	Nitossolo Vermelho	Muniz Freire / ES	20°26'38.00" S; 41°26'59.80" O
3	PVA_MF	Argissolo Vermelho Amarelo	Muniz Freire / ES	20°33'40.10" S; 41°27'03.40" O
4	NV_AL	Nitossolo Vermelho	Alegre / ES	20°45'23.20" S; 41°29'18.70" O
5	LA_AL	Latossolo Amarelo	Alegre / ES	20°45'46.30" S; 41°27'31.30" O
6	CX_AL	Cambissolo Háplico	Alegre / ES	20°48'26.30" S; 41°31'05.90" O
7	PV_CT	Argissolo Vermelho	Castelo / ES	20°39'51.50" S; 41°12'39.80" O
8	MTv_MU	Chernossolo Vértico	Muquí / ES	20°53'11.60" S; 41°21'52.70" O
9	MTr_CI	Chernossolo Rêndzico	Cachoeiro de Itapemirim / ES	20°50'07.30" S; 41°10'15.20" O
10	MTo_CI	Chernossolo Argilúvico Órtico	Cachoeiro de Itapemirim / ES	20°50'21.10" S; 41°13'50.60" O
11	PVA_PN	Argissolo Vermelho Amarelo	Ponte Nova / MG	20°26'14.90" S; 42°52'59.30" O
12	LVA_TX	Latossolo Vermelho Amarelo	Teixeira / MG	20°33'54.00" S; 42°52'24.60" O
13	LVA1_VI	Latossolo Vermelho Amarelo	Viçosa / MG	20°45'24.60" S; 42°50'44.00" O
14	LVA2_VI	Latossolo Vermelho Amarelo	Viçosa / MG	20°48'04.70" S; 42°50'52.40" O
15	PVA_CO	Argissolo Vermelho Amarelo	Coimbra / MG	20°49'35.20" S; 42°46'02.70" O
16	CX_CO	Cambissolo Háplico	Coimbra / MG	20°49'54.10" S; 42°45'39.40" O
17	CX_SG	Cambissolo Háplico	São Geraldo / MG	20°52'31.00" S; 42°47'31.90" O
18	LV_SL	Latossolo Vermelho	Sete Lagoas / MG	19°26'45.00" S; 44°18'14.00" O

**Tabela 1** - Amostras de solos utilizadas nas análises de laboratório (Conclusão)

Nº	Solo	Classificação	Município / Estado	Sítio de Coleta
19	CX_CUR	Cambissolo Háplico	Curvelo / MG	18°57'24.00" S; 44°41'04.00" O
20	RL_PM	Neossolo Litólico	Patos de Minas / MG	18°38'10.00" S; 46°21'31.00" O
21	LVdf_PM	Latossolo Vermelho distroférico	Patos de Minas / MG	18°38'09.00" S; 46°27'34.00" O
22	LA_RP	Latossolo Amarelo	Rio Paranaíba / MG	19°23'57.00" S; 46°09'23.00" O
23	LVpf_NL	Latossolo Vermelho perférico	Nova Lima / MG	20°07'.60.00" S; 43°57'49.00" O
24	LVA_AT	Latossolo Vermelho Amarelo	Araponga / MG	20°40'58.70" S; 42°34'09.50" O
25	LA_ES <sup>1</sup>	Latossolo Amarelo	Espírito Santo	Sem Informação
26	LVA_TM <sup>1</sup>	Latossolo Vermelho Amarelo	Três Marias / MG	Sem Informação
27	LA_BH <sup>1</sup>	Latossolo Amarelo	Bahia	Sem Informação
28	LV_JP <sup>1</sup>	Latossolo Vermelho	João Pinheiro / MG	Sem Informação

<sup>1</sup> Amostras pertencentes ao Banco de Solos do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

Subamostras de cada uma das amostras de solo foram retiradas para caracterização química e física, realizada pelos Laboratórios de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante do Departamento de Solos da UFV (**Tabela 2**).

**Tabela 2** - Métodos utilizados na caracterização química e física das amostras de solo

ANÁLISE	MÉTODO
pH em água	Relação 1:2,5 de solo:água <sup>(1)</sup>
Matéria Orgânica (MO em g/kg)	Método Walkley & Black <sup>(2)</sup>
Cálcio trocável (Ca <sup>2+</sup> em cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	KCl 1 mol/L <sup>(3)</sup>
Magnésio trocável (Mg <sup>2+</sup> em cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	KCl 1 mol/L <sup>(3)</sup>
Acidez trocável (M <sup>X+</sup> em cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	KCl 1 mol/L <sup>(3)</sup>
Acidez potencial (HAI em cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 0,5 mol/L a pH = 7 <sup>(1)</sup>
Fósforo disponível (mg/dm <sup>3</sup> )	Mehlich-1 (1:10 solo:extrator) <sup>(1)</sup>
Fósforo remanescente (P-rem em mg/L)	P na solução de equilíbrio (1:10 solo:solução com 60 mg/L de P) <sup>(4)</sup>
Potássio disponível (mg/L)	Mehlich-1 (1:10 solo:extrator) <sup>(1)</sup>
Ferro disponível (mg/L)	Mehlich-1 (1:10 solo:extrator) <sup>(3)</sup>
Manganês disponível (mg/L)	Mehlich-1 (1:10 solo:extrator) <sup>(3)</sup>
Zinco disponível (mg/L)	Mehlich-1 (1:10 solo:extrator) <sup>(3)</sup>
Cobre disponível (mg/L)	Mehlich-1 (1:10 solo:extrator) <sup>(3)</sup>
Enxofre disponível (mg/dm <sup>3</sup> )	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 500 mg/L P em CH <sub>3</sub> COOH 2 mol/L
Boro disponível (mg/dm <sup>3</sup> )	Método da água quente
Densidade do Solo (kg/dm <sup>3</sup> )	Método da proveta <sup>(5)</sup>
Equivalente de Umidade (kg/kg)	Método da coluna de solo <sup>(6)</sup>
Areia Grossa (%)	Dispersão com NaOH 0,1 mol/L <sup>(7)</sup>
Areia Fina (%)	Dispersão com NaOH 0,1 mol/L <sup>(7)</sup>
Silte (%)	Dispersão com NaOH 0,1 mol/L <sup>(7)</sup>
Argila (%)	Dispersão com NaOH 0,1 mol/L <sup>(7)</sup>
Classificação textural	Triângulo textural <sup>(8)</sup>

Lopes e Alvarez V. (1999); <sup>1</sup> Defelipo e Ribeiro (1997); <sup>2</sup> MO = 1,724 × CO (DEFELIPO; RIBEIRO, 1997); <sup>3</sup> PROFERT (2005); <sup>4</sup> Alvarez V. *et al.* (2000); <sup>5</sup> Teixeira *et al.* (2017); <sup>6</sup> Vettori (1969); <sup>7</sup> Ruiz (2005); <sup>8</sup> Ferreira, M. M. (2010).

### 3.2 Preparo das amostras controle

De posse dos resultados da caracterização química das 28 amostras de solo, estas foram agrupadas considerando seus valores de pH em água, acidez potencial (HAI), soma de bases (SB), matéria orgânica do solo (MO), concentração de fósforo remanescente (cP-rem), teor disponível de fósforo por Mehlich-1 ( $tdP\_M1$ ), teor disponível de potássio por Mehlich-1 ( $tdK\_M1$ ), teores trocáveis de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  por KCl 1 mol/L ( $tCa^{2+}\_KCl$  e  $tMg^{2+}\_KCl$ ) e teores disponíveis de Fe, Mn, Zn e Cu por Mehlich-1 ( $tdFe\_M1$ ;  $tdMn\_M1$ ;  $tdZn\_M1$  e  $tdCu\_M1$ ).

O agrupamento foi realizado utilizando a técnica de análise multivariada de Tocher (agrupamento por otimização), conforme descrito por Cruz, Ferreira e Pessoni (2011). Para se determinar o grau de semelhança entre as amostras de solo, foi calculada a distância Euclidiana média entre cada uma das 28 amostras de solos, duas a duas, considerando as 13 características químicas obtidas na caracterização dos solos (**Equação 1**). Os dados foram estudentizados de forma a apresentarem média igual a zero e desvio padrão igual a um (**Equação 2**).

$$d_{i(i+1)} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (z_{ij} - z_{(i+1)j})^2} \quad (1)$$

$$z_{ij} = (y_{ij} - \bar{y}_j) / \sigma_j \quad (2)$$

Fonte: Cruz, Ferreira e Pessoni (2011)

Em que:

$i = 1$  a  $m$ ;

$m = 28$ , os solos agrupados;

$j = 1$  a  $n$ ;

$n = 13$ , o número total de variáveis  $j$  utilizadas no agrupamento;

$d_{i(i+1)}$  é a distância Euclidiana média entre duas variáveis  $i$ ;

$z_{ij}$  é o valor estudentizado de  $j$  para uma variável  $i$ ;

$y_{ij}$  é o valor não estudentizado de  $j$  para uma variável  $i$ ;

$\bar{y}_j$  é o valor médio de j para todas as variáveis i;

$\sigma_j$  é o desvio padrão de j para todas as variáveis i.

Com os valores de distância Euclidiana média (**Equação 1**), foi montada uma matriz de distâncias, a partir da qual se procederam os cálculos para o agrupamento.

A agrupamento resultou na separação dos 28 solos em sete grupos. A partir desta divisão inicial, e considerando o grande número de grupos formados, os solos dos grupos menos discrepantes foram reunidos em um único grupo, para ter-se um total de quatro grupos (**Tabela 3**).

**Tabela 3** - Agrupamento das 28 amostras de solo

Grupo	Solos
G1	CX_BR; NV_MF; PVA_MF; NV_AL; CX_AL; PV_CT; PVA_PN; LVA2_VI; PVA_CO; CX_CO; CX_SG; CX_CUR; LA_RP; LVpf_NL; LA_ES; LVA_TM; LA_BH; LV_JP
G2	MTo_CI; LVA_TX; LVA1_VI; LV_SL; LVdf_PM; LVA_AT
G3	MTv_CI; MTr_CI
G4	LA_AL; RL_PM

Subamostras de mesma massa foram retiradas de cada uma das amostras de solo pertencentes a cada grupo, passadas individualmente em almofariz e em peneira com malha de 0,25 mm (60 mesh), misturadas e homogeneizadas em saco plástico, formando uma amostra composta de 2 kg de solo por grupo, denominadas amostras controle 1, 2, 3 e 4, para os grupos G1, G2, G3 e G4, respectivamente. Cada amostra controle foi então separada em quatro partes iguais, as quais foram utilizadas no ajuste e na caracterização dos métodos de dosagem, e como controles na etapa de comparação de métodos.

### 3.3 Obtenção dos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L

A extração com Mehlich-1 (HCl 50 mmol/L + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12,5 mmol/L) e Mehlich-3 (CH<sub>3</sub>COOH 0,2 mol/L, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,25 mol/L, NH<sub>4</sub>F 15 mmol/L, HNO<sub>3</sub> 13 mmol/L, e EDTA 1 mmol/L) foi realizada adicionando um volume de 5 cm<sup>3</sup> de TFSA juntamente com 50 mL do respectivo extrator em erlenmayer de 125 mL, com agitação em mesa

horizontal por 5 min a 200 rpm. Para o extrator KCl 1 mol/L, a necessidade de um volume de 25 mL de extrato, que facilite a dosagem de  $M^{X+}$  por TAB, mais o volume necessário para quantificar  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  por EAA, torna difícil a obtenção desse volume de extrato ao utilizar 5 cm<sup>3</sup> TFSA + 50 mL de KCl 1 mol/L e pipetagem do sobrenadante após 16 h de repouso do extrato. Por esse motivo, a extração com KCl 1 mol/L foi realizada utilizando dois volumes solo:solução: a) 5 cm<sup>3</sup> TFSA + 50 mL KCl 1 mol/L e b) 10 cm<sup>3</sup> TFSA + 100 mL KCl 1 mol/L, ambas em erlenmeyer de 125 mL, com agitação por 5 min em mesa agitadora horizontal a 200 rpm.

Após a agitação, a obtenção dos extratos foi realizada sob duas condições, filtragem com papel filtro lento logo após a agitação (0 h), e após um período de 16 h de repouso. Optou-se por incluir as 16 h de repouso do extrato para avaliar o efeito do tempo de contato entre o solo e a solução extratora para obtenção da condição de equilíbrio das reações de troca iônica na etapa de extração. Em ambos os casos se optou por realizar a filtragem com papel filtro lento, para evitar a presença de partículas de solo em suspensão no extrato, o que pode causar entupimento e redução no fluxo de sucção do extrato na etapa de dosagem, e afetar os resultados quanto à exatidão e precisão dos métodos de dosagem.

### 3.4 Métodos de dosagem

Durante a execução das análises foram realizadas dosagens nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L utilizando as técnicas de espectrofotometria de absorção molecular (EAM), espectrofotometria de absorção atômica (EAA), fotometria de chama (FCM), titulação ácido-base (TAB) e espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) (**Tabela 4**).

O ajuste dos métodos de dosagem foi realizado inicialmente com enfoque nas curvas de calibração para as técnicas EAM, EAA, FCM e ICP-OES. Para os diferentes analitos de interesse quantificados por cada técnica foram caracterizadas as curvas de calibração quanto aos valores de intercepto, este idealmente o mais próximo possível de zero, evitando a ocorrência de erros sistemáticos aos resultados analíticos. Quanto aos valores de inclinação, ou a sensibilidade do método à cada analito de interesse, esta foi caracterizada por repetições das curvas de calibração com o efeito de matriz do respectivo extrator, e comparada com a sensibilidade obtida

para os mesmos analitos sem considerar a adição do efeito de matriz, por meio de curva em água, de forma a se obter o efeito da matriz presente nas amostras na escala em que são expressos os resultados analíticos.

**Tabela 4** - Técnicas de dosagem e analitos de interesse quantificados nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L

Extrator	Técnica de Dosagem	Analitos
Mehlich-1	EAM	P
Mehlich-3	EAM	P
Mehlich-1	EAA	Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu
Mehlich-3	EAA	Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu
KCl 1 mol/L	EAA	Ca, Mg
Mehlich-1	FCM	K
Mehlich-3	FCM	K
KCl 1 mol/L	TAB	Acidez
Mehlich-1	ICP-OES	P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu
Mehlich-3	ICP-OES	P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Al
KCl 1 mol/L	ICP-OES	Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Al

EAM – Espectrofotometria de absorção molecular; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; FCM – Fotometria de chama; TAB – Titulação ácido-base; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão óptica em plasma induzido.

#### 3.4.1 Dosagem por espectrofotometria de absorção molecular (EAM)

O método de dosagem de P nos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3 por EAM foi realizado conforme Braga e Defelipo (1974). A diluição do método foi de duas vezes em relação ao extrato (5 mL de extrato + 5 mL de reagente de trabalho), e o reagente de trabalho (RT) para ambos os extratores foi preparado utilizando para cada 1 L de solução, 200 mL de solução “725” (Molibdato de Amônio + Subcarbonato de Bismuto + Ácido Sulfúrico). Uma alteração foi realizada no preparo da solução “725” para o Mehlich-3, na qual para cada 1 L de solução 725, foram utilizados 2 g de subcarbonato de bismuto, 138,8 mL de ácido sulfúrico concentrado e 30 g de molibdato de amônio (ALVAREZ V.; FONSECA; CANTARUTTI, 2018)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Comunicação pessoal do Professor Víctor Hugo Alvarez V., em maio de 2018. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Para o preparo da curva de calibração do espectrofotômetro de absorção molecular para quantificação de P foram utilizadas soluções 1 g/L, 100 e 4 mg/L de P, preparadas a partir do sal  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  P.A. (**Tabela 5**).

Após decorridos 30 min da adição do RT às amostras, tempo necessário para o desenvolvimento da coloração azul, as leituras foram realizadas em EAM no comprimento de onda de 725 nm.

**Tabela 5** - Curva de calibração do espectrofotômetro de absorção molecular para a dosagem de P (5 mL extrato + 5 mL RT) em extrato de Mehlich-1 e Mehlich-3 (proporção 1:10 solo:extrator)

Concentração de P mg/L	Alíquota				Total
	SP <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O	Ext_2 X <sup>2</sup>	RT <sup>3</sup>	
0,0	0,0	2,5	2,5	5,0	10,0
0,2	0,5	2,0	2,5	5,0	10,0
0,4	1,0	1,5	2,5	5,0	10,0
0,6	1,5	1,0	2,5	5,0	10,0
0,8	2,0	0,5	2,5	5,0	10,0
1,0	2,5	0,0	2,5	5,0	10,0

<sup>1</sup> Solução com 4 mg/L de P; <sup>2</sup> Mehlich-1 ou Mehlich-3 com o dobro da concentração; <sup>3</sup> Reagente de trabalho.

#### 3.4.2 Dosagem por espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

Todas as dosagens foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica da marca Agilent Technologies, modelo 240FS AA. Para a dosagem de Ca e Mg por EAA, a diluição do método foi 21 vezes em relação aos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3 e KCl 1 mol/L (0,5 mL de extrato + 10 mL do reagente do trabalho) (**Tabelas 6 e 7**). As leituras de Ca foram realizadas utilizando o comprimento de onda de 422,7 nm, e as de Mg o comprimento de 285,2 nm.

A dosagem de Fe, Mn, Zn e Cu foi realizada diretamente no extrato de Mehlich-1 e Mehlich-3 (**Tabela 8**). As leituras de Fe, Mn, Zn e Cu foram realizadas utilizando os comprimentos de onda de 248,3; 279,5; 213,9 e 324,7 nm, respectivamente.

Para o preparo das curvas de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica, foram utilizadas soluções comerciais 1 g/L de Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu.

**Tabela 6** - Curva de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica para a dosagem de Ca e Mg (0,5 mL extrato + 10 mL RT) em extrato de Mehlich-1 ou Mehlich-3 na proporção 1:10 solo:extrator

Concentração				Alíquota			Total
Ca	Mg	SP <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O	Ext_2 X <sup>2</sup>	RT <sup>3</sup>		
-----mg/L-----				-----mL-----			
0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	20,0	21,0	
0,6	0,2	0,1	0,4	0,5	20,0	21,0	
1,2	0,4	0,2	0,3	0,5	20,0	21,0	
1,8	0,6	0,3	0,2	0,5	20,0	21,0	
2,4	0,8	0,4	0,1	0,5	20,0	21,0	
3,0	1,0	0,5	0,0	0,5	20,0	21,0	

<sup>1</sup> Solução com 126 mg/L de Ca e 42 mg/L de Mg; <sup>2</sup> Mehlich-1 ou Mehlich-3 com o dobro da concentração; <sup>3</sup> Solução com 1,68 g/L de Sr e 2,1 g/L de K.

**Tabela 7** - Curva de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica para a dosagem de Ca e Mg (0,5 mL extrato + 10 mL RT) em extrato de KCl 1 mol/L na proporção 1:10 solo:extrator

Concentração				Alíquota			Total
Ca	Mg	SP <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O	KCl_2 mol/L <sup>2</sup>	RT <sup>3</sup>		
-----mg/L-----				-----mL-----			
0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	20,0	21,0	
0,6	0,2	0,1	0,4	0,5	20,0	21,0	
1,2	0,4	0,2	0,3	0,5	20,0	21,0	
1,8	0,6	0,3	0,2	0,5	20,0	21,0	
2,4	0,8	0,4	0,1	0,5	20,0	21,0	
3,0	1,0	0,5	0,0	0,5	20,0	21,0	

<sup>1</sup> Solução com 126 mg/L de Ca e 42 mg/L de Mg; <sup>2</sup> Solução de KCl 2 mol/L; <sup>3</sup> Solução com 1,68 g/L de Sr.

**Tabela 8** - Curva de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica para a dosagem de Fe, Mn, Zn e Cu em extrato de Mehlich-1 e Mehlich-3 na proporção 1:10 solo:extrator

Concentração				Alíquota			Total
Fe	Mn	Zn	Cu	SP <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O	Ext_2 X <sup>2</sup>	
-----mg/L-----				-----mL-----			
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	10,0	20,0
3,0	1,0	0,4	0,4	1,0	9,0	10,0	20,0
6,0	2,0	0,8	0,8	2,0	8,0	10,0	20,0
9,0	3,0	1,2	1,2	3,0	7,0	10,0	20,0
12,0	4,0	1,6	1,6	4,0	6,0	10,0	20,0
15,0	5,0	2,0	2,0	5,0	5,0	10,0	20,0

<sup>1</sup> Solução com 60 e 20 mg/L de Fe e Mn e 8 mg/L de Zn e Cu, respectivamente; <sup>2</sup> Mehlich-1 ou Mehlich-3 com o dobro da concentração.

### 3.4.3 Dosagem por fotometria de chama (FCM)

A dosagem de K foi realizada por leitura direta nos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3, em fotômetro de chama (FCM) (**Tabela 9**).

**Tabela 9** - Curva de calibração do fotômetro de chama para a dosagem de K em extrato de Mehlich-1 e Mehlich-3 na proporção 1:10 solo:extrator

Concentração de K mg/L	----- Alíquota -----			Total
	SP <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O	Ext_2 X <sup>2</sup>	
	-----mL-----			
0,0	0,0	10,0	10,0	20,0
2,0	1,0	9,0	10,0	20,0
4,0	2,0	8,0	10,0	20,0
6,0	3,0	7,0	10,0	20,0
8,0	4,0	6,0	10,0	20,0
10,0	5,0	5,0	10,0	20,0

<sup>1</sup> Solução com 40 mg/L de K; <sup>2</sup> Mehlich-1 ou Mehlich-3 com o dobro da concentração.

### 3.4.4 Dosagem por titulação ácido-base (TAB)

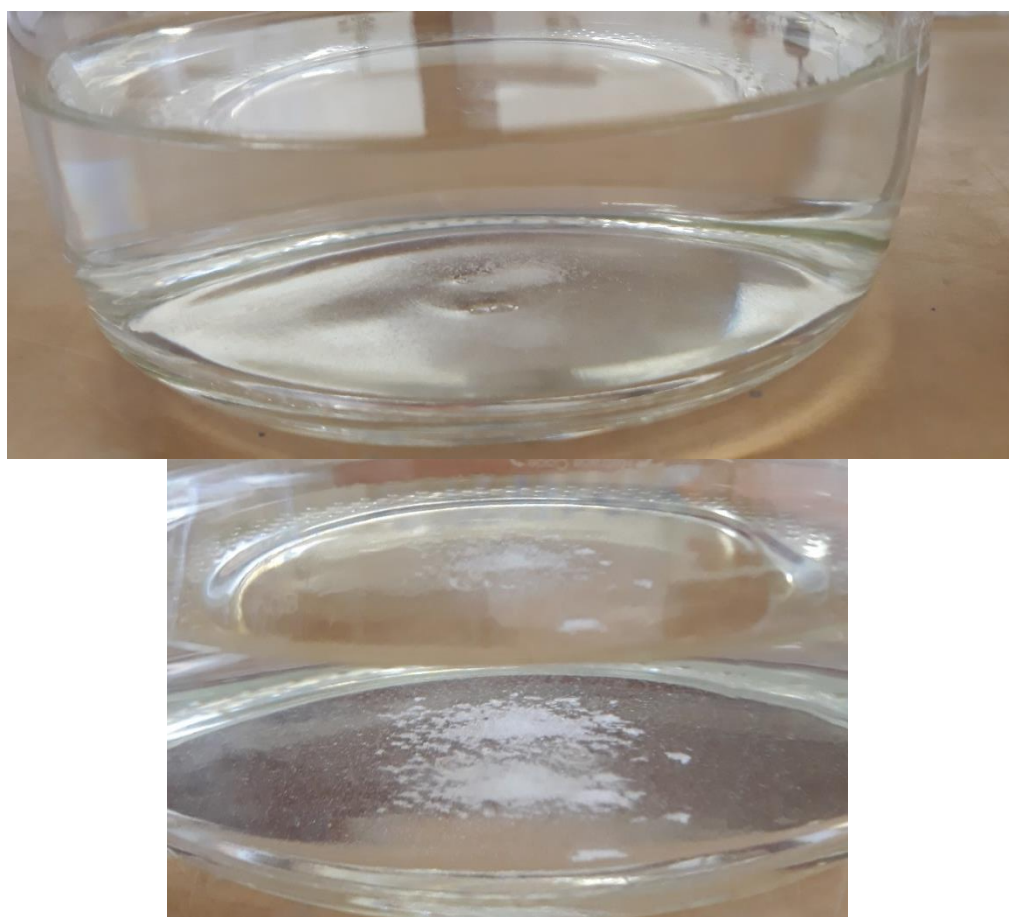
A dosagem de acidez trocável ( $M^{X+}$  em  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) foi realizada utilizando solução de NaOH 25 mmol/L. Um volume de 25 mL do extrato foi pipetado para erlenmeyer de 125 mL, e titulado com solução padronizada de NaOH 25 mmol/L, utilizando azul de bromotimol como indicador.

A solução de NaOH 25 mmol/L foi padronizada (**Equação 3**) utilizando o sal Biftalato de Potássio 99,5 % (204,222 g/mol). Foram pesados em três repetições a massa de 0,1026 g de Biftalato de Potássio 99,5 %, que equivalem a 500  $\mu\text{mol}$  do sal. Essa massa foi diluída em água ultrapura, e titulada com a solução de NaOH 25 mmol/L.

$$c_{\text{NaOH}} (\text{mol/L}) = \frac{m_{\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4} (\text{mol})}{v_{\text{NaOH}} (\text{L})} \quad (3)$$

### 3.4.5 Dosagem por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES)

Todas as dosagens foram realizadas em ICP-OES da marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300. Para o extrator Mehlich-1 a dosagem foi realizada diretamente no extrato, sem a necessidade de diluição. Para o Mehlich-3, devido à possibilidade de formação de precipitado ao preparar e armazenar o extrator com o dobro de sua concentração (**Figura 1**), e para ajustar o efeito de matriz na curva de calibração, o extrato foi diluído duas vezes, retirando-se uma alíquota de 5 mL de extrato e adicionando 5 mL de água. Para o extrator KCl 1 mol/L, devido ao seu forte efeito salino, foi realizada uma diluição de 20 vezes, retirando-se uma alíquota de 0,5 mL do extrato e adicionando 9,5 mL de água.



**Figura 1** - Formação de precipitado no extrator Mehlich-3 com o dobro da concentração, armazenado em vidro, com o tempo de armazenagem

Devido à característica do ICP-OES de permitir uma maior flexibilidade quanto à faixa de trabalho da curva de calibração, foram preparados, em cada série de

dosagem, dois pontos adicionais à curva de calibração (**Tabelas 10, 11 e 12**). Esses pontos foram adicionados de forma a permitir o aumento da faixa de trabalho da curva de calibração, caso houvesse entre as amostras concentrações mais altas dos analitos, reduzindo a necessidade de eventuais diluições, ao mesmo tempo que permitiu manter os seis primeiros pontos da curva de calibração em uma faixa de concentração onde os limites de detecção e quantificação fossem adequados às amostras de baixa ou média concentrações.

**Tabela 10** - Curva de calibração do espectrofotômetro de emissão ótica em plasma induzido para a dosagem de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em extrato de Mehlich-1 na proporção 1:10 solo:extrator

Concentração								Alíquota			Total
P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	SP <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O	M1_2 X <sup>2</sup>	
mg/L								mL			
0,0	0	0	0,0	0,0	0	0,0	0,00	0,00	15,00	15	30
0,4	4	16	3,0	3,0	2	0,2	0,10	1,50	13,50	15	30
0,8	8	32	6,0	6,0	4	0,4	0,20	3,00	12,00	15	30
1,2	12	48	9,0	9,0	6	0,6	0,30	4,50	10,50	15	30
1,6	16	64	12,0	12,0	8	0,8	0,40	6,00	9,00	15	30
2,0	20	80	15,0	15,0	10	1,0	0,50	7,50	7,50	15	30
3,0	30	120	22,5	22,5	15	1,5	0,75	11,25	3,75	15	30
4,0	40	160	30,0	30,0	20	2,0	1,00	15,00	0,00	15	30

<sup>1</sup> Solução com 8 mg/L de P, 80 mg/L de K, 320 mg/L de Ca, 60 mg/L de Mg, 60 mg/L de Fe, 40 mg/L de Mn, 4 mg/L de Zn e 2 mg/L de Cu; <sup>2</sup> Mehlich-1 com o dobro da concentração.

**Tabela 11** - Curva de calibração do espectrofotômetro de emissão ótica em plasma induzido para a dosagem de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al em extrato de Mehlich-3 (5 mL extrato + 5 mL água) na proporção 1:10 solo:extrator

Concentração									Alíquota			Total
P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Al	SP <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O	M3 <sup>2</sup>	
mg/L									mL			
0,0	0	0	0,0	0	0,0	0,00	0,00	0	0,00	15,00	15	30
0,2	2	10	1,6	2	1,0	0,10	0,04	20	1,50	13,50	15	30
0,4	4	20	3,2	4	2,0	0,20	0,08	40	3,00	12,00	15	30
0,6	6	30	4,8	6	3,0	0,30	0,12	60	4,50	10,50	15	30
0,8	8	40	6,4	8	4,0	0,40	0,16	80	6,00	9,00	15	30
1,0	10	50	8,0	10	5,0	0,50	0,20	100	7,50	7,50	15	30
1,5	15	75	12,0	15	7,5	0,75	0,30	150	11,25	3,75	15	30
2,0	20	100	16,0	20	10,0	1,00	0,40	200	15,00	0,00	15	30

<sup>1</sup> Solução com 4 mg/L de P, 40 mg/L de K, 200 mg/L de Ca, 32 mg/L de Mg, 40 mg/L de Fe, 20 mg/L de Mn, 2 mg/L de Zn, 0,8 mg/L de Cu e 400 mg/L de Al; <sup>2</sup> Mehlich-3.

**Tabela 12** - Curva de calibração do espectrofotômetro de emissão ótica em plasma induzido para a dosagem de Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al em extrato de KCl 1 mol/L (0,5 mL extrato + 9,5 mL água) na proporção 1:10 solo:extrator

Concentração							Alíquota			Total
Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Al	SP <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O	KCl <sup>2</sup>	
mg/L							mL			
0	0,0	0,0	0,00	0,000	0,000	0,0	0,0	28,5	1,5	30
4	0,8	0,10	0,16	0,010	0,010	0,2	1,0	27,5	1,5	30
8	1,6	0,20	0,32	0,020	0,020	0,4	2,0	26,5	1,5	30
12	2,4	0,30	0,48	0,030	0,030	0,6	3,0	25,5	1,5	30
16	3,2	0,40	0,64	0,040	0,040	0,8	4,0	24,5	1,5	30
20	4,0	0,50	0,80	0,050	0,050	1,0	5,0	23,5	1,5	30
30	6,0	0,75	1,20	0,075	0,075	1,5	7,5	21,0	1,5	30
40	8,0	1,00	1,60	0,100	0,100	2,0	10,0	18,5	1,5	30

<sup>1</sup> Solução com 120 mg/L de Ca, 24 mg/L de Mg, 3 mg/L de Fe, 4,8 mg/L de Mn, 0,3 mg/L de Zn, 0,3 mg/L de Cu e 6 mg/L de Al; <sup>2</sup> KCl 1 mol/L.

**Tabela 13** - Comprimentos de onda utilizados nas dosagens por ICP-OES

Analito	Comprimento de Onda (nm)		
	Mehlich-1	Mehlich-3	KCl 1 mol/L
P	214,909	214,909	-
K	766,492	766,492	-
Ca	315,885	315,885	315,885
Mg	279,075	279,075	285,213
Fe	239,565	239,565	238,202
Mn	259,369	259,369	259,369
Zn	213,856	213,856	213,856
Cu	327,389	327,389	324,751
Al	-	396,153	396,153

Para o preparo das curvas de calibração do ICP-OES, foram utilizadas soluções comerciais 1 g/L de P, K, Ca, Mg, Fe Mn, Zn, Cu e Al.

### 3.5 Limites de detecção e quantificação

Os valores dos limites de detecção (LiD) e de quantificação (LiQ) de cada método de dosagem para os diferentes analitos de interesse nos extratos de Mehlich-1,

Mehlich-3 e KCl 1 mol/L foram quantificadas por meio da variabilidade obtida pela quantificação de 10 repetições de amostras em branco ( $s_{Br}$ ). Inicialmente, foi determinado para cada analito, o menor valor de sinal analítico ( $y_c$ ) que se diferencie do valor médio ( $\bar{y}_{Br}$ ) das 10 leituras em branco, e que concomitantemente, reduza a probabilidade de ocorrência de um resultado falso positivo ou negativo (**Equação 4**).

$$y_c = \bar{y}_{Br} + 2 t_\alpha s_{Br} \quad (\text{FERREIRA, M. M. C., 2015}) \quad (4)$$

Em que:

$t_\alpha$  é a estatística  $t$  de Student, unilateral, a  $\alpha = 0,05$ .

O valor do LiD foi calculado como a diferença entre  $y_c$  e o valor 0 na escala de sinal analítico, e expresso em mg/L do analito na solução de leitura, por meio da curva de calibração. Para o modelo linear, o valor de LiD foi calculado como  $\Delta x$  ( $x_c - x_0$ ) que satisfaça ( $y_c = b_0 + b_1 x_c$ ) – ( $0 = b_0 + b_1 x_0$ ).

$$\text{LiD} = \frac{\bar{y}_{Br} + 2 t_\alpha s_{Br}}{b_1}$$

Procedimento semelhante foi seguido para os modelos não lineares:

$$\text{LiD} = \Delta x (x_c - x_0) \text{ que satisfaça } (y_c = b_0 + b_1 x_c + b_2 x_c^2) - (0 = b_0 + b_1 x_0 + b_2 x_0^2)$$

Uma aproximação foi feita para o cálculo do LiD, considerando que para um sistema que obedeça a Lei de Lambert-Beer,  $\bar{y}_{Br} = 0$ . O LiQ foi calculado de forma semelhante ao LiD, porém, substituindo  $y_c$  por  $y_d = 10 s_{Br}$  (FERREIRA, M. M. C., 2015; RIBANI *et al.*, 2004). Para o modelo linear, o valor de LiQ foi calculado como  $\Delta x$  ( $x_d - x_0$ ) que satisfaça ( $10 s_{Br} = b_0 + b_1 x_d$ ) – ( $0 = b_0 + b_1 x_0$ ).

$$\text{LiQ} = \frac{10 s_{Br}}{b_1}$$

Para os modelos não lineares:

$$\text{LiQ} = \Delta x (x_d - x_0) \text{ que satisfaça } (10 s_{Br} = b_0 + b_1 x_d + b_2 x_d^2) - (0 = b_0 + b_1 x_0 + b_2 x_0^2)$$

### 3.6 Tempo de contato entre solo e extrator e precisão de dosagem

Para avaliar o efeito do tempo de contato entre o solo e a solução extratora nos resultados obtidos pelos métodos de dosagem para cada analito de interesse nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L, foram realizadas dosagens pelos métodos já descritos, nos controles 1, 2, 3 e 4, com três repetições. Os resultados foram submetidos à análise de variância para cada analito de interesse nos três extratos, e analisados como um fatorial  $4 \times 2$ , cujos níveis dos fatores foram quatro solos controle e dois tempos de contato entre o solo e o extrator, filtragem logo após os 5 min de agitação, e após decorridos 16 h da agitação, em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. O efeito da interação dos níveis do fator tempo de contato solo:extrator, dentro dos níveis do fator solo controle foi desdobrado e o coeficiente de variação da análise de variância para cada analito foi utilizado como um indicativo da precisão de cada método de dosagem (**Tabela 14**).

**Tabela 14** - Esquematização da análise de variância para cada analito de interesse nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L

Fonte de Variação	Graus de Liberdade
Solo Controle	3
(Tempo de Contato)	(1)
(Solo Controle x Tempo de Contato)	(3)
Tempo de Contato d/ Solo Controle 1	1
Tempo de Contato d/ Solo Controle 2	1
Tempo de Contato d/ Solo Controle 3	1
Tempo de Contato d/ Solo Controle 4	1
Resíduo	16
Total	23

### 3.7 Comparação entre métodos de dosagem

Para realizar a comparação entre os diferentes métodos de dosagem, foram realizadas extrações nas amostras dos 28 solos coletados, com os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L, e sequência de dosagens pelos diferentes

métodos (**Tabela 4**). Os resultados obtidos por um mesmo método de dosagem em cada extrator, variando o tempo de contato entre o solo e a solução extratora, foram submetidos à análise de regressão linear pelo método de mínimos quadrados ( $0 \text{ h} = f(16 \text{ h})$ ), e os valores de intercepto e inclinação foram testados pelo teste *t* de Student, se diferem de 0 e 1, respectivamente, a 0,1, 1 e 5 % de significância.

Para o extrator KCl 1 mol/L, o mesmo procedimento foi realizado dispondo os resultados obtidos utilizando 10 cm<sup>3</sup> TFSA + 100 mL KCl 1 mol/L e 5 cm<sup>3</sup> TFSA + 50 mL KCl 1 mol/L (10:100 = f(5:50)), os valores de intercepto e inclinação foram testados pelo teste *t* de Student, se diferem de 0 e 1, respectivamente, a 0,1, 1 e 5 % de significância.

Os resultados obtidos para os 28 solos pelos métodos de dosagem por ICP-OES foram ajustados como variáveis dependentes (modelo linear) dos resultados obtidos por EAM, FCM, EAA e TAB, e os valores de intercepto e inclinação foram testados pelo teste *t* de Student, se diferem de 0 e 1, respectivamente, a 0,1, 1 e 5 % de significância. Adicionalmente, a estes mesmos dados foi aplicado o teste de identidade de métodos proposto por Leite e Oliveira (2002), o qual avalia conjuntamente o intercepto ( $b_0$ ) e a inclinação ( $b_1$ ) da equação de regressão ( $b_0 = 0$  e  $b_1 = 1$ ), a estimativa do erro médio entre os valores obtidos pelos métodos ( $\bar{\epsilon}$ ), e o coeficiente de correlação linear entre a variável dependente (ICP-OES) e a variável independente (EAM, FCM, EAA e TAB), para avaliar a identidade entre os métodos de dosagem.

A diferença em módulo encontrada entre os resultados por EAM, FCM, EAA, TAM e por ICP-OES foram correlacionadas com os valores de pH, HAI, SB, t, MO e P-rem, buscando avaliar o potencial dessas características obtidas da análise de solo em explicar as diferenças encontradas entre as técnicas de dosagem. Os valores dos coeficientes de correlação linear simples foram testados aos níveis de 0,1, 1 e 5 % de significância.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Considerações quanto ao preparo do extrator Mehlich-3

Durante a condução das análises foi observado a formação de um precipitado ao preparar o extrator Mehlich-3 com o dobro de sua concentração (M3-2X), e armazená-lo em recipiente de vidro, no decorrer de 2 a 3 d após o preparo da solução M3-2X (**Figura 1**). A justificativa para o preparo do extrator mais concentrado é permitir o ajuste do efeito de matriz nas curvas de calibração. A adição das alíquotas com a solução padrão que contém o analito, em cada ponto da curva de calibração, é feita de forma a diluir o M3-2X, mantendo o efeito de matriz no volume final da solução de leitura o mais próximo possível ao das amostras a serem quantificadas.

Apesar da formação de precipitado no M3-2X quando em contato com vidro, este comportamento não foi observado ao armazenar o M3-2X em recipiente plástico. Durante a condução das análises o preparo da solução M3-2X quando necessária foi realizada diariamente.

Estudos posteriores são necessários de forma a detalhar melhor esse tipo de interação, se a utilização de vidro em qualquer etapa da extração ou dosagem afeta os resultados obtidos pelo extrator.

Neste sentido, recomenda-se o preparo diário do M3-2X para o ajuste do efeito de matriz nas curvas de calibração, e a utilização de recipientes plásticos para a armazenagem da solução estoque contendo  $\text{NH}_4\text{F}$  + EDTA e do próprio extrator Mehlich-3 (MEHLICH, 1984).

### Caracterizações Química e Física dos Solos

A grande variabilidade das características químicas e físicas entre as amostras de solo coletadas (**Tabelas 15 e 16**) é necessária à estudos que avaliem métodos de análise química de solo, uma vez que cada método de análise utilizado em rotina deve ser adequado à grande variabilidade de solos que chegam ao laboratório. Essa alta variabilidade foi um dos objetivos considerados na escolha dos solos, e cada amostra nesse caso representa a fertilidade do solo no ponto coletado, com alta variabilidade entre si.

**Tabela 15** - Caracterização química das amostras de solo

(Continua)

Símbolo	pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	M <sup>X+</sup>	HAI	SB	t	T	V	m	MO	P-rem	S	B	Cu	Mn	Fe	Zn
		--- mg/dm <sup>3</sup> ---		----- cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> -----								---- % ----	g/kg	mg/L		----- mg/dm <sup>3</sup> -----				
CX_BR	4,88	2,1	38	0,63	0,13	0,36	3,6	0,86	1,22	4,46	19,3	29,5	16,8	27,8	21,7	0,17	0,29	5,4	49,6	1,33
NV_MF	4,54	2,2	120	0,57	0,20	0,90	4,9	1,08	1,98	5,98	18,1	45,5	23,3	18,1	23,8	0,42	1,17	16,7	37,4	0,50
PVA_MF	5,93	1,5	38	3,90	1,07	0,00	2,5	5,07	5,07	7,57	67,0	0,0	20,7	24,5	3,2	0,33	0,62	56,7	33,7	3,38
NV_AL	5,62	2,9	32	1,99	1,07	0,00	1,6	3,14	3,14	4,74	66,2	0,0	15,5	40,2	4,8	0,29	0,97	19,3	64,2	2,44
LA_AL	6,38	57,7	322	4,14	1,35	0,00	2,1	6,32	6,32	8,42	75,1	0,0	23,3	30,7	0,0	0,41	2,26	80,4	49,3	7,03
CX_AL	4,49	1,2	30	0,32	0,06	1,08	5,2	0,46	1,54	5,66	8,1	70,1	28,4	19,3	18,9	0,43	0,37	4,3	134,1	1,00
PV_CT	5,34	1,2	107	2,60	0,62	0,00	3,0	3,49	3,49	6,49	53,8	0,0	27,1	35,3	5,1	0,74	3,23	66,4	12,9	5,46
MTv_MU	6,23	50,2	43	14,13	6,70	0,00	3,1	20,94	20,94	24,04	87,1	0,0	29,1	29,4	0,0	0,22	2,95	39,8	47,9	3,13
MTr_CI	7,75	9,5	126	27,20	2,13	0,00	0,1	29,65	29,65	29,75	99,7	0,0	45,2	27,3	0,0	0,08	0,55	28,5	16,6	1,12
MTo_CI	4,82	6,5	103	1,45	0,38	0,27	4,2	2,09	2,36	6,29	33,2	11,4	20,7	28,6	13,3	0,69	5,86	129,0	23,7	8,20
PVA_PN	5,21	0,9	31	1,64	0,40	0,18	3,7	2,12	2,30	5,82	36,4	7,8	18,1	30,1	7,8	0,28	2,92	90,4	45,5	2,38
LVA_TX	4,10	1,1	33	0,31	0,08	1,80	12,3	0,47	2,27	12,77	3,7	79,3	59,4	9,5	32,8	0,76	0,37	2,6	178,6	0,34
LVA1_VI	5,89	78,0	88	3,87	0,72	0,00	3,9	4,82	4,82	8,72	55,3	0,0	32,3	26,2	0,0	0,49	4,83	71,6	71,4	5,78
LVA2_VI	4,35	11,5	56	3,00	0,70	0,27	7,7	3,84	4,11	11,54	33,3	6,6	41,3	24,0	65,0	0,67	1,76	87,2	61,4	3,94

**Tabela 15 - Caracterização química das amostras de solo**

(Conclusão)

Símbolo	pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	M <sup>x+</sup>	HAI	SB	t	T	V	m	MO	P-rem	S	B	Cu	Mn	Fe	Zn
	-- mg/dm <sup>3</sup> --			----- cmolc/dm <sup>3</sup> -----				----- %-----			g/kg	mg/L	----- mg/dm <sup>3</sup> -----							
PVA_CO	4,62	1,7	34	0,72	0,31	0,99	6,5	1,12	2,11	7,62	14,7	46,9	40,0	14,3	11,6	0,22	2,54	21,5	54,1	0,60
CX_CO	3,91	1,2	22	0,25	0,05	1,71	7,7	0,36	2,07	8,06	4,5	82,6	36,2	15,7	23,3	0,39	0,75	3,7	70,2	0,21
CX_SG	4,81	0,8	49	0,58	0,40	0,36	4,6	1,11	1,47	5,71	19,4	24,5	31,0	18,0	14,3	0,32	2,21	53,8	46,5	0,52
LV_SL	6,12	2,0	76	8,89	0,66	0,00	2,4	9,74	9,74	12,14	80,2	0,0	54,8	25,7	0,7	0,36	1,01	42,6	32,6	1,01
CX_CUR	4,99	0,3	20	0,97	0,04	0,77	2,8	1,06	1,83	3,86	27,5	42,1	17,0	25,4	3,4	0,37	0,90	22,1	82,5	0,46
RL_PM	5,57	66,5	254	14,87	4,31	0,00	9,2	19,83	19,83	29,03	68,3	0,0	86,1	26,1	0,4	0,94	2,79	268,5	32,2	12,32
LVdf_PM	5,19	7,4	20	0,57	0,09	0,00	5,1	0,71	0,71	5,81	12,2	0,0	19,6	7,6	6,7	0,32	7,78	85,5	46,4	0,61
LA_RP	5,29	5,5	45	2,80	0,58	0,00	5,5	3,50	3,50	9,00	38,9	0,0	53,5	11,9	4,7	0,70	1,48	9,8	39,7	3,91
LVpf_NL	6,05	1,4	11	2,59	0,13	0,00	1,6	2,75	2,75	4,35	63,2	0,0	15,7	9,1	4,7	0,32	0,40	43,8	44,2	5,21
LVA_AT	4,92	1,1	32	1,74	0,58	1,15	13,9	2,40	3,55	16,30	14,7	32,4	91,3	11,2	19,5	0,29	0,38	10,8	46,2	2,67
LA_ES	5,57	9,9	118	3,07	0,89	0,00	1,9	4,26	4,26	6,16	69,2	0,0	15,5	48,1	67,7	0,69	0,75	5,1	31,8	5,58
LVA_TM	4,71	0,9	19	0,32	0,05	0,27	3,3	0,42	0,69	3,72	11,3	39,1	14,2	22,4	20,8	0,44	0,53	3,9	24,5	0,42
LA_BH	5,10	1,9	47	1,46	0,31	0,09	2,8	1,89	1,98	4,69	40,3	4,5	16,8	30,0	11,4	0,59	0,32	2,4	148,3	0,67
LV_JP	5,00	51,6	34	0,73	0,18	0,63	4,3	1,00	1,63	5,30	18,9	38,7	18,1	27,8	18,9	0,18	0,73	14,7	30,1	0,69
Menor	3,91	0,3	11	0,25	0,04	0,00	0,1	0,36	0,69	3,72	3,7	0,0	14,20	7,6	0,0	0,08	0,29	2,4	12,9	0,21
Maior	7,75	78,0	322	27,20	6,70	1,80	13,9	29,65	29,65	29,75	99,7	82,6	91,30	48,1	67,7	0,94	7,78	268,5	178,6	12,32
Média	5,26	13,5	70	3,76	0,86	0,39	4,6	4,80	5,19	9,43	40,7	20,0	32,54	23,7	14,4	0,43	1,81	45,9	55,6	2,89
CV	15,3	170,7	102,0	157,5	165,7	138,7	68,1	147,2	132,4	75,3	68,8	131,1	62,9	40,2	119,3	49,1	101,4	120,7	69,7	102,0

pH em água (relação 1:2,5 de solo:água); P, K, Fe, Mn, Zn e Cu por Mehlich-1; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, M<sup>x+</sup> (Acidez Trocável) por KCl 1 mol/L; HAI (Acidez Potencial) por (CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>Ca 0,5 mol/L a pH 7; SB – Soma de Bases; t – CTC efetiva; T – CTC potencial; V – Saturação por bases; m – Saturação por Alumínio; MO (Matéria Orgânica do Solo) pelo método Walkley-Black; P-rem – Fósforo remanescente (ALVAREZ V. *et al.*, 2000); S por Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 500 mg/L P em CH<sub>3</sub>COOH 2 mol/L; B pelo método da água quente.

**Tabela 16** - Caracterização física das amostras de solo

(Continua)

Símbolo	DS	EU	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classificação Textural
	kg/dm <sup>3</sup>	kg/kg	----- % -----				
CX_BR	1,18	0,14	53,7	6,7	8,9	30,7	Franco-Argilo-Arenosa
NV_MF	1,04	0,25	14,4	21,1	7,3	57,2	Argila
PVA_MF	1,09	0,28	33,3	7,5	13,4	45,9	Argila
NV_AL	1,16	0,21	45,2	7,0	14,4	33,4	Franco-Argilo-Arenosa
LA_AL	1,12	0,30	20,7	11,5	15,2	52,6	Argila
CX_AL	1,10	0,24	40,1	7,2	7,6	45,1	Argilo-Arenosa
PV_CT	1,18	0,16	35,2	16,0	10,6	38,3	Argilo-Arenosa
MTv_MU	1,27	0,22	23,0	23,1	20,9	32,9	Franco-Argilo-Arenosa
MTr_CI	1,17	0,30	22,1	17,3	15,9	44,6	Argila
MTo_CI	1,14	0,19	36,4	11,5	12,8	39,2	Argilo-Arenosa
PVA_PN	1,14	0,20	26,7	23,2	7,4	42,6	Argilo-Arenosa
LVA_TX	0,98	0,28	12,9	11,1	2,5	73,5	Muito Argilosa
LVA1_VI	1,10	0,31	21,5	14,2	14,3	50,0	Argila
LVA2_VI	1,03	0,33	15,7	14,1	15,5	54,8	Argila

**Tabela 16** - Caracterização física das amostras de solo (Conclusão)

Símbolo	DS	EU	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classificação Textural
	kg/dm <sup>3</sup>	kg/kg	----- % -----				
PVA_CO	0,94	0,43	2,1	3,5	16,0	78,4	Muito Argilosa
CX_CO	1,04	0,26	21,2	11,1	4,9	62,9	Muito Argilosa
CX_SG	1,03	0,27	22,9	12,3	11,6	53,2	Argila
LV_SL	1,06	0,23	15,4	4,2	25,6	54,8	Argila
CX_CUR	1,15	0,21	4,8	13,8	48,5	32,9	Franco-Argilo-Siltosa
RL_PM	1,07	0,30	16,2	8,3	38,2	37,3	Franco-Argilosa
LVdf_PM	1,23	0,24	7,0	9,2	52,4	31,3	Franco-Argilo-Siltosa
LA_RP	1,01	0,29	6,0	5,8	27,8	60,4	Muito Argilosa
LVpf_NL	2,18	0,11	37,5	18,3	27,8	16,5	Franco Arenosa
LVA_AT	0,89	0,34	32,9	8,2	15,9	43,0	Argila
LA_ES	1,35	0,09	55,6	15,0	5,2	24,2	Franco-Argilo-Arenosa
LVA_TM	1,26	0,10	21,5	47,5	4,3	26,7	Franco-Argilo-Arenosa
LA_BH	1,18	0,16	40,5	12,1	4,0	43,4	Argilo-Arenosa
LV_JP	1,22	0,12	38,1	24,5	2,7	34,6	Franco-Argilo-Arenosa
Menor	0,89	0,09	2,1	3,5	2,5	16,5	-
Maior	2,18	0,43	55,6	47,5	52,4	78,4	-
Média	1,15	0,23	25,8	13,8	16,1	44,3	-
CV	19,5	34,7	55,4	63,7	80,0	32,6	

DS (Densidade do Solo) pelo método da proveta; EU (Equivalente de Umidade) pelo método da coluna de solo; Análise granulométrica por dispersão em NaOH 0,1 mol/L; Classificação Textural conforme a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (FERREIRA, M. M., 2010).

## 4.1 Curvas de calibração

As curvas de calibração para o espectrofotômetro de absorção molecular, espectrofotômetro de absorção atômica, fotômetro de chama e espectrofotômetro de emissão ótica em plasma induzido foram preparadas considerando o efeito de matriz de cada extrator (**Tabelas 17 e 18**).

**Tabela 17** - Curvas de calibração para o espectrofotômetro de absorção molecular, espectrofotômetro de absorção atômica e fotômetro de chama considerando o efeito de matriz para os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L, comparativamente à curva em água (Continua)

P por EAM (BRAGA; DEFELIPO, 1974)			LS
Mehlich-1	$\hat{y} = -0,0014 + 0,5199 x$	$R^2 = 0,9998$	
Mehlich-3	$\hat{y} = -0,0026 + 0,2001 x$	$R^2 = 0,9989$	1
Água	$\hat{y} = -0,0016 + 0,5221 x$	$R^2 = 0,9994$	
P por EAM (ALVAREZ V.; FONSECA; CANTARUTTI, 2018)			
Mehlich-1	$\hat{y} = 0,0028 + 0,6357 x$	$R^2 = 0,9994$	
Mehlich-3	$\hat{y} = 0,0044 + 0,6026 x$	$R^2 = 0,9995$	1
Água	$\hat{y} = 0,0144 + 0,7856 x$	$R^2 = 0,9978$	
K por FCM			
Mehlich-1	$\hat{y} = 0,1905 + 10,129 x$	$R^2 = 0,9998$	
Mehlich-3	$\hat{y} = -0,0714 + 10,639 x - 0,0625 x^2$	$R^2 = 0,9999$	10
Água	$\hat{y} = 0,0476 + 10,057 x$	$R^2 = 0,9998$	
Ca por EAA			
Mehlich-1	$\hat{y} = -0,0003 + 0,0425 x$	$R^2 = 0,9995$	
Mehlich-3	$\hat{y} = -0,00004 + 0,0379 x$	$R^2 = 0,9991$	
KCl 1 mol/L	$\hat{y} = 0,0006 + 0,0417 x$	$R^2 = 0,9976$	3
Água	$\hat{y} = -0,0004 + 0,0383 x$	$R^2 = 0,9977$	
Mg por EAA			
Mehlich-1	$\hat{y} = -0,0054 + 1,1626 x - 0,3109 x^2$	$R^2 = 0,9992$	
Mehlich-3	$\hat{y} = -0,0059 + 1,0682 x - 0,3315 x^2$	$R^2 = 0,9993$	
KCl 1 mol/L	$\hat{y} = 0,004 + 0,9673 x - 0,1231 x^2$	$R^2 = 0,9993$	1
Água	$\hat{y} = 0,0044 + 1,0034 x - 0,1921 x^2$	$R^2 = 0,9992$	

**Tabela 17** - Curvas de calibração para o espectrofotômetro de absorção molecular, espectrofotômetro de absorção atômica e fotômetro de chama considerando o efeito de matriz para os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L, comparativamente à curva em água (Conclusão)

Fe por EAA			LS
Mehlich-1	$\hat{y} = -0,0016 + 0,0655 x - 0,0019 x^2$	$R^2 = 0,9999$	
Mehlich-3	$\hat{y} = -0,0008 + 0,0644 x - 0,0018 x^2$	$R^2 = 0,9999$	15
Água	$\hat{y} = -0,0012 + 0,0621 x - 0,0017 x^2$	$R^2 = 0,9995$	
Mn por EAA			
Mehlich-1	$\hat{y} = -0,0038 + 0,1628 x - 0,0075 x^2$	$R^2 = 0,9996$	
Mehlich-3	$\hat{y} = -0,0017 + 0,1596 x - 0,0065 x^2$	$R^2 = 0,9999$	5
Água	$\hat{y} = -0,0041 + 0,1577 x - 0,0072 x^2$	$R^2 = 1,0000$	
Zn por EAA			
Mehlich-1	$\hat{y} = -0,0008 + 0,2183 x - 0,0334 x^2$	$R^2 = 0,9998$	
Mehlich-3	$\hat{y} = -0,0002 + 0,2078 x - 0,0304 x^2$	$R^2 = 0,9998$	2
Água	$\hat{y} = 0,00009 + 0,214 x - 0,0311 x^2$	$R^2 = 0,9999$	
Cu por EAA			
Mehlich-1	$\hat{y} = 0,0008 + 0,1033 x$	$R^2 = 0,9993$	
Mehlich-3	$\hat{y} = 0,0009 + 0,104 x$	$R^2 = 0,9997$	2
Água	$\hat{y} = 0,0011 + 0,1018 x$	$R^2 = 0,9988$	

EAM – Espectrofotometria de absorção molecular; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; FCM – Fotometria de chama;  $\hat{y}$  – Resposta analítica (Absorbância para EAM e EAA, e % de Emissão para FCM);  $x$  – Concentração do analito na solução de leitura, em mg/L; LS – Limite superior da faixa de trabalho, em mg/L.

**Tabela 18** - Curvas de calibração para o espectrofotômetro de emissão ótica em plasma induzido considerando o efeito de matriz para os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L, comparativamente à curva em água  
(Continua)

	P por ICP-OES		$\lambda$	LS
Mehlich-1	$\hat{y} = 1,9158 + 785,05 x$	$R^2 = 0,9994$	214,909	2
Mehlich-3	$\hat{y} = 2,7249 + 783,97 x$	$R^2 = 0,9983$	214,909	1
Água	$\hat{y} = -28,47 + 854,78 x$	$R^2 = 0,9996$	214,909	10
K por ICP-OES				
Mehlich-1	$\hat{y} = -106740 + 179858 x$	$R^2 = 0,9972$	766,492	20
Mehlich-3	$\hat{y} = -34481 + 197279 x$	$R^2 = 0,9986$	766,492	10
Água	$\hat{y} = -130830 + 254046 x$	$R^2 = 0,9987$	766,490	30
Ca por ICP-OES				
Mehlich-1	$\hat{y} = -15415 + 86995 x$	$R^2 = 0,9999$	315,885	80
Mehlich-3	$\hat{y} = -11357 + 85976 x$	$R^2 = 0,9999$	315,885	50
Água	$\hat{y} = 54083 + 86300 x$	$R^2 = 0,9996$	315,885	100
KCl 1 mol/L	$\hat{y} = 452,64 + 73035 x$	$R^2 = 0,9999$	315,885	20
Água	$\hat{y} = -7766,5 + 90864 x$	$R^2 = 0,9999$	315,885	30
Mg por ICP-OES				
Mehlich-1	$\hat{y} = -56,017 + 11368 x$	$R^2 = 0,9997$	279,075	15
Mehlich-3	$\hat{y} = -641,27 + 10857 x$	$R^2 = 0,9998$	279,075	8
Água	$\hat{y} = 7677,5 + 10806 x$	$R^2 = 0,9983$	279,075	60
KCl 1 mol/L	$\hat{y} = 1842 + 443676 x$	$R^2 = 0,9997$	285,213	4
Água	$\hat{y} = -97,125 + 382828 x$	$R^2 = 1,0000$	285,213	10
Fe por ICP-OES				
Mehlich-1	$\hat{y} = 4191,6 + 100650 x$	$R^2 = 0,9994$	239,565	15,0
Mehlich-3	$\hat{y} = -1146,8 + 108991 x$	$R^2 = 0,9998$	239,565	10,0
Água	$\hat{y} = 36095 + 94349 x$	$R^2 = 0,9979$	239,566	20,0
KCl 1 mol/L	$\hat{y} = 45,441 + 69394 x$	$R^2 = 0,9972$	238,202	0,5
Água	$\hat{y} = -1848,4 + 108767 x$	$R^2 = 0,9982$	238,195	1,0
Mn por ICP-OES				
Mehlich-1	$\hat{y} = 6933,7 + 568843 x$	$R^2 = 0,9996$	259,369	10
Mehlich-3	$\hat{y} = 1435 + 556922 x$	$R^2 = 1,0000$	259,369	5
Água	$\hat{y} = 497627 + 510826 x$	$R^2 = 0,9964$	259,369	35

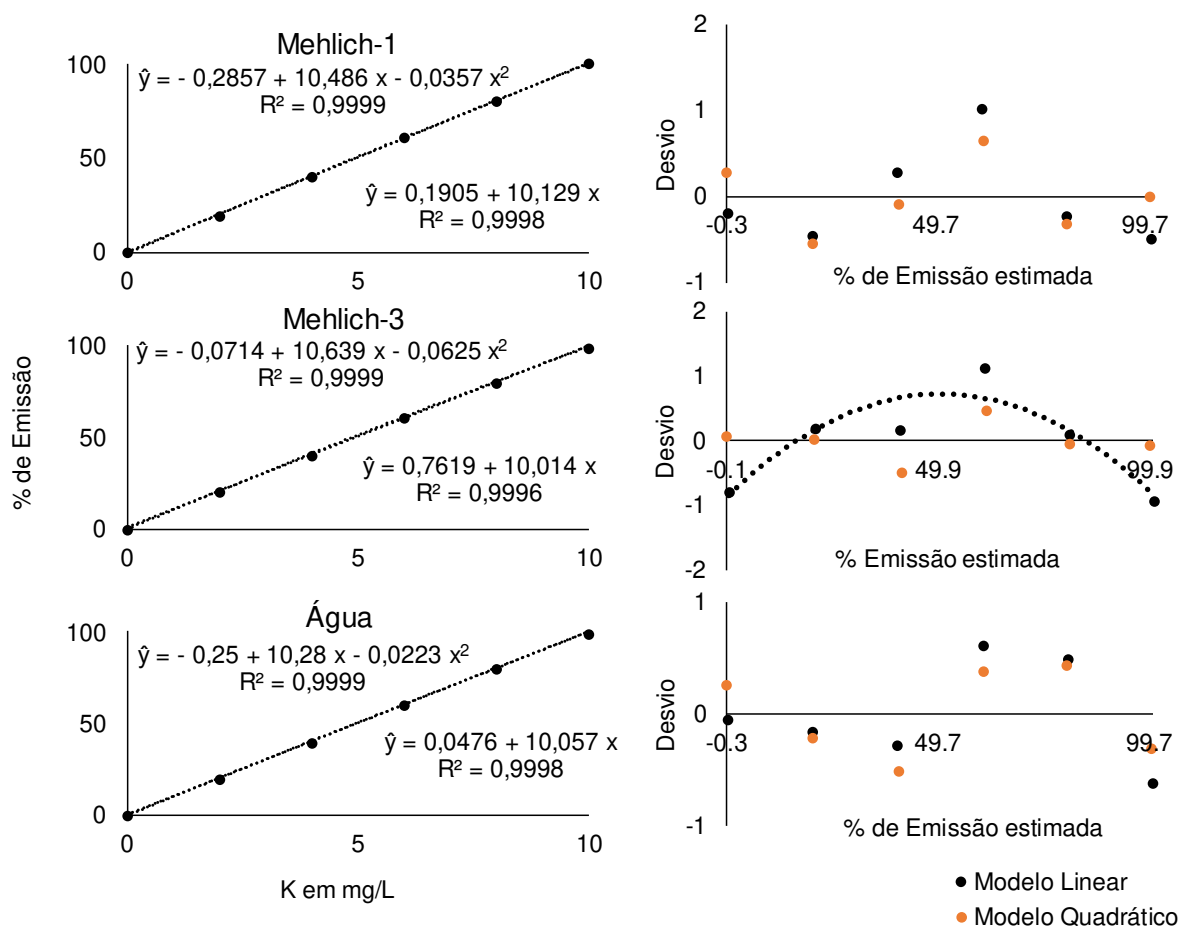
**Tabela 18** - Curvas de calibração para o espectrofotômetro de emissão ótica em plasma induzido considerando o efeito de matriz para os extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L, comparativamente à curva em água (Conclusão)

	Mn por ICP-OES		$\lambda$	LS
KCl 1 mol/L	$\hat{y} = -3233,6 + 510284 x$	$R^2 = 0,9997$	259,369	0,8
Água	$\hat{y} = 4467,2 + 593316 x$	$R^2 = 0,9989$	259,369	1,0
Zn por ICP-OES				
Mehlich-1	$\hat{y} = 342,44 + 60097 x$	$R^2 = 0,9995$	213,856	1,00
Mehlich-3	$\hat{y} = 376,15 + 58488 x$	$R^2 = 0,9989$	213,856	0,50
Água	$\hat{y} = 308,91 + 47464 x$	$R^2 = 0,9992$	213,857	1,00
KCl 1 mol/L	$\hat{y} = -8,4407 + 52902 x$	$R^2 = 0,9999$	213,856	0,05
Água	$\hat{y} = 56,693 + 54778 x$	$R^2 = 0,9996$	213,857	0,20
Cu por ICP-OES				
Mehlich-1	$\hat{y} = 29,165 + 167941 x$	$R^2 = 0,9998$	327,389	0,50
Mehlich-3	$\hat{y} = 55,829 + 164750 x$	$R^2 = 0,9990$	327,389	0,20
Água	$\hat{y} = -314,12 + 162761 x$	$R^2 = 0,9994$	327,388	0,50
KCl 1 mol/L	$\hat{y} = -7,3884 + 405158 x$	$R^2 = 1,0000$	324,751	0,05
Água	$\hat{y} = -905,55 + 365713 x$	$R^2 = 0,9994$	324,752	0,20
Al por ICP-OES				
Mehlich-3	$\hat{y} = -85667 + 143566 x$	$R^2 = 0,9999$	396,153	100,0
Água	$\hat{y} = 56751 + 158725 x$	$R^2 = 0,9992$	396,148	100,0
KCl 1 mol/L	$\hat{y} = 67,53 + 177087 x$	$R^2 = 0,9996$	396,153	1,0
Água	$\hat{y} = -1076,9 + 175048 x$	$R^2 = 0,9989$	396,148	0,5

ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido;  $\hat{y}$  – Resposta analítica (Intensidade de Emissão);  $x$  – Concentração do analito na solução de leitura, em mg/L; LS – Limite superior da faixa de trabalho, em mg/L;  $\lambda$  - Comprimento de onda em nm.

As curvas de calibração apresentaram um bom ajuste em todas as técnicas de dosagem para os três extratores ( $R^2 > 0,99$ ), embora o modelo linear não tenha se ajustado às absorvâncias para Mg, Fe, Mn e Zn por EAA, em todas as matrizes testadas. Para a dosagem de K por FCM em Mehlich-3, houve uma tendência de perda de sensibilidade próximo ao limite superior da faixa de trabalho, ajustando-se melhor o modelo quadrático ao gráfico da curva de calibração (**Tabela 17**). Isso pode ser observado no valor de intercepto da regressão e no comportamento do gráfico dos desvios calculados pela diferença entre os valores medidos de % de emissão ( $y$ ), e os

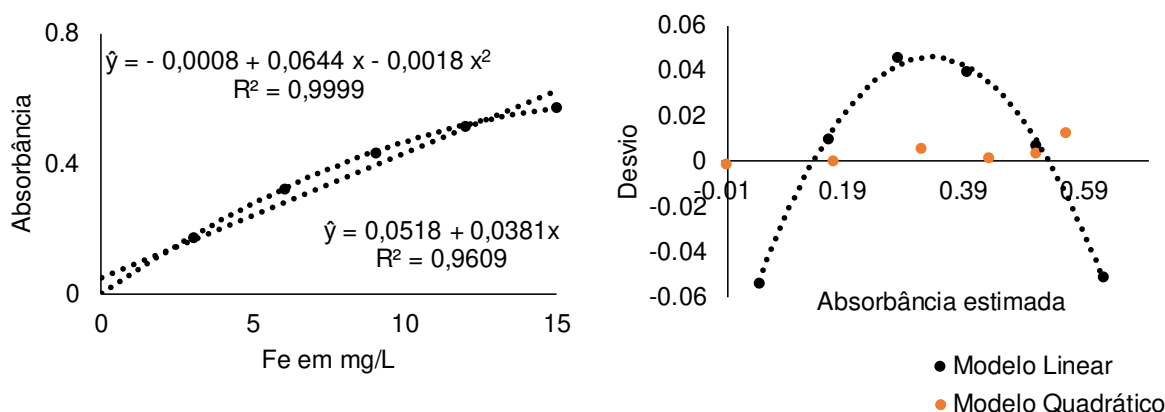
estimados pela regressão ( $\hat{y}$  em % de emissão), para os dados de K por FCM em Mehlich-3, ao ajustar o modelo linear à equação da **tabela 17 (Figura 2)**.



**Figura 2** - Gráficos dos desvios entre os valores medidos ( $y$ ) em % emissão e os estimados ( $\hat{y}$  em % de emissão) pelas curvas de calibração para dosagem de K por fotometria de chama na matriz de Mehlich-3, Mehlich-1 (1:10 v/v solo:extrator) e em água, ajustados com modelo linear e quadrático.

Tanto na matriz de Mehlich-1 quanto em água, o comportamento dos desvios dos modelos linear e quadrático foram muito próximos, e em ambos os casos o modelo quadrático resultou em um aumento do desvio do intercepto em relação ao modelo linear. Para o Mehlich-3, o modelo linear apresentou desvios maiores que o modelo quadrático, e com uma tendência nítida ao longo da faixa de trabalho da curva de calibração, indicando ser o modelo quadrático mais adequado, com desvios menos variáveis e mais próximos de zero (**Figura 2**). Embora a curvatura da curva de calibração de K por FCM tenha sido baixa em Mehlich-3, se aproximando do modelo linear, o ajuste deste modelo à equação da **tabela 17** resultou em um aumento de

aproximadamente 12 vezes no valor do intercepto da regressão em comparação ao modelo quadrático. Esse efeito fica mais nítido nas dosagens de Mg, Fe, Mn e Zn por EAA. Para a dosagem de Fe em extrato de Mehlich-3 por EAA, o ajuste do modelo linear à equação da **tabela 17** resultou em um aumento de aproximadamente 66 vezes no intercepto da regressão (**Figura 3**).

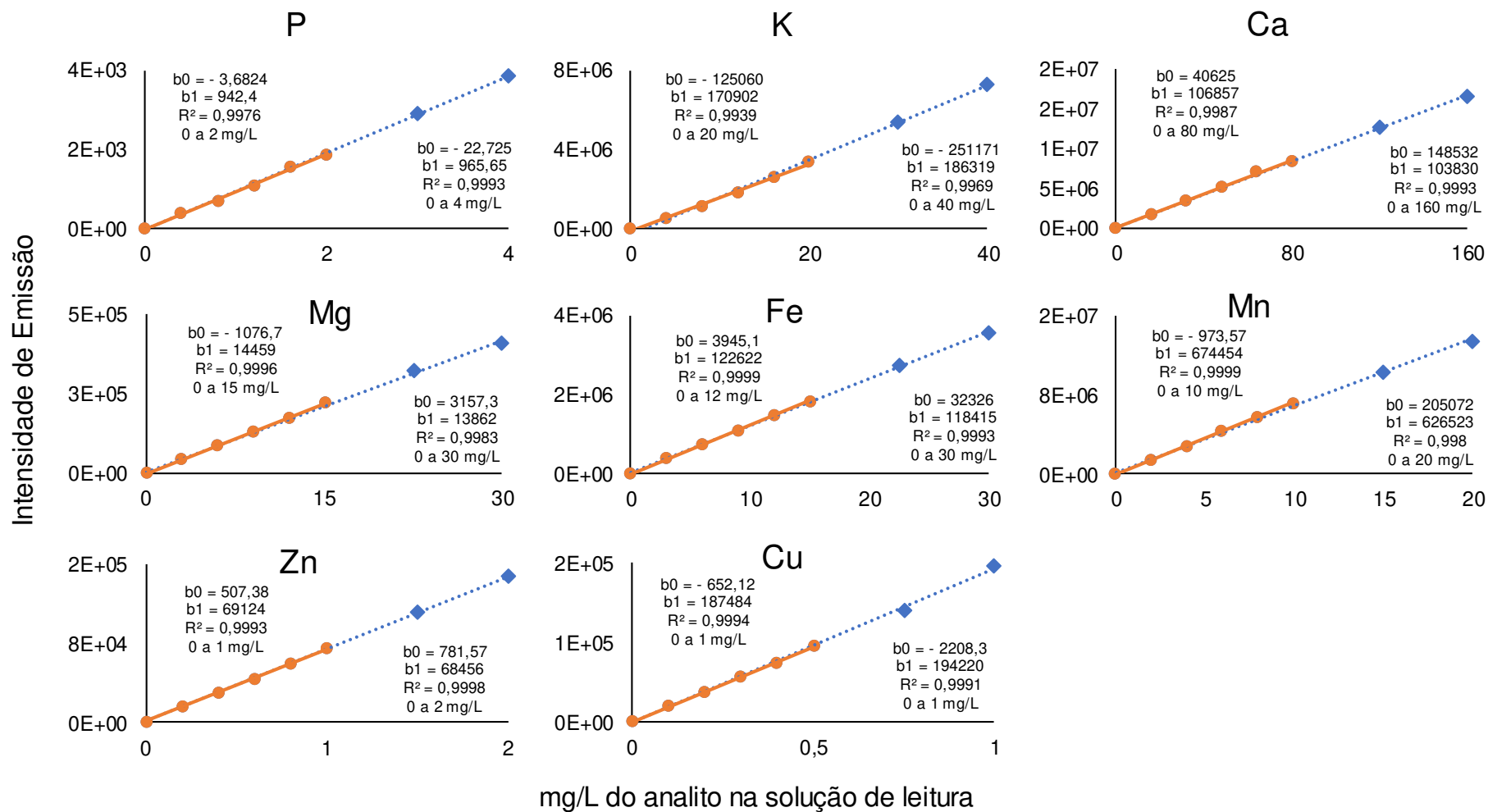


**Figura 3** - Gráficos dos desvios entre os valores medidos (y) em absorbância e os estimados ( $\hat{y}$  em absorbância) pelas curvas de calibração para dosagem de Fe por espectrofotometria de absorção atômica na matriz de Mehlich-3, (1:10 v/v solo:extrator), ajustados com modelo linear e quadrático.

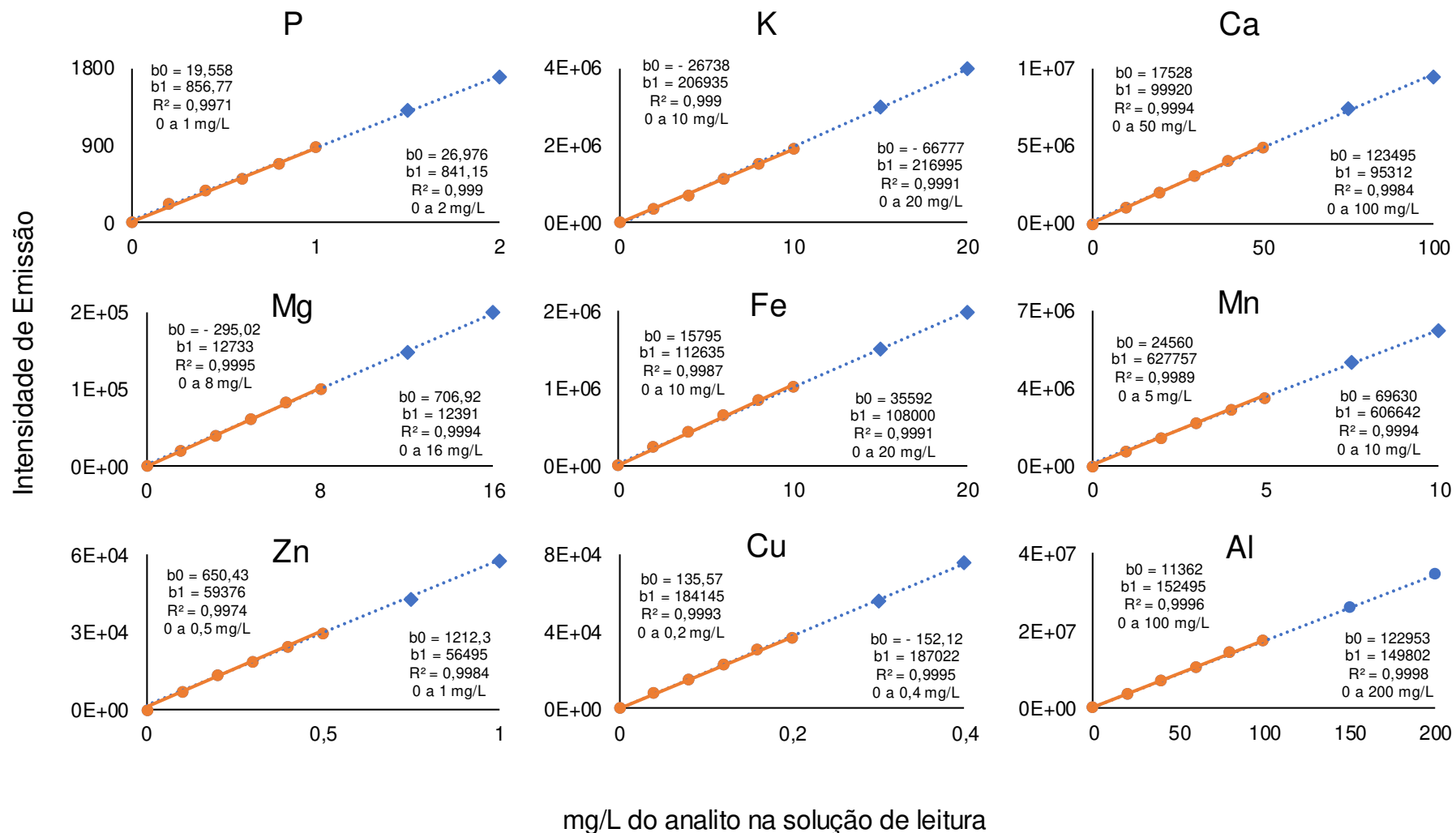
A perda de linearidade no limite superior da curva de calibração é prejudicial uma vez que reduz a sensibilidade do método de dosagem. O efeito de alavancagem, ou a maior influência dos pontos de concentração presentes nos extremos da faixa de trabalho da curva de calibração, exercem influência no modelo ajustado (FERREIRA, M. M. C., 2015), e ao se utilizar um modelo linear nessas situações de perda de linearidade, pode acarretar na introdução de erro aos resultados obtidos, e prejudicar a quantificação do analito (KOŚCIELNIAK; WIECZOREK, 2016).

Neste sentido, a utilização da técnica de ICP-OES é vantajosa em comparação à EAM, EAA e FCM, por apresentar uma resposta linear de intensidade de emissão para uma ampla faixa de concentração dos diferentes analitos. Essa linearidade permitiu estender a faixa de trabalho dos métodos por meio da adição de dois pontos adicionais à curva de calibração, mantendo o intercepto da regressão próximo a zero, considerando a escala de emissão para cada analito. Esses pontos adicionais permitiram duplicar a amplitude de concentração passível de quantificação pelo método, sem a necessidade de diluição de amostras mais concentradas (**Figuras 4**,

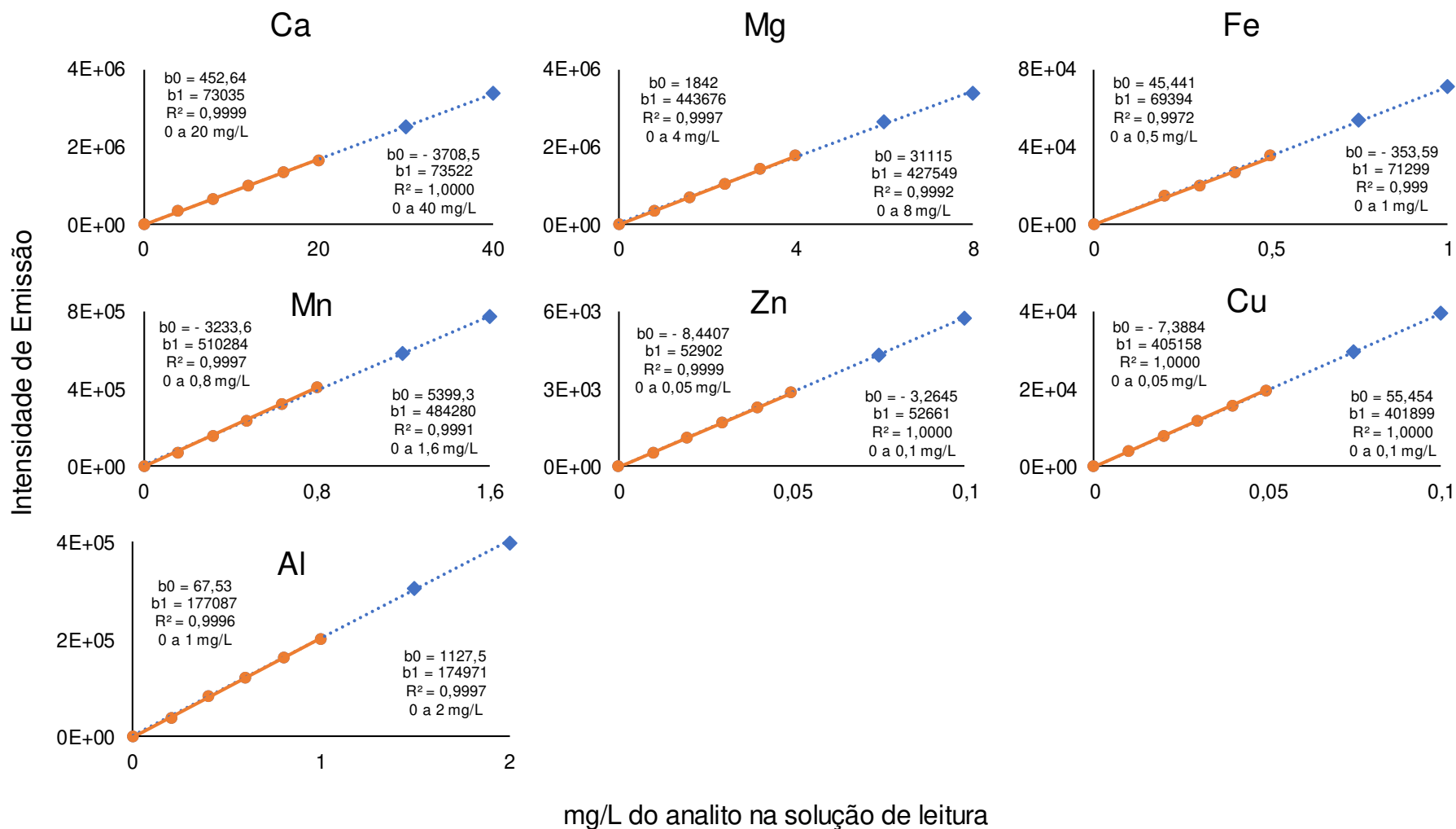
**5 e 6).** Em comparação às demais técnicas de dosagem, comumente são necessárias diluições adicionais às do método padrão para manter a concentração do analito dentro da faixa de trabalho, com boa sensibilidade. Essa maior flexibilidade quanto à faixa de trabalho do método de dosagem por ICP-OES pela adição de pontos adicionais à curva de calibração é muito vantajosa para um laboratório de rotina, uma vez que reduz o tempo de análise por eventuais diluições, e possíveis erros associados à diluição da matriz da amostra, ou pela multiplicação de erros inerentes à pipetagem por diluições muito altas.



**Figura 4** - Curvas de calibração para a dosagem de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) em extrato de Mehlich-1.



**Figura 5** - Curvas de calibração para a dosagem de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) em extrato de Mehlich-3.



**Figura 6** - Curvas de calibração para a dosagem de Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) em extrato de KCl 1 mol/L.

A variação na inclinação das curvas de calibração nas **tabelas 17 e 18** refletem diferenças quanto à sensibilidade dos métodos aos diferentes analitos de interesse conforme a variação da matriz das amostras. O efeito de matriz consiste na interação entre o mecanismo de funcionamento do aparelho de dosagem e todos os demais constituintes presentes na composição da amostra que contém o analito a ser quantificado, e que podem afetar os resultados do sinal analítico emitido para cada analito de interesse presente na solução de leitura, alterando a escala em que são expressos os resultados (CUADROS-RODRÍGUEZ *et al.*, 2003; INMETRO, 2003; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O estudo e a avaliação do efeito de matriz está relacionado à seletividade do método de dosagem a cada analito de interesse, e uma das formas de se avaliar o efeito da matriz presente nas amostras nos resultados de um método analítico, é comparar a inclinação das curvas de calibração para cada analito na matriz da amostra com uma curva preparada sem considerar a matriz; caso o método seja seletivo ao(s) analito(s) de interesse, e não sofra interferência da matriz presente nas amostras, a inclinação dos gráficos das curvas de calibração serão muito próximas, independente do efeito de matriz (INMETRO, 2003; RIBANI *et al.*, 2004).

Para as dosagens utilizando as técnicas de EAM, EAA e FCM, em geral o efeito da matriz presente nas amostras em extrato de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L foi maior para a dosagem de P por EAM em Mehlich-3, e em menor escala para as dosagens de Ca e Mg (**Figura 7**).

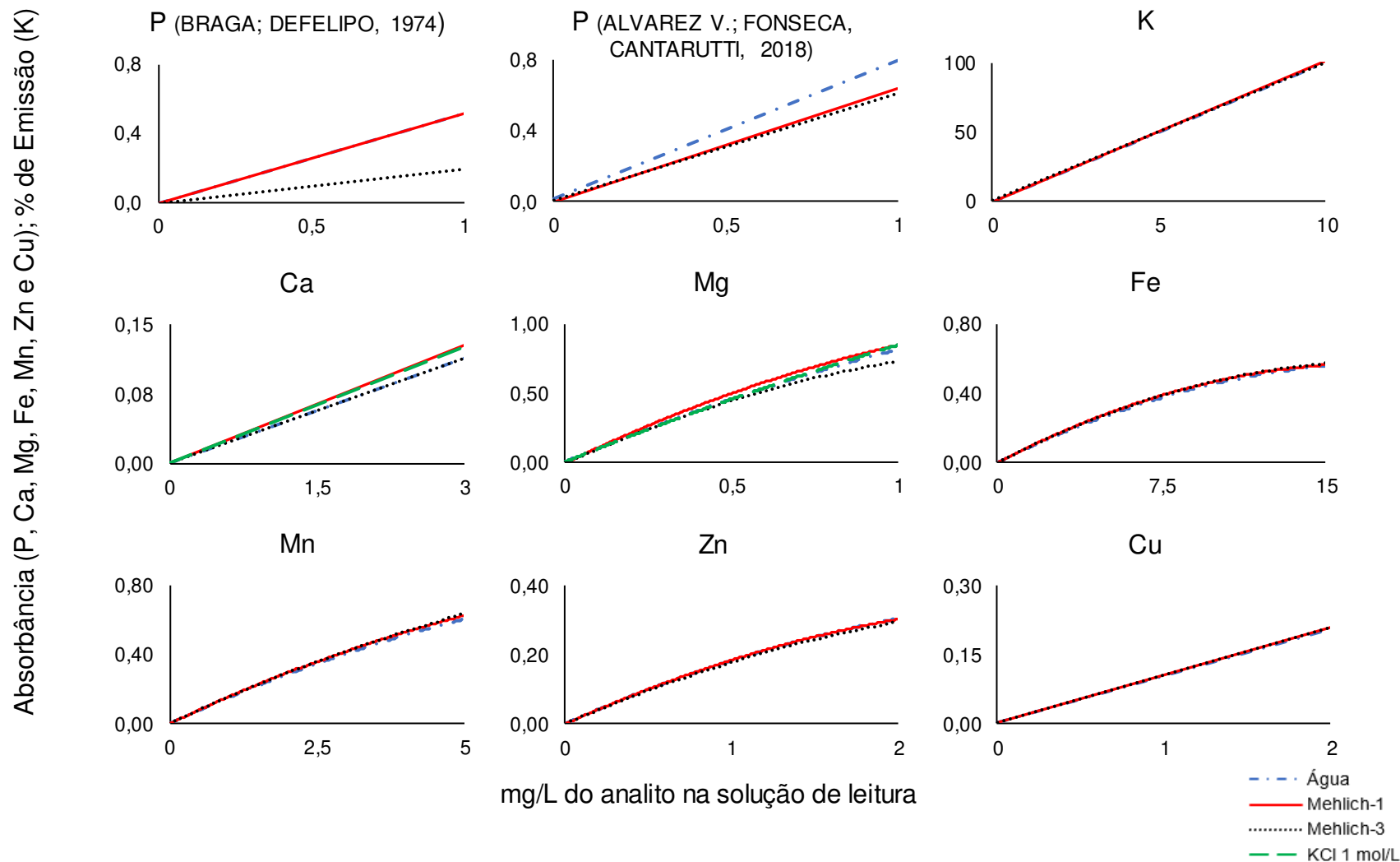
Para a dosagem de P por colorimetria utilizando o método baseado no complexo entre os ânions ortofosfato e molibdato, em meio ácido, adaptado por Braga e Defelipo (1974) para extratos de solo e matéria vegetal, foram obtidas inclinações que variaram em torno de 0,52 para Mehlich-1 e água, e 0,20 para Mehlich-3 (**Tabela 17**). Alvarez V., Fonseca e Cantarutti (2018) constataram a redução da sensibilidade da curva de calibração do EAM para a dosagem de P em extrato de Mehlich-3 por colorimetria baseada no complexo fosforo-molibdico, e propuseram uma adaptação no reagente de trabalho (RT) utilizado para dosagem colorimétrica de P em extrato de solo (BRAGA; DEFELIPO, 1974), que aumenta a sensibilidade da curva de calibração ao P na matriz de Mehlich-3. Ao aplicar as modificações propostas por esses autores, a sensibilidade ao P aumentou consideravelmente na matriz de Mehlich-3, de 0,2001 para 0,6026. Na matriz de Mehlich-1 e em água, a sensibilidade também aumentou ao utilizar o RT modificado (ALVAREZ V.; FONSECA;

CANTARUTTI, 2018), de 0,5199 para 0,6357 e de 0,5221 para 0,7856, respectivamente (**Tabela 17**).

A presença de  $F^-$  no extrator Mehlich-3 pode ter prejudicado o desenvolvimento da coloração azul do método colorimétrico, resultando na perda de sensibilidade da curva de calibração. A presença de  $F^-$  como interferente em concentração acima de 10 mmol/L na solução de leitura aumenta o tempo de desenvolvimento da cor azul pelo método de Murphy e Riley (1962), e seu efeito sobre a complexação de P pode ser contornado pela adição de um excesso de molibdato de amônio, de forma a melhorar a complexação de P pelo método colorimétrico, desde que o efeito de matriz seja considerado na curva de calibração (HE *et al.*, 1998).

Miller e Arai (2016) avaliaram diferentes adaptações do método colorimétrico baseado no complexo fosforo-molibdico (ASHER, 1980; DICK; TABATABAI, 1977; HE *et al.*, 1998; MURPHY; RILEY, 1962), para a quantificação de P em extratos de Bray-1 e Mehlich-3. Segundo esses autores, a adição de maior quantidade de molibdato de amônio resultou em um aumento na intensidade da coloração azul em concentrações mais altas de fosfato, e uma ligeira melhora na sensibilidade do método ao ortofosfato, porém, resultou na redução do pico de absorbância na região próxima a 720 nm observada no método de Murphy e Riley (1962).

Neste sentido, frente ao comprimento de onda de 725 nm utilizado na quantificação de P por colorimetria em extrato de Mehlich-1 em Minas Gerais (BRAGA; DEFELIPO, 1974), a caracterização do espectro de absorbância em uma nova matriz, como a obtida pelo método adaptado por Alvarez V., Fonseca e Cantarutti (2018) para Mehlich-3 é importante, objetivando otimizar o método quanto à sensibilidade ao ortofosfato na faixa de trabalho escolhida, de 0 a 1 mg/L de P.



**Figura 7** - Curvas de calibração para as dosagens de P (0 a 1 mg/L) por espectrofotometria de absorção molecular (EAM), K (0 a 10 mg/L) por fotometria de chama (FCM), Ca (0 a 3 mg/L), Mg (0 a 1 mg/L), Fe (0 a 15 mg/L), Mn (0 a 5 mg/L), Zn (0 a 2 mg/L) e Cu (0 a 2 mg/L) por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L.

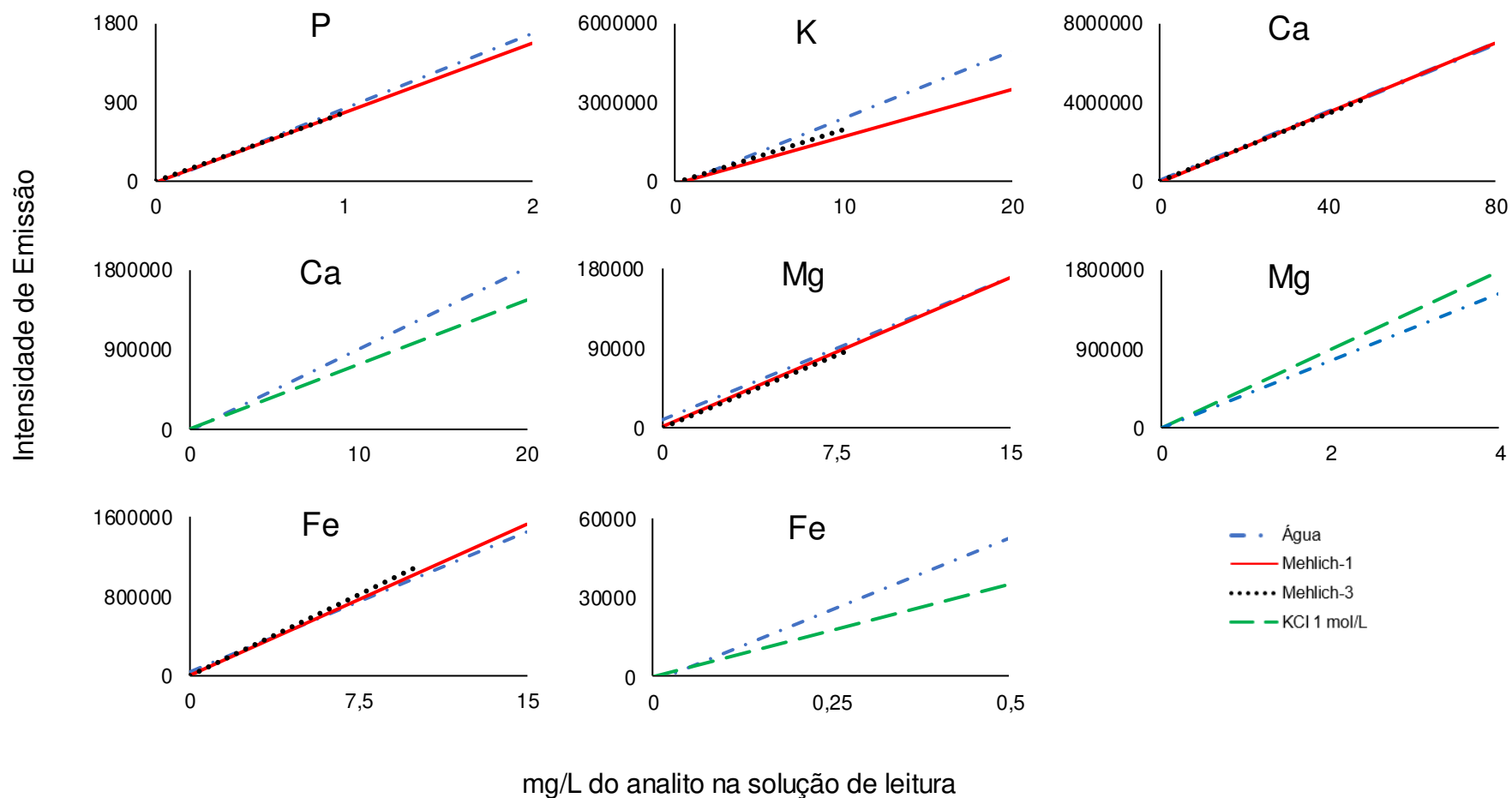
Para as dosagens utilizando o ICP-OES nos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3, em geral o efeito de matriz foi mais expressivo para as dosagens de K e Zn. Para as dosagens em KCl 1 mol/L por ICP-OES, o extrato foi diluído 20 vezes até a solução de leitura, com o objetivo de reduzir o efeito de matriz e da forte salinidade do extrator. No entanto, mesmo com a alta diluição, o efeito de matriz na sensibilidade da curva de calibração foi maior para KCl quando em comparação ao Mehlich-1 e Mehlich-3, com exceção da dosagem de Al, em que o efeito da matriz foi menor para o KCl do que para o Mehlich-3 (**Figuras 8 e 9**).

Comprando as dosagens em extrato de KCl por EAA e por ICP-OES, cujas diluições dos extratos foram 21 e 20 vezes, respectivamente, o efeito de matriz parece ter sido maior para o ICP-OES (**Figuras 7, 8 e 9**). Portanto, assim como para a colorimetria na dosagem de P, considerar o efeito de matriz na dosagem em extrato de KCl, seja por EAA ou por ICP-OES, é de fundamental importância para evitar a introdução de erros sistemáticos aos resultados.

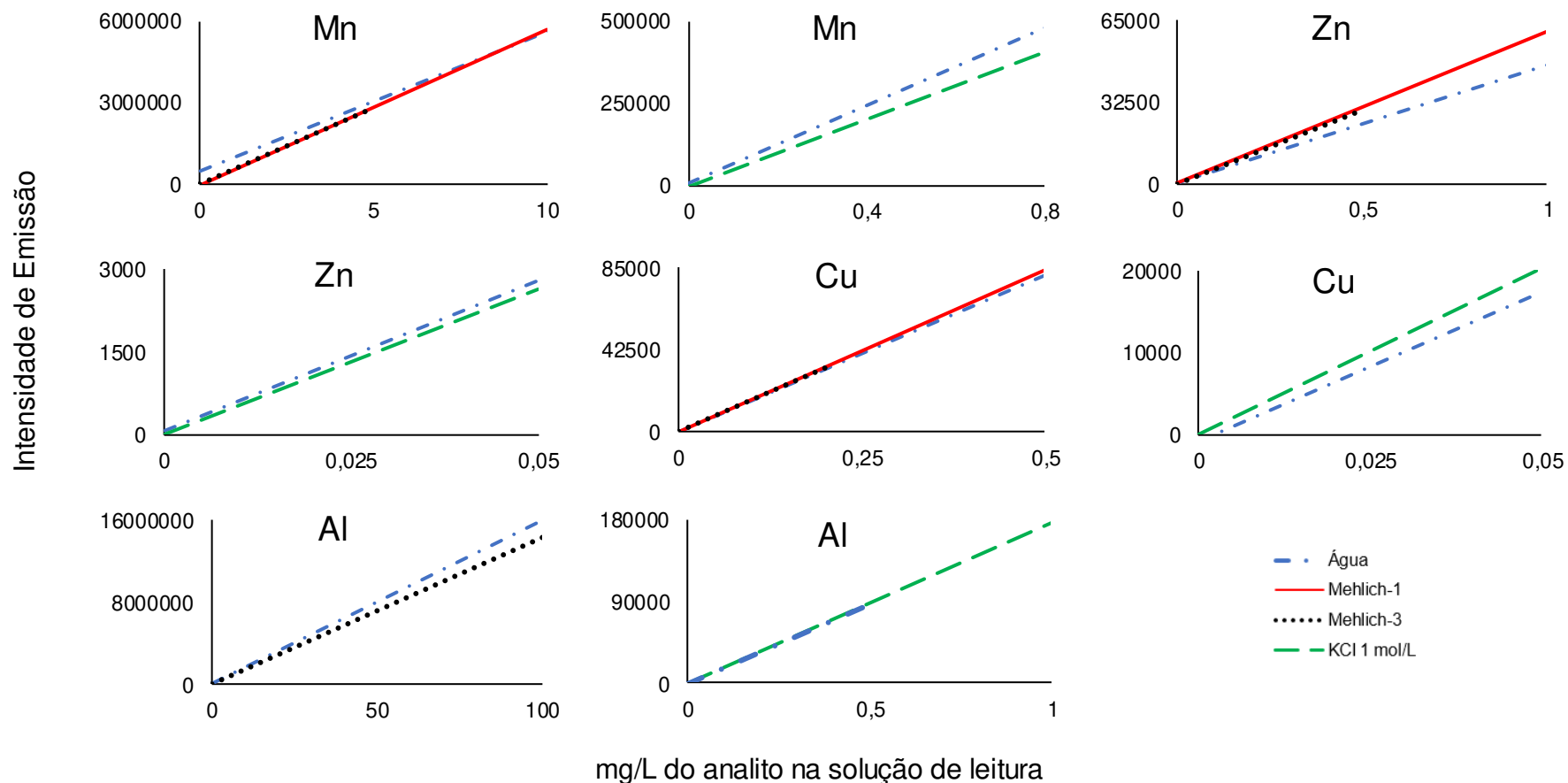
Ainda com relação ao efeito de matriz nos métodos de dosagem, um procedimento realizado diariamente em análises quantitativas e que está diretamente relacionado com a escala em que é expresso o sinal analítico, é a etapa inicial da calibração dos aparelhos de dosagem, onde se “abre” a curva de calibração, estabelecendo para o ponto de concentração zero do analito, o zero na escala de sinal analítico. Esse procedimento tem grande importância na dosagem, e algum erro nesta etapa, ou a perda da calibração do aparelho ao longo da série de dosagem, pode introduzir um erro sistemático aos resultados obtidos, demonstrado pelo efeito constante nas amostras em branco (CUADROS-RODRÍGUEZ *et al.*, 2003) (**Figura 10**). Neste sentido, como uma medida de controle da calibração ao longo de cada série de dosagens, a utilização de uma solução padrão cuja concentração do analito esteja dentro da faixa de trabalho do método de dosagem é importante para detectar possíveis perdas de calibração durante cada série de dosagens. Essa prática já é realizada automaticamente pelo ICP-OES, sendo uma vantagem desta técnica de dosagem.

Com o objetivo de avaliar o efeito da calibração em reduzir possíveis erros sistemáticos nos resultados devido à matriz presente nas amostras, foram realizadas leituras dos brancos das curvas de calibração para as técnicas de EAM, FCM e EAA utilizadas nas quantificações dos analitos de interesse nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L (**Figura 10**). Para isso, cada aparelho foi calibrado com curvas

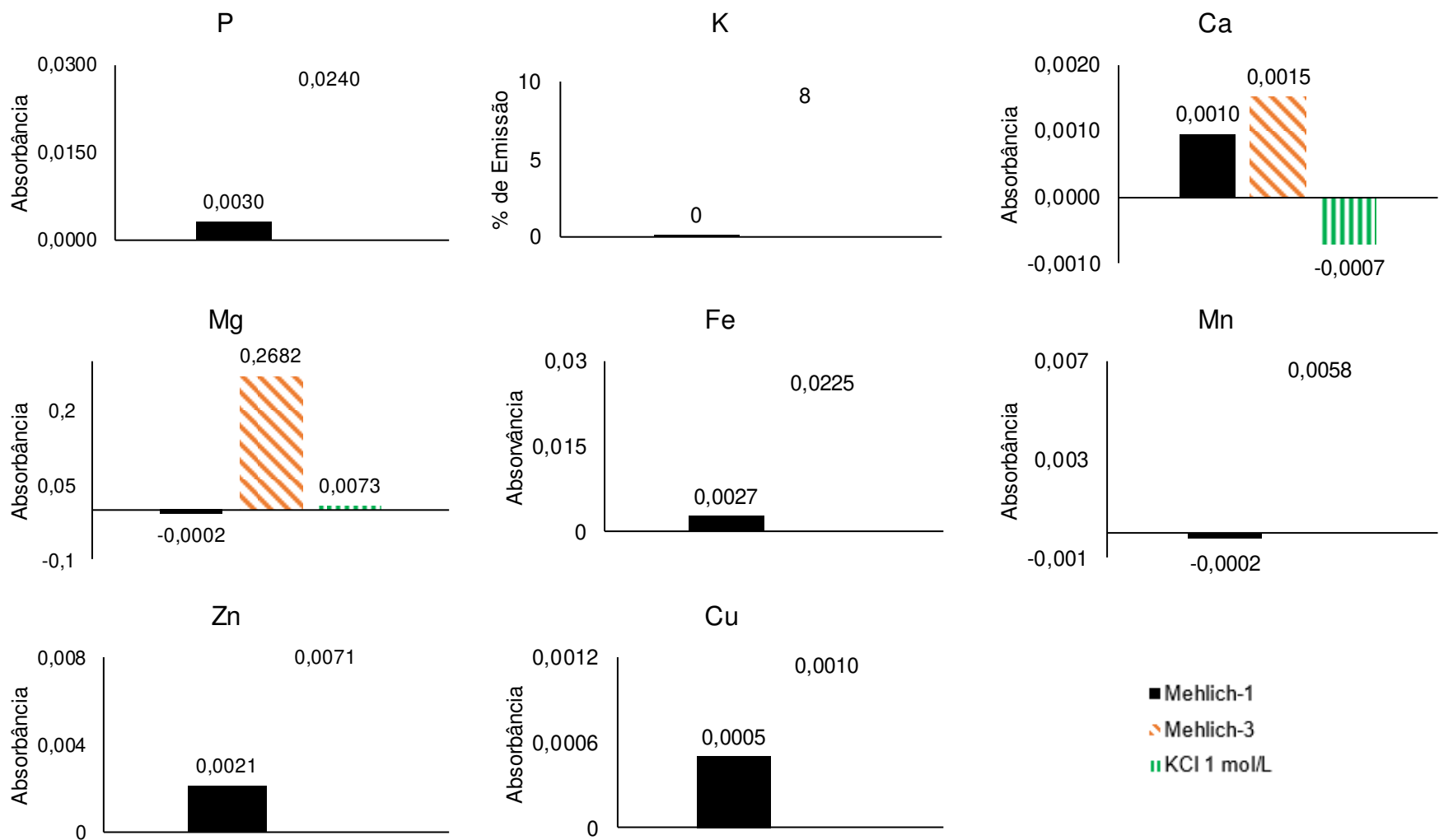
de calibração preparadas em água ultrapura, e realizadas as leituras do ponto zero da curva de calibração (branco da curva) para cada analito de interesse nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L. Os resultados demonstram o efeito que a calibração exerce ao forçar o gráfico da curva analítica a passar pela origem do plano cartesiano. Desvios muito grandes do intercepto em relação ao valor zero indicam algum problema no ajuste da curva analítica ou na calibração do aparelho. Os resultados foram expressos na forma de gráficos de barra, e demonstram um efeito de matriz maior para o Mehlich-3, em todos os métodos de dosagem, porém mais expressivo para P por EAM, K por FCM e Mg e Mn por EAA (**Figura 10**).



**Figura 8** - Curvas de calibração para as dosagens de P (0 a 2; 0 a 1 mg/L), K (0 a 20; 0 a 10 mg/L), Ca (0 a 80; 0 a 50; 0 a 20 mg/L), Mg (0 a 15; 0 a 8; 0 a 4 mg/L) e Fe (0 a 15; 0 a 10; 0 a 0,5 mg/L) por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES), nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L.



**Figura 9** - Curvas de calibração para as dosagens de Mn (0 a 10; 0 a 5; 0 a 0,8 mg/L), Zn (0 a 1; 0 a 0,5; 0 a 0,05 mg/L), Cu (0 a 0,5; 0 a 0,2; 0 a 0,05 mg/L) e Al (0 a 100; 0 a 1 mg/L) por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES), nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L.



**Figura 10** - Efeito de matriz dos extratores Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L nas dosagens de P por espectrofotometria de absorção molecular (EAM), K por fotometria de chama (FCM) e Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), pelas leituras dos brancos da curva de calibração em cada matriz, com os aparelhos calibrados em água ultrapura.

Um caso específico observado durante as análises que pode afetar na calibração dos aparelhos de dosagem e na quantificação de amostras pouco concentradas é em relação à presença de algum dos analitos de interesse para quantificação, na matriz do extrator, que nesse trabalho foi observada pela presença de pequena quantidade de P no Mehlich-3 pelo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Essa quantidade de P dificultou as análises para determinação dos valores de LiD e LiQ, exigindo que o EAM fosse calibrado com o zero da curva de calibração algumas vezes consecutivas, de modo a garantir que não houvesse nenhum problema de calibração.

Devido à essa pequena quantidade de P no Mehlich-3, algumas amostras com baixa concentração de analito, próximo à região do branco, apresentaram resultados negativos pelo extrator Mehlich-3, principalmente nas dosagens por ICP-OES (**Tabelas 26 e 27**).

Uma possível justificativa para os valores negativos de concentração de P encontrados para solos com baixa concentração do analito por Mehlich-3 pode estar no forte efeito dreno de P do solo. A cinética de adsorção de P em solos tropicais exibe um comportamento em duas etapas, onde em um primeiro estágio, a adsorção de P ocorre a uma taxa mais elevada, e em experimentos de cinética de adsorção de P em solos tropicais, grande parte do P adicionado em solução é rapidamente adsorvido à fase sólida (GONÇALVES *et al.*, 1985; REIS, C. *et al.*, 1995). O volume de TFSA em contato com o extrator pode ter adsorvido parte da quantidade de P presente em solução em solos com maior capacidade de adsorção deste nutriente. Esse efeito no entanto não é replicado na solução utilizada para introduzir o efeito de matriz na curva de calibração, resultando nos valores negativos encontrados. Portanto, apesar de necessária para evitar erros nas dosagens por colorimetria, e eficaz na maioria dos analitos, a superposição de matriz (Matrix-matched calibration) é uma aproximação do efeito de matriz presente nas amostras, e pode não ser suficiente para isolar diferenças no efeito de matriz entre amostras, como o efeito do poder tampão em diferentes solos na matriz do extrator. A rigor, para pesquisa, uma técnica mais adequada à esses casos é a adição de padrão para o preparo da curva de calibração. Por essa técnica, padrões do analito são adicionados à matriz de cada uma das amostras, individualmente, igualando o efeito de matriz na curva de calibração e na amostra. No entanto, para laboratórios de rotina, a utilização do

método da adição de padrão não seria eficiente, e aumentaria consideravelmente o dispêndio de trabalho e o tempo para a realização das análises.

Portanto, devido ao comportamento diferencial entre cada analito quantificado por EAM, FCM, EAA e ICP-OES frente às variações na matriz da amostra, desconsiderá-la no preparo da curva de calibração pode ocasionar em erros sistemáticos, proporcionais à concentração do analito, de forma a afetar a sensibilidade do método (**Figuras 7, 8 e 9**), ou constantes (bias) na solução de leitura (**Figura 10**) (CUADROS-RODRÍGUEZ *et al.*, 2003).

#### 4.2 Limites de detecção, quantificação e precisão

O efeito na variação na matriz por cada extrator utilizado afetou os valores de LiD e LiQ, principalmente para as dosagens por ICP-OES. Comparando as técnicas de EAM, FCM e EAA com o ICP-OES em cada extrator, e considerando os valores de LiD e LiQ em mg/L na solução de leitura submetida às dosagens, estes foram menores pelo ICP-OES para Fe, Mn, Zn e Cu por todos os extratores. Para as dosagens de P, Ca e Mg, os valores de LiD e LiQ foram superiores por ICP-OES em todos os extratores, quando comparados às dosagens por EAM e EAA (**Tabela 19**). Ao considerar as diluições feitas pelos diferentes métodos de dosagem desde a amostra em TFSA até a solução de leitura, e expressar o LiD e LiQ em termos de teores de cada nutriente no solo ( $\text{mg}/\text{dm}^3$  ou  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ), as diferenças entre as técnicas EAM, EAA e FCM com relação ao ICP-OES diminuíram, porém em geral, mantiveram o comportamento de menores valores de LiD e LiQ por ICP-OES para Fe, Mn, Zn e Cu, valores mais elevados por ICP-OES para P, e próximos entre as técnicas de dosagem para Ca e Mg (**Tabela 19**).

Para a dosagem de K por FCM, a maior dificuldade em estabilizar as leituras do FCM dificultaram a estimativa dos valores de LiD e LiQ. Em geral, as leituras obtidas para as repetições do branco no FCM foram sempre iguais a zero na matriz de Mehlich-1. Portanto, nesse caso, o que limita a quantificação do analito na região de base da curva de calibração é a resolução de leitura do aparelho, sempre 1 % na escala de emissão. Quanto menor a faixa de trabalho da curva de calibração, menores serão as concentrações passíveis de quantificação pelo método.

Para a dosagem de K na matriz de Mehlich-3 por FCM, a estabilidade na calibração do aparelho foi menor do que na matriz de Mehlich-1, com perda de

sensibilidade no limite superior da curva (**Figura 2**), e leituras de repetições do branco que variaram entre 0 e 3 % de emissão. Por esse comportamento, os menores valores de LiD e LiQ foram obtidos por ICP-OES para a dosagem de K na matriz de Mehlich-3 (**Tabela 19**).

Devido a maior dificuldade encontrada em estabilizar as leituras de K por FCM, principalmente próximo ao limite superior da curva de calibração, foi necessária durante as análises a checagem constante da calibração do aparelho durante cada série de dosagem. Para isso foi utilizada uma solução padrão com 5 mg/L de K, submetida à leitura durante a série de dosagem a cada 10 amostras, para controle da calibração do FCM. Algo semelhante é feito de forma automática no ICP-OES, sendo uma vantagem para essa técnica de dosagem.

Uma possível causa dessa menor estabilidade das leituras de K por FCM em Mehlich-3 quando comparado ao Mehlich-1 ou a água, pode estar na alta concentração de Na na matriz do Mehlich-3 (46 mg/L de Na), introduzida juntamente ao EDTA, (EDTA.Na<sub>2</sub> 372,24 g/mol e 99 % de pureza).

**Tabela 19** - Valores de limite de detecção (LiD) e de quantificação (LiQ) das técnicas de dosagem por EAM, FCM, EAA e ICP-OES para os analitos de interesse nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L (Continua)

Método de Dosagem	n <sup>(1)</sup>	----- LiD -----		----- LiQ -----	
----- Mehlich-1 -----					
		mg/L	mg/dm <sup>3</sup> ;cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	mg/L	mg/dm <sup>3</sup> ;cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>
<i>tdP_EAM</i> <sup>(2)</sup>	10	0,0044	0,088	0,0120	0,240
<i>tdK_FCM</i> <sup>(3)</sup>	10	0,0000	0,000	0,0000	0,000
<i>tdCa_EAA</i> <sup>(4)</sup>	10	0,0476	0,050	0,1299	0,136
<i>tdMg_EAA</i>	10	0,0027	0,005	0,0073	0,013
<i>tdFe_EAA</i>	10	0,0783	0,783	0,2142	2,142
<i>tdMn_EAA</i>	10	0,0263	0,263	0,0718	0,718
<i>tdZn_EAA</i>	10	0,0038	0,038	0,0103	0,103
<i>tdCu_EAA</i>	10	0,0060	0,060	0,0164	0,164
<i>tdP_ICP-OES</i> <sup>(5)</sup>	10	0,0702	0,702	0,1916	1,916
<i>tdK_ICP-OES</i>	10	0,0246	0,246	0,0670	0,670
<i>tdCa_ICP-OES</i>	10	0,3052	0,015	0,8326	0,042
<i>tdMg_ICP-OES</i>	10	0,0803	0,007	0,2190	0,018
<i>tdFe_ICP-OES</i>	10	0,0466	0,466	0,1270	1,270
<i>tdMn_ICP-OES</i>	10	0,0016	0,016	0,0044	0,044
<i>tdZn_ICP-OES</i>	10	0,0030	0,030	0,0083	0,083
<i>tdCu_ICP-OES</i>	10	0,0023	0,023	0,0063	0,063
----- Mehlich-3 -----					
		mg/L	mg/dm <sup>3</sup> ;cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	mg/L	mg/dm <sup>3</sup> ;cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>
<i>tdP_EAM</i>	10	0,0045	0,090	0,0123	0,246
<i>tdK_FCM</i>	10	0,1748	1,748	0,4777	4,777
<i>tdCa_EAA</i>	10	0,0469	0,049	0,1278	0,134
<i>tdMg_EAA</i>	10	0,0249	0,043	0,0687	0,119

**Tabela 19** - Valores de limite de detecção (LiD) e de quantificação (LiQ) das técnicas de dosagem por EAM, FCM, EAA e ICP-OES para os analitos de interesse nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L (Conclusão)

Método de Dosagem	n <sup>(1)</sup>	----- LiD -----		----- LiQ -----	
----- Mehlich-3 -----					
		mg/L	mg/dm <sup>3</sup> ; cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	mg/L	mg/dm <sup>3</sup> ; cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>
<i>tdFe_EAA</i>	10	0,0703	0,703	0,1922	1,922
<i>tdMn_EAA</i>	10	0,0147	0,147	0,0403	0,403
<i>tdZn_EAA</i>	10	0,0065	0,065	0,0177	0,177
<i>tdCu_EAA</i>	10	0,0053	0,053	0,0145	0,145
<i>tdP_ICP-OES</i>	10	0,0832	1,664	0,2271	4,542
<i>tdK_ICP-OES</i>	10	0,0593	1,186	0,1616	3,232
<i>tdCa_ICP-OES</i>	10	0,0830	0,008	0,2263	0,023
<i>tdMg_ICP-OES</i>	4	0,3502	0,058	0,7441	0,122
<i>tdFe_ICP-OES</i>	10	0,0065	0,130	0,0176	0,352
<i>tdMn_ICP-OES</i>	10	0,0012	0,024	0,0032	0,064
<i>tdZn_ICP-OES</i>	10	0,0021	0,042	0,0056	0,112
<i>tdCu_ICP-OES</i>	10	0,0021	0,042	0,0058	0,116
<i>tdAl_ICP-OES</i>	10	0,0997	0,022	0,2719	0,060
----- KCl 1 mol/L -----					
		mg/L	mg/dm <sup>3</sup> ; cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	mg/L	mg/dm <sup>3</sup> ; cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>
<i>tCa<sup>2+</sup>_EAA</i>	10	0,0387	0,0406	0,1055	0,1106
<i>tMg<sup>2+</sup>_EAA</i>	10	0,0033	0,0057	0,0091	0,0157
<i>tCa<sup>2+</sup>_ICP-OES</i>	10	0,0627	0,0626	0,1709	0,1706
<i>tMg<sup>2+</sup>_ICP-OES</i>	10	0,0113	0,0186	0,0307	0,0505
<i>tFe<sup>2+</sup>_ICP-OES</i>	10	0,0164	3,2800	0,0446	8,9200
<i>tMn<sup>2+</sup>_ICP-OES</i>	10	0,0017	0,3400	0,0046	0,9200
<i>tZn<sup>2+</sup>_ICP-OES</i>	10	0,0206	4,1200	0,0561	11,2200
<i>tCu<sup>2+</sup>_ICP-OES</i>	10	0,0036	0,7200	0,0099	1,9800
<i>tAl<sup>3+</sup>_ICP-OES</i>	10	0,0099	0,0220	0,0270	0,0600

<sup>1</sup>Número de repetições do branco; <sup>2</sup>Espectrofotometria de absorção molecular; <sup>3</sup>Fotometria de chama; <sup>4</sup>Espectrofotometria de absorção atômica; <sup>5</sup>Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido. P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em mg/dm<sup>3</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> em cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>; *td* – Teor disponível; *t* – Teor trocável.

Os teores obtidos a partir de três repetições dos solos controle 1, 2, 3 e 4 por série de dosagem foram utilizados para estimar a variabilidade dos métodos, por meio do coeficiente de variação em uma mesma série de dosagens obtidos a partir da ANOVA para cada analito por Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L.

#### Dosagens em extrato de Mehlich-1

Para as dosagens realizadas em extrato de Mehlich-1, a quantificação de P foi mais precisa por EAM do que por ICP-OES, porém ambos com precisão inferior a 10 % (**Tabela 20**). Os teores médios de P nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 2,84 e 117,37 mg/dm<sup>3</sup> por EAM e 3,84 a 146,98 mg/dm<sup>3</sup> por ICP-OES, todos acima do LiQ (**Tabela 21**). Para os 28 solos coletados, os teores de P variaram entre 0,23 e 151,55 mg/dm<sup>3</sup> por EAM (**Tabela 22**). Destes apenas o solo CX\_CUR (0,23 mg/dm<sup>3</sup> de P com 16 h de repouso do extrato) apresentou teor de P na região do LiQ (0,24 mg/dm<sup>3</sup> de P). Por ICP-OES os teores de P variaram entre menores do que o LiD até 158,98 mg/dm<sup>3</sup> para as 28 amostras de solo coletadas (**Tabela 23**). Destas, cinco ficaram abaixo do LiQ e duas abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso do extrato, 6 abaixo do LiQ e 5 abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso do extrato.

Para K o ICP-OES e o FCM apresentaram CV semelhantes e inferiores a 10 % (**Tabela 20**). Os teores médios de K nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 57 e 374 mg/dm<sup>3</sup> por FCM, e por ICP-OES entre 61 e 429 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 21**). Para os 28 solos coletados, os teores de K variaram entre 12 e 366 mg/dm<sup>3</sup> por FCM (**Tabela 22**). Por ICP-OES os teores de K variaram entre 16 e 265 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 23**), todos superiores ao LiQ.

Para Ca o ICP-OES apresentou menor CV do que o EAA, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 20**). Os teores médios de Ca nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 2,05 e 38,79 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> por EAA, e por ICP-OES entre 2,12 e 40,15 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> (**Tabela 21**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Ca variaram entre abaixo do LiD e 50,71 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> por EAA, dois solos abaixo do LiQ, um abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso e três solos abaixo do LiQ para amostras com 0 h de repouso (**Tabela 22**). Por ICP-OES os teores de Ca nos 28 solos variaram entre 0,02 e 65,32 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>, com apenas um solo abaixo do LiQ para amostras com 16 h de repouso (**Tabela 23**).

Para Mg o ICP-OES apresentou menor CV do que o EAA, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 20**). Os teores médios de Mg nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 0,56 e 8,36  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA, e por ICP-OES entre 0,55 e 8,23  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  (**Tabela 21**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Mg variaram entre 0,03 e 10,56  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 22**), todos acima do LiQ. Para o ICP-OES, os teores de Mg nos 28 solos variaram entre 0,04 e 11,83  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  (**Tabela 23**), todos acima do LiQ.

Para Fe o EAA apresentou menor CV do que o ICP-OES, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 20**). Os teores médios de Fe nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 35,17 e 247,91  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por EAA, e por ICP-OES entre 26,88 e 216,90  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 21**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Fe variaram entre 2,17 e 696,72  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 22**), todos acima do LiQ. Por ICP-OES os teores de Fe variaram entre 0,98 e 726,38  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 23**), um solo inferior ao LiQ para amostras com 16 h de repouso.

Para Mn o ICP-OES apresentou menor CV que o EAA, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 20**). Os teores médios de Mn nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 52,02 e 560,13  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por EAA, e por ICP-OES entre 44,51 e 571,32  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 21**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Mn variaram entre 1,77 e 567,41  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 22**) e entre 1,70 e 633,83  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 23**) por ICP-OES, todos superiores ao LiQ.

Para Zn o EAA apresentou menor CV que o ICP-OES, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 20**). Os teores médios de Zn nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 2,54 e 19,79  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por EAA, e por ICP-OES entre 2,48 e 15,59  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 21**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Zn variaram entre 0,07 e 19,44  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 22**), um solo abaixo do LiQ para amostras com 16 h de repouso, e entre 0,13 e 20,26  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 23**), todos superiores ao LiQ.

Para Cu o ICP-OES apresentou menor CV que o EAA, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 20**). Os teores médios de Cu nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 1,46 e 5,74  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por EAA, e entre 1,45 e 4,79  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 21**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Cu variaram entre abaixo do LiD e 12,17  $\text{mg}/\text{dm}^3$  por EAA, um solo abaixo do LiQ e um abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso (**Tabela 22**). Para o ICP-OES os teores de Cu variaram entre 0,11 e 11,50  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 23**), todos superiores ao LiQ.

**Tabela 20** - Variabilidade das dosagens de P (mg/dm<sup>3</sup>), K (mg/dm<sup>3</sup>), Ca (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Mg (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Fe (mg/dm<sup>3</sup>), Mn (mg/dm<sup>3</sup>), Zn (mg/dm<sup>3</sup>) e Cu (mg/dm<sup>3</sup>) por EAM, FCM, EAA e ICP-OES nos solos controle 1, 2, 3 e 4, em extrato de Mehlich-1

Analito	Extrator	Dosagem	CV (%)
P	Mehlich-1	EAM	3,53
K	Mehlich-1	FCM	3,95
Ca	Mehlich-1	EAA	5,28
Mg	Mehlich-1	EAA	9,06
Fe	Mehlich-1	EAA	3,38
Mn	Mehlich-1	EAA	5,37
Zn	Mehlich-1	EAA	3,79
Cu	Mehlich-1	EAA	7,20
P	Mehlich-1	ICP-OES	5,3
K	Mehlich-1	ICP-OES	3,94
Ca	Mehlich-1	ICP-OES	4,09
Mg	Mehlich-1	ICP-OES	5,55
Fe	Mehlich-1	ICP-OES	6,00
Mn	Mehlich-1	ICP-OES	2,79
Zn	Mehlich-1	ICP-OES	5,93
Cu	Mehlich-1	ICP-OES	3,41

EAM – Espectrofotometria de absorção molecular; FCM – Fotometria de chama; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido.

**Tabela 21** - Médias dos teores disponíveis de P (mg/dm<sup>3</sup>), K (mg/dm<sup>3</sup>), Ca (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Mg (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Fe (mg/dm<sup>3</sup>), Mn (mg/dm<sup>3</sup>), Zn (mg/dm<sup>3</sup>) e Cu (mg/dm<sup>3</sup>) nos controles 1, 2, 3 e 4 obtidos por EAM, FCM, EAA, e ICP-OES em extrato de Mehlich-1 na proporção 5:50 de TFSA:Extrator, com 0 e 16 h de repouso

Método	Analito	Dosagem	C1	C2	C3	C4	Média
0 h	P	EAM	4,16a	16,04a	32,47a	117,37a	42,51
16 h	P	EAM	2,84a	13,28b	36,79b	109,20b	40,53
0 h	K	FCM	56,96a	76,03a	69,12a	317,67a	129,95
16 h	K	FCM	62,42a	82,12a	80,78b	373,87b	149,80
0 h	Ca	EAA	2,05a	3,98a	30,83a	13,99a	12,71
16 h	Ca	EAA	2,09a	4,72a	38,79b	16,17b	15,44
0 h	Mg	EAA	0,56a	0,61a	5,85a	3,67a	2,67
16 h	Mg	EAA	0,68a	0,72a	8,36b	4,33b	3,52
0 h	Fe	EAA	67,71a	80,48a	35,17a	44,88a	57,06
16 h	Fe	EAA	247,91b	192,55b	78,34b	108,12b	156,73
0 h	Mn	EAA	52,02a	101,89a	56,66a	204,47a	103,76
16 h	Mn	EAA	118,84b	261,27b	131,83b	560,13b	268,02
0 h	Zn	EAA	2,54a	4,14a	2,79a	10,82a	5,07
16 h	Zn	EAA	4,43b	6,73b	5,59b	19,79b	9,14
0 h	Cu	EAA	1,46a	2,86a	1,93a	3,47a	2,43
16 h	Cu	EAA	2,44b	3,86b	2,60b	5,74b	3,66
0 h	P	ICP-OES	3,84a	18,11a	43,83a	146,98a	53,19
16 h	P	ICP-OES	4,51a	15,61a	47,83a	117,59b	46,39
0 h	K	ICP-OES	61,44a	89,20a	103,96a	398,02a	163,15
16 h	K	ICP-OES	74,27b	103,59b	118,46b	428,71b	181,26
0 h	Ca	ICP-OES	2,12a	4,40a	31,39a	13,78a	12,92
16 h	Ca	ICP-OES	2,15a	4,61a	40,15b	15,22b	15,53
0 h	Mg	ICP-OES	0,55a	0,60a	5,78a	3,85a	2,69
16 h	Mg	ICP-OES	0,66a	0,63a	8,23b	4,11a	3,41
0 h	Fe	ICP-OES	59,29a	69,35a	26,88a	35,78a	47,83
16 h	Fe	ICP-OES	216,90b	155,12b	45,68b	77,46b	123,79
0 h	Mn	ICP-OES	55,07a	97,95a	44,51a	213,74a	102,82
16 h	Mn	ICP-OES	138,02b	284,62b	131,26b	571,32b	281,30
0 h	Zn	ICP-OES	3,26a	4,30a	2,48a	10,46a	5,13
16 h	Zn	ICP-OES	4,28b	6,18b	4,13b	15,59b	7,55
0 h	Cu	ICP-OES	1,45a	2,68a	1,55a	3,35a	2,26
16 h	Cu	ICP-OES	2,32b	3,36b	1,81b	4,79b	3,07

EAM – Espectrofotometria de absorção molecular; FCM – Fotometria de chama; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido. Para letras iguais na coluna para um mesmo analito em cada técnica de dosagem, o método não difere pelo teste F a 5 %.

**Tabela 22** - Teores disponíveis de P obtidos com dosagem por espectrofotometria de absorção molecular (P\_EAM), K por fotometria de chama (K\_FCM), Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu por espectrofotometria de absorção atômica (Ca\_EAA; Mg\_EAA; Fe\_EAA; Mn\_EAA; Zn\_EAA e Cu\_EAA) e extração com Mehlich-1 nos 28 solos coletados, com 0 e 16 h de repouso

(Continua)

	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h
	Mehlich-1															
Solo	P_EAM		K_FCM		Ca_EAA		Mg_EAA		Fe_EAA		Mn_EAA		Zn_EAA		Cu_EAA	
	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>	
CX_BR	2,5	2,8	36,6	37,7	0,4	0,4	0,1	0,1	56,8	187,3	3,8	11,6	1,4	2,5	0,0	0,2
NV_MF	2,5	2,9	132,1	128,6	0,4	0,4	0,2	0,2	32,2	137,2	13,7	41,2	0,5	0,6	1,0	1,5
PVA_MF	2,0	1,9	32,7	44,6	4,3	3,4	1,2	2,0	36,9	252,0	84,1	238,4	3,8	6,8	0,5	0,8
NV_AL	4,1	5,7	25,9	35,8	2,1	2,2	1,1	1,6	66,1	290,3	25,4	52,4	2,7	4,2	0,9	1,3
LA_AL	69,8	66,0	330,3	365,9	5,2	4,9	1,4	1,7	39,1	203,8	85,6	261,1	7,3	10,8	2,2	3,9
CX_AL	0,9	0,8	23,9	27,9	0,2	0,2	0,1	0,1	156,4	696,7	4,4	6,7	0,9	1,5	0,1	1,3
PV_CT	1,7	2,0	116,4	134,6	2,6	2,8	0,6	0,8	16,7	92,8	141,7	268,3	6,6	9,4	4,2	6,3
MTv_MU	98,2	80,4	33,7	40,7	12,6	15,6	5,8	10,6	51,0	130,5	46,8	119,9	3,4	7,8	3,5	4,6
MTr_CI	6,9	3,9	128,9	140,5	50,7	49,0	3,0	3,2	3,1	2,2	26,8	69,1	1,3	0,9	2,2	1,5
MTo_CI	6,6	9,0	102,5	112,9	1,2	1,3	0,4	0,4	20,5	73,7	170,2	290,4	8,1	10,5	5,8	7,6
PVA_PN	0,8	0,8	25,8	29,9	1,4	1,5	0,4	0,5	34,4	251,6	116,4	240,3	2,5	3,9	2,8	4,3
LVA_TX	1,0	0,8	27,9	29,9	0,1	0,1	0,1	0,1	188,3	561,1	2,6	3,9	0,5	0,5	1,3	1,8
LVA1_VI	101,9	81,5	94,9	95,2	6,3	5,3	0,7	0,9	91,0	384,0	92,8	256,9	7,1	9,8	7,9	9,0
LVA2_VI	15,8	15,0	58,3	68,3	3,4	3,3	0,7	0,9	68,2	306,3	119,9	239,0	5,8	6,6	3,5	3,1
PVA_CO	1,2	1,1	29,9	33,8	0,5	0,6	0,3	0,3	56,4	220,9	28,3	45,9	0,8	0,8	5,0	4,0
CX_CO	1,5	1,4	18,7	18,0	0,1	0,0	0,0	0,0	97,9	301,0	4,6	7,4	0,4	0,1	2,3	1,0
CX_SG	0,8	0,8	48,2	52,3	0,4	0,4	0,3	0,5	66,4	266,0	77,2	167,6	0,7	0,9	4,9	3,8
LV_SL	3,2	3,0	85,8	98,8	13,2	10,4	0,8	1,1	25,2	161,7	33,4	85,1	1,1	1,2	2,4	1,6
CX_CUR	0,3	0,2	19,7	23,9	0,9	0,9	0,0	0,0	30,2	194,1	11,2	32,6	0,5	0,3	2,9	0,9

**Tabela 22** - Teores disponíveis de P obtidos com dosagem por espectrofotometria de absorção molecular (P\_EAM), K por fotometria de chama (K\_FCM), Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu por espectrofotometria de absorção atômica (Ca\_EAA; Mg\_EAA; Fe\_EAA; Mn\_EAA; Zn\_EAA e Cu\_EAA) e extração com Mehlich-1 nos 28 solos coletados, com 0 e 16 h de repouso

(Conclusão)

	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h
	Mehlich-1															
Solo	P_EAM		K_FCM		Ca_EAA		Mg_EAA		Fe_EAA		Mn_EAA		Zn_EAA		Cu_EAA	
	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol/dm <sup>3</sup>		cmol/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>	
RL_PM	151,6	117,4	286,6	325,4	21,8	20,3	5,3	5,8	27,9	46,4	296,8	567,4	14,1	19,4	4,6	3,7
LVdf_PM	13,8	15,8	36,0	39,6	0,6	0,8	0,1	0,1	57,3	64,7	72,3	181,4	2,4	2,7	11,4	12,2
LA_RP	6,2	4,8	43,1	45,5	3,4	3,4	0,6	0,7	35,2	79,2	6,4	10,6	3,6	4,6	2,9	1,8
LVpf_NL	1,7	1,4	13,6	15,1	3,1	3,4	0,2	0,2	28,5	116,7	33,4	65,9	4,5	6,2	2,1	0,3
LVA_AT	2,8	2,6	30,9	33,7	1,6	1,7	0,6	0,7	39,4	116,1	7,4	13,8	3,3	4,4	1,3	1,4
LA_ES	12,5	15,8	130,9	153,7	3,5	4,8	1,0	1,2	45,0	130,6	5,5	11,1	7,0	8,2	2,2	1,1
LVA_TM	0,5	0,7	13,6	12,1	0,1	0,1	0,0	0,0	36,9	113,7	4,2	6,0	0,6	0,3	2,4	0,5
LA_BH	2,6	1,9	41,1	52,3	1,4	1,5	0,3	0,3	103,8	434,3	1,8	4,0	0,7	1,1	1,6	1,5
LV_JP	56,2	63,6	26,8	30,8	1,4	1,6	0,2	0,2	31,7	88,6	10,2	29,2	0,8	0,9	2,8	0,8

**Tabela 23** - Teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu obtidos com dosagem por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) e extração com Mehlich-1 nos 28 solos coletados, com 0 e 16 h de repouso

(Continua)

	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h
	Mehlich-1															
Solo	P_ICP-OES		K_ICP-OES		Ca_ICP-OES		Mg_ICP-OES		Fe_ICP-OES		Mn_ICP-OES		Zn_ICP-OES		Cu_ICP-OES	
	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>	
CX_BR	2,6	4,9	40,0	46,0	0,5	0,6	0,1	0,2	69,0	214,1	4,8	16,7	1,6	2,7	0,1	0,1
NV_MF	2,7	4,4	145,1	153,8	0,4	0,4	0,2	0,2	39,3	144,9	15,7	50,4	0,5	0,7	1,1	1,7
PVA_MF	2,3	3,3	37,4	49,9	4,7	4,7	1,4	2,1	42,8	271,6	84,7	258,6	4,0	6,9	0,6	0,9
NV_AL	4,1	9,1	28,0	36,7	2,2	2,5	1,4	1,7	76,1	308,0	26,7	59,9	2,9	4,3	1,0	1,4
LA_AL	53,7	50,1	264,9	251,2	5,3	6,0	1,6	1,9	46,8	207,4	89,9	258,8	7,4	10,2	2,3	3,9
CX_AL	1,1	3,9	26,9	30,3	0,2	0,2	0,1	0,1	136,5	726,4	5,7	9,0	1,0	1,9	0,2	1,5
PV_CT	1,2	1,8	124,6	130,9	2,9	2,9	0,8	0,9	17,8	97,5	141,3	270,5	6,9	9,4	4,2	5,5
MTv_MU	98,8	66,3	44,6	47,7	13,8	20,1	6,7	11,8	55,7	118,2	43,0	115,9	3,1	6,4	3,2	4,1
MTr_CI	9,8	7,6	142,4	185,1	63,6	65,3	3,5	3,6	2,0	1,0	25,2	56,9	1,2	0,8	1,8	1,0
MTo_CI	4,9	9,3	109,1	104,8	1,4	1,3	0,5	0,5	22,3	83,3	176,7	285,9	8,3	10,4	5,6	6,9
PVA_PN	-0,2	1,3	28,0	25,5	1,7	1,6	0,5	0,6	36,6	256,5	109,5	241,0	2,6	3,7	3,0	4,1
LVA_TX	1,2	3,2	35,3	36,3	0,1	0,1	0,1	0,1	214,6	668,5	3,7	6,2	0,5	0,7	1,4	2,0
LVA1_VI	92,4	66,2	108,7	111,6	6,2	6,6	1,0	1,1	101,4	372,2	99,1	244,5	7,2	8,5	7,4	8,0
LVA2_VI	18,5	17,0	65,3	69,8	3,8	4,1	1,0	1,2	73,5	309,8	110,8	239,6	5,9	6,9	3,5	3,3
PVA_CO	-1,1	2,5	34,6	31,6	0,6	0,6	0,4	0,4	62,6	244,3	30,2	59,1	0,9	1,0	5,2	4,1
CX_CO	1,4	4,2	23,9	20,1	0,1	0,0	0,1	0,0	120,6	303,5	6,3	10,7	0,5	0,1	2,4	1,0
CX_SG	-1,0	1,6	54,7	55,5	0,5	0,4	0,5	0,6	75,3	309,7	86,1	166,5	0,9	1,0	5,0	3,8
LV_SL	2,2	5,5	117,8	131,1	11,9	13,4	1,2	1,2	31,3	154,3	33,5	87,7	1,0	1,1	2,4	1,5
CX_CUR	-2,2	1,4	23,0	23,3	1,1	1,0	0,1	0,0	33,8	204,6	12,0	37,3	0,6	0,4	2,9	0,8
RL_PM	159,0	103,1	247,3	254,1	21,9	22,4	6,5	6,5	29,0	45,3	282,5	633,8	14,5	20,3	4,6	3,4

**Tabela 23** - Teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu obtidos com dosagem por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) e extração com Mehlich-1 nos 28 solos coletados, com 0 e 16 h de repouso

(Conclusão)

	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h
	Mehlich-1															
Solo	P_ICP-OES		K_ICP-OES		Ca_ICP-OES		Mg_ICP-OES		Fe_ICP-OES		Mn_ICP-OES		Zn_ICP-OES		Cu_ICP-OES	
	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>	
LVdf_PM	9,8	14,7	41,1	51,8	0,6	0,8	0,2	0,2	66,6	89,1	83,7	203,2	2,3	2,8	11,4	11,5
LA_RP	5,4	6,8	49,3	56,2	4,1	4,1	0,9	1,0	37,2	95,6	6,6	12,9	3,7	4,5	3,0	1,7
LVpf_NL	0,9	0,5	16,0	19,9	3,6	3,7	0,3	0,3	31,3	136,5	35,1	76,0	4,9	6,6	2,2	0,5
LVA_AT	4,0	2,9	39,7	51,3	1,9	2,2	0,8	0,9	46,1	159,9	7,8	22,3	3,2	4,6	1,6	1,8
LA_ES	15,2	21,2	164,6	188,5	4,2	4,7	1,3	1,4	54,8	152,1	5,8	12,0	7,4	8,7	2,3	1,2
LVA_TM	-0,9	0,5	16,0	21,4	0,1	0,1	0,1	0,0	43,9	150,9	5,1	10,3	0,7	0,4	2,4	0,6
LA_BH	1,1	1,0	45,2	62,8	1,5	1,8	0,4	0,5	115,2	429,0	1,7	5,6	0,9	1,2	1,7	1,8
LV_JP	52,2	49,7	31,3	39,1	1,5	1,8	0,3	0,2	35,7	113,3	10,9	38,3	0,8	1,1	2,9	0,9

### Dosagens em extrato de Mehlich-3

Para P o ICP-OES e o EAM apresentaram CV semelhantes, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 24**). Os teores médios de P nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 2,23 e 89,38 mg/dm<sup>3</sup> por EAM, todos superiores ao LiQ. Por ICP-OES os teores médios de P variaram entre 1,81 e 86,38 mg/dm<sup>3</sup>, inferiores ao LiQ para os controles 1, 2 e 3 com 16 h de repouso (**Tabela 25**). Para os 28 solos coletados, os teores de P variaram entre menores que o LiD e 95,48 mg/dm<sup>3</sup> por EAM (**Tabela 26**), um solo abaixo do LiQ e quatro abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, um solo abaixo do LiQ e três abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso. Por ICP-OES os teores de P nos 28 solos variaram entre menores que LiD e 94,87 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 27**), oito solos abaixo do LiQ e 11 abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, cinco solos abaixo do LiQ e 13 abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso.

Para K o ICP-OES apresentou menor CV que o FCM (2,71 % por ICP-OES e 11,39 % por FCM) (**Tabela 24**). Os teores médios de K nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 58,38 e 420,37 mg/dm<sup>3</sup> por FCM, e por ICP-OES entre 57,17 e 404,70 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 25**), superior ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de K variaram entre 11 e 411 mg/dm<sup>3</sup> por FCM (**Tabela 26**). Por ICP-OES os teores de K variaram entre 14 e 350 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 27**), todos superiores ao LiQ.

Para Ca o ICP-OES apresentou menor CV do que o EAA, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 24**). Os teores médios de Ca nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 1,72 e 34,89 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> por EAA, e por ICP-OES entre 2,04 e 34,19 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> (**Tabela 25**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Ca variaram entre menores que o LiD e 54,33 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> por EAA (**Tabela 26**), três solos abaixo do LiQ e um abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, dois abaixo do LiQ e dois abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso. Por ICP-OES os teores de Ca nos 28 solos variaram entre menores que o LiD e 56,42 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> (**Tabela 27**), com apenas o solo CX\_CO abaixo do LiD para amostras com 0 e 16 h de repouso.

Para Mg o ICP-OES apresentou menor CV do que o EAA, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 24**). Os teores médios de Mg nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 0,67 e 8,75 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> por EAA, e por ICP-OES entre 0,56 e 6,68 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> (**Tabela 25**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Mg variaram entre 0,10 e 6,93 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> por EAA (**Tabela 26**), dois solos abaixo do LiQ para amostras com 0 h de repouso. Para o ICP-OES, os teores de Mg nos 28 solos variaram

entre menor que o LiD e  $7,62 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$  (**Tabela 27**), com três solos abaixo do LiQ e quatro abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, um solo abaixo do LiQ e cinco solos abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso.

Para Fe o ICP-OES apresentou menor CV do que o EAA, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 24**). Os teores médios de Fe nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre  $115,39$  e  $305,06 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por EAA, e por ICP-OES entre  $130,40$  e  $316,58 \text{ mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 25**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Fe variaram entre  $48,57$  e  $355,57 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 26**), todos acima do LiQ. Por ICP-OES os teores de Fe variaram entre  $57,84$  e  $397,61 \text{ mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 27**), todos acima do LiQ.

Para Mn o ICP-OES apresentou menor CV que o EAA, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 24**). Os teores médios de Mn nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre  $70,53$  e  $443,92 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por EAA, e por ICP-OES entre  $81,67$  e  $420,88 \text{ mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 25**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Mn variaram entre  $1,25$  e  $555,31 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 26**) e entre  $1,21$  e  $602,02 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 27**), todos superiores ao LiQ.

Para Zn o EAA apresentou menor CV que o ICP-OES, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 24**). Os teores médios de Zn nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre  $1,70$  e  $9,50 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por EAA, e por ICP-OES entre  $2,52$  e  $10,47 \text{ mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 25**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Zn variaram entre  $0,17$  e  $9,94 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 26**), com o solo CX\_CO abaixo do LiQ para amostras com 16 h de repouso, e entre  $0,17$  e  $9,35 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 27**), todos superiores ao LiQ.

Para Cu o ICP-OES apresentou menor CV que o EAA, ambos inferiores a 10 % (**Tabela 24**). Os teores médios de Cu nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre  $1,50$  e  $7,02 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por EAA, e entre  $1,35$  e  $6,87 \text{ mg}/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 25**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Cu por EAA variaram entre menor que o LiD e  $10,29 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , dois solos abaixo do LiQ e dois abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso (**Tabela 26**). Para o ICP-OES os teores de Cu variaram entre menor que o LiD e  $11,28 \text{ mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 27**), dois solos abaixo do LiQ e três abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso.

Para Al o ICP-OES apresentou CV de 1,40 % (**Tabela 24**). Os teores médios de Al nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre  $7,57$  e  $18,74 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$  (**Tabela 25**), todos

superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Al variaram entre 3,51 e 23,70  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$  (**Tabela 27**), todos superiores ao LiQ do método de dosagem.

**Tabela 24** - Variabilidade das dosagens de P ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), K ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), Ca ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ), Mg ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ), Fe ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), Mn ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), Zn ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ), Cu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) e Al ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) por EAM, FCM, EAA e ICP-OES nos solos controle 1, 2, 3 e 4, em extrato de Mehlich-3

Analito	Extrator	Dosagem	CV (%)
P	Mehlich-3	EAM	3,49
K	Mehlich-3	FCM	11,39
Ca	Mehlich-3	EAA	6,34
Mg	Mehlich-3	EAA	6,65
Fe	Mehlich-3	EAA	5,30
Mn	Mehlich-3	EAA	4,09
Zn	Mehlich-3	EAA	4,12
Cu	Mehlich-3	EAA	3,42
P	Mehlich-3	ICP-OES	3,68
K	Mehlich-3	ICP-OES	2,71
Ca	Mehlich-3	ICP-OES	1,85
Mg	Mehlich-3	ICP-OES	2,34
Fe	Mehlich-3	ICP-OES	2,29
Mn	Mehlich-3	ICP-OES	2,43
Zn	Mehlich-3	ICP-OES	7,45
Cu	Mehlich-3	ICP-OES	1,91
Al	Mehlich-3	ICP-OES	1,40

EAM – Espectrofotometria de absorção molecular; FCM – Fotometria de chama; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido.

**Tabela 25** - Médias dos teores disponíveis de P (mg/dm<sup>3</sup>), K (mg/dm<sup>3</sup>), Ca (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Mg (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Fe (mg/dm<sup>3</sup>), Mn (mg/dm<sup>3</sup>), Zn (mg/dm<sup>3</sup>), Cu (mg/dm<sup>3</sup>) e Al (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>) nos controles 1, 2, 3 e 4 obtidos por EAM, FCM, EAA e ICP-OES em extrato de Mehlich-3 na proporção 5:50 de TFSA:Extrator, com 0 e 16 h de repouso

Método	Analito	Dosagem	C1	C2	C3	C4	Média
0 h	P	EAM	5,57a	9,92a	5,88a	89,38a	27,69
16 h	P	EAM	2,23b	5,78b	4,37b	62,70b	18,77
0 h	K	FCM	60,74a	79,41a	89,08a	387,37a	154,15
16 h	K	FCM	58,38a	77,89a	90,58a	420,97b	161,96
0 h	Ca	EAA	1,72a	3,28a	30,82a	11,11a	11,73
16 h	Ca	EAA	1,85a	3,84a	34,89b	12,12a	13,18
0 h	Mg	EAA	0,67a	0,72a	8,55a	4,59a	3,63
16 h	Mg	EAA	0,70a	0,75a	8,75a	4,89a	3,77
0 h	Fe	EAA	115,39a	148,33a	165,50a	213,47a	160,67
16 h	Fe	EAA	182,30b	235,83b	289,96b	305,06b	253,28
0 h	Mn	EAA	70,53a	89,16a	82,84a	293,03a	133,89
16 h	Mn	EAA	102,56b	148,18b	142,35b	443,92b	209,25
0 h	Zn	EAA	1,77a	2,24a	1,70a	8,48a	3,55
16 h	Zn	EAA	2,63b	3,48b	2,40b	9,50b	4,50
0 h	Cu	EAA	1,85a	3,72a	6,12a	7,02a	4,68
16 h	Cu	EAA	1,50b	2,95b	4,98b	5,43b	3,72
0 h	P	ICP-OES	5,18a	6,37a	4,92a	86,38a	25,71
16 h	P	ICP-OES	1,81b	4,20b	3,46b	68,06b	19,38
0 h	K	ICP-OES	57,17a	72,23a	98,21a	394,33a	155,49
16 h	K	ICP-OES	57,66a	78,40a	102,22a	404,70b	160,75
0 h	Ca	ICP-OES	2,14a	3,56a	31,43a	11,54a	12,17
16 h	Ca	ICP-OES	2,04a	3,74a	34,19b	12,21b	13,05
0 h	Mg	ICP-OES	0,59a	0,56a	6,56a	3,82a	2,88
16 h	Mg	ICP-OES	0,56a	0,60a	6,68b	3,85a	2,93
0 h	Fe	ICP-OES	130,40a	155,93a	198,50a	236,54a	180,34
16 h	Fe	ICP-OES	194,77b	242,47b	283,46b	316,58b	259,32
0 h	Mn	ICP-OES	81,67a	98,89a	92,21a	314,23a	146,75
16 h	Mn	ICP-OES	107,57b	153,80b	132,80b	420,88b	203,76
0 h	Zn	ICP-OES	2,79a	3,38a	2,66a	10,47a	4,82
16 h	Zn	ICP-OES	3,62b	3,61a	2,52a	9,43b	4,80
0 h	Cu	ICP-OES	1,54a	3,30a	5,17a	6,87a	4,22
16 h	Cu	ICP-OES	1,35b	2,52b	4,09b	5,04b	3,25
0 h	Al	ICP-OES	12,93a	15,35a	7,57a	8,99a	11,21
16 h	Al	ICP-OES	18,23b	18,74b	9,99b	11,26b	14,56

EAM – Espectrofotometria de absorção molecular; FCM – Fotometria de chama; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido. Para letras iguais na coluna para um mesmo analito em cada técnica de dosagem, o método não difere pelo teste F a 5 %.

**Tabela 26** - Teores disponíveis de P obtidos com dosagem por espectrofotometria de absorção molecular (P\_EAM), K por fotometria de chama (K\_FCM), Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu por espectrofotometria de absorção atômica (Ca\_EAA; Mg\_EAA; Fe\_EAA; Mn\_EAA; Zn\_EAA e Cu\_EAA) e extração com Mehlich-3 nos 28 solos coletados, com 0 e 16 h de repouso

(Continua)

	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h
	Mehlich-3															
Solo	P_EAM		K_FCM		Ca_EAA		Mg_EAA		Fe_EAA		Mn_EAA		Zn_EAA		Cu_EAA	
	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>	
CX_BR	6,8	4,7	33,0	35,3	0,4	0,4	0,2	0,3	115,2	161,5	2,2	5,0	1,8	1,9	2,0	0,1
NV_MF	4,5	3,2	136,7	133,5	0,4	0,4	0,3	0,4	107,2	185,5	12,4	20,1	0,7	0,5	2,6	1,2
PVA_MF	1,5	0,6	33,0	37,2	3,9	3,2	1,3	1,5	128,8	184,3	285,1	432,5	3,6	4,3	1,8	0,6
NV_AL	5,4	5,5	25,3	26,8	2,2	2,2	1,2	1,7	120,5	251,7	29,3	41,8	2,7	3,1	2,6	1,0
LA_AL	55,1	45,6	373,3	359,1	4,2	4,6	1,4	1,9	159,0	247,8	264,2	370,9	6,7	7,3	4,4	3,0
CX_AL	0,9	0,2	20,5	18,5	0,1	0,1	0,2	0,2	247,2	332,6	3,2	5,6	1,3	1,1	2,0	0,1
PV_CT	2,3	1,9	132,5	125,4	2,7	2,6	0,7	0,8	87,4	136,4	287,3	435,4	6,4	7,6	7,7	5,7
MTv_MU	6,7	5,5	39,9	38,2	13,4	10,8	6,5	6,9	234,4	308,3	76,2	91,2	2,6	2,2	8,1	5,2
MTr_CI	16,4	12,4	179,4	185,4	48,4	54,3	5,8	5,6	92,5	178,2	83,0	156,4	1,8	1,7	4,2	3,2
MTo_CI	11,9	9,4	120,1	109,5	1,3	1,4	0,5	0,6	136,8	170,4	386,4	555,3	8,0	9,5	8,9	6,8
PVA_PN	2,4	1,5	22,4	21,2	1,5	1,6	0,5	0,6	123,6	187,3	276,2	369,4	2,5	3,1	4,8	3,4
LVA_TX	-0,3	-0,5	25,3	24,0	0,0	0,1	0,1	0,2	270,6	355,6	2,0	3,8	0,5	0,2	1,4	0,0
LVA1_VI	41,3	29,3	99,8	97,8	4,4	4,0	0,8	1,0	261,4	293,2	162,0	228,0	5,5	6,1	8,6	5,7
LVA2_VI	19,7	16,5	58,0	53,9	3,1	3,1	0,8	1,0	216,2	251,9	133,1	169,6	4,8	5,0	4,1	2,5
PVA_CO	0,6	1,1	29,2	26,3	0,6	0,5	0,4	0,5	117,0	223,1	20,8	27,0	0,9	0,6	5,1	2,9
CX_CO	2,5	1,3	14,8	16,7	0,0	0,0	0,1	0,2	158,4	293,9	2,4	5,5	0,5	0,2	2,2	0,6
CX_SG	0,0	0,0	45,9	47,9	0,4	0,4	0,5	0,6	106,1	155,6	100,0	136,6	1,0	0,6	5,5	2,3
LV_SL	3,4	3,2	103,8	105,8	10,6	8,8	0,9	1,1	77,4	127,6	22,6	32,2	1,1	0,7	3,2	1,8
CX_CUR	0,2	0,1	23,4	24,3	0,9	1,1	0,1	0,2	48,6	95,2	12,1	18,3	0,6	0,4	2,4	0,8
RL_PM	95,5	73,8	394,6	410,7	15,4	16,1	6,1	6,0	248,7	263,8	239,6	284,3	9,9	9,7	10,3	7,0

**Tabela 26** - Teores disponíveis de P obtidos com dosagem por espectrofotometria de absorção molecular (P\_EAM), K por fotometria de chama (K\_FCM), Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu por espectrofotometria de absorção atômica (Ca\_EAA; Mg\_EAA; Fe\_EAA; Mn\_EAA; Zn\_EAA e Cu\_EAA) e extração com Mehlich-3 nos 28 solos coletados, com 0 e 16 h de repouso

(Conclusão)

	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h	0 h	16 h
	Mehlich-3															
Solo	P_EAM		K_FCM		Ca_EAA		Mg_EAA		Fe_EAA		Mn_EAA		Zn_EAA		Cu_EAA	
	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>	
LVdf_PM	19,5	13,7	33,0	39,9	0,6	0,6	0,2	0,2	75,5	115,5	97,1	139,6	1,4	1,4	7,0	6,1
LA_RP	16,0	9,0	37,0	39,9	3,1	3,2	0,6	0,9	60,8	119,5	2,6	5,5	2,3	2,4	3,3	1,5
LVpf_NL	-0,2	-0,1	11,1	13,9	3,3	3,3	0,3	0,4	48,6	106,6	26,3	40,3	3,3	3,0	1,7	0,3
LVA_AT	3,0	3,0	29,2	27,2	1,5	1,4	0,7	0,6	107,5	169,9	5,3	10,1	1,8	1,7	3,4	0,3
LA_ES	14,8	17,9	136,7	136,7	3,8	3,4	0,9	1,2	143,4	253,5	3,8	6,4	6,4	6,5	2,7	1,2
LVA_TM	1,3	0,5	11,1	12,0	0,1	0,1	0,1	0,2	50,1	80,6	2,5	4,2	0,6	0,4	2,2	0,3
LA_BH	4,1	3,5	40,9	43,9	1,3	1,7	0,4	0,5	150,3	230,1	1,3	3,0	0,9	0,8	1,5	0,0
LV_JP	22,3	12,7	27,2	27,2	0,7	0,7	0,2	0,3	52,7	89,9	9,3	14,4	0,9	0,7	2,6	0,7

**Tabela 27** - Teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al obtidos com dosagem por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) e extração com Mehlich-3 nos 28 solos coletados, com 0 e 16 h de repouso

(Continua)

Solo	0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h									
	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Al	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Al	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Al	
Mehlich-3																												
	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>			
CX_BR	3,5	3,7	34,9	35,5	0,4	0,4	0,1	0,1	137,3	183,7	2,1	5,9	1,8	1,9	2,1	0,0	17,1	19,9										
NV_MF	2,4	2,0	138,5	134,5	0,4	0,4	0,2	0,1	125,1	189,3	14,2	22,1	0,9	0,7	2,5	1,0	13,2	15,8										
PVA_MF	0,4	-0,6	34,7	39,5	4,6	4,7	1,1	1,4	143,7	204,6	268,2	440,9	4,0	4,1	1,7	0,3	9,4	12,3										
NV_AL	4,3	3,7	27,0	28,7	2,1	2,1	1,3	1,4	137,3	255,4	32,0	42,8	3,0	3,2	2,5	0,8	6,0	10,3										
LA_AL	52,3	48,0	312,3	348,7	5,3	5,6	1,6	1,8	172,1	289,8	253,3	365,7	7,3	7,5	4,3	2,5	6,7	10,6										
CX_AL	0,1	1,3	23,9	22,0	0,1	0,1	0,0	0,0	262,3	397,6	3,4	6,1	1,4	1,3	2,0	-0,1	13,3	16,8										
PV_CT	-1,1	-1,1	132,7	121,2	2,7	2,5	0,7	0,5	100,4	149,1	281,5	423,1	6,8	7,0	7,9	4,9	8,4	10,6										
MTv_MU	2,7	2,2	48,9	41,4	14,4	13,7	7,6	7,5	198,8	332,6	76,4	86,8	3,0	2,2	8,0	4,2	8,9	10,4										
MTr_CI	6,4	5,1	111,1	206,9	51,0	56,4	2,8	3,7	103,7	153,7	83,5	145,2	1,9	1,7	4,0	2,4	3,5	5,1										
MTo_CI	9,9	5,4	116,2	100,7	1,3	1,2	0,5	0,3	159,0	183,8	378,8	602,0	8,7	9,4	9,5	6,2	9,6	11,0										
PVA_PN	-3,0	-1,9	23,1	21,4	1,4	1,4	0,4	0,3	146,0	203,5	234,7	369,5	2,8	3,0	4,9	2,9	9,2	12,4										
LVA_TX	-1,0	0,0	28,0	25,9	0,0	0,0	0,0	-0,1	299,0	393,7	2,0	4,0	0,5	0,2	1,3	-0,1	14,8	17,1										
LVA1_VI	40,1	34,5	105,3	114,8	4,9	4,8	0,9	1,1	265,0	344,8	166,7	228,0	6,3	6,6	8,7	5,6	8,6	13,3										
LVA2_VI	16,2	18,8	61,9	71,6	3,3	3,6	0,9	1,0	203,5	350,2	126,3	183,4	5,4	5,7	4,2	2,3	12,3	15,7										
PVA_CO	-3,0	-1,1	34,0	36,3	0,6	0,7	0,4	0,4	149,5	234,5	25,6	33,3	1,0	0,8	5,3	2,8	13,8	17,5										
CX_CO	0,0	2,0	18,0	23,6	0,0	0,0	0,0	0,1	180,3	323,4	2,7	7,2	0,4	0,2	2,1	0,4	15,9	20,5										
CX_SG	-4,1	-2,0	51,6	60,3	0,4	0,4	0,5	0,6	130,8	207,6	91,5	151,5	0,9	0,6	5,6	2,3	13,4	18,1										
LV_SL	1,6	1,2	118,2	134,5	10,6	12,0	1,1	1,3	88,5	155,5	24,6	37,1	1,4	0,8	2,9	1,3	12,8	16,8										
CX_CUR	-2,5	-1,1	25,9	32,7	1,0	1,1	0,0	0,1	57,8	121,0	13,7	23,2	0,5	0,4	2,6	0,8	12,9	20,4										
RL_PM	94,9	74,1	297,3	350,3	15,2	18,2	5,6	6,1	204,1	323,9	216,8	344,1	8,4	9,3	11,3	7,2	9,4	11,8										
LVdf_PM	13,8	5,2	36,0	44,5	0,5	0,6	0,1	0,1	88,6	138,4	105,9	145,4	1,4	1,6	7,2	5,4	14,7	20,7										

**Tabela 27** - Teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al obtidos com dosagem por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) e extração com Mehlich-3 nos 28 solos coletados, com 0 e 16 h de repouso

(Conclusão)

Solo	0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h	
	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Al	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Al	P	K
	Mehlich-3																			
	mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		mg/dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	
LA_RP	6,9	3,9	40,9	43,3	3,2	3,4	0,9	0,9	71,0	133,7	2,5	5,9	2,8	2,7	3,5	1,1	13,0	18,0		
LVpf_NL	-1,8	-1,9	14,5	14,7	3,3	3,5	0,3	0,2	60,2	122,7	30,1	44,3	4,1	3,2	1,6	0,1	7,8	16,0		
LVA_AT	0,3	1,9	32,1	32,4	1,4	1,7	0,7	0,8	131,1	191,0	6,1	11,7	2,0	1,9	3,6	0,2	20,0	23,7		
LA_ES	20,4	17,6	148,2	145,0	4,0	4,0	1,4	1,3	175,9	266,9	4,3	7,0	7,4	6,9	3,0	1,3	6,9	10,9		
LVA_TM	-1,3	-0,8	13,9	15,7	0,1	0,0	0,0	0,0	65,4	96,0	2,9	5,2	0,5	0,2	2,3	0,2	17,4	23,4		
LA_BH	1,8	2,5	45,6	48,7	1,4	1,6	0,4	0,4	182,2	290,5	1,2	3,1	1,1	0,8	1,7	0,0	12,1	15,7		
LV_JP	10,6	16,5	30,4	33,0	0,7	0,7	0,2	0,2	67,7	108,1	12,5	17,9	0,8	0,8	2,7	0,5	16,8	21,6		

Dosagens em extrato de KCl 1 mol/L utilizando 5:50 v/v TFSA:Extrator

Considerando os teores obtidos em extrato de KCl 1 mol/L utilizando 5:50 v/v TFSA:Extrator, os CV obtidos para  $\text{Ca}^{2+}$  por ICP-OES e EAA foram inferiores a 10 % (**Tabela 28**). Os teores médios de  $\text{Ca}^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 1,61 e 22,42  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA e entre 1,19 e 18,91  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 29**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  variaram entre 0,06 e 36,12  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 32**), dois solos inferiores ao LiQ para amostras com 0 e 16 h de repouso. Para o ICP-OES os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  variaram entre menor que o LiD e 37,33  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  (**Tabela 33**), três solos inferiores ao LiQ e um inferior ao LiD para amostras com 16 h de repouso, dois solos inferiores ao LiQ e dois solos inferiores ao LiD para amostras com 0 h de repouso.

Para  $\text{Mg}^{2+}$  o ICP-OES e o EAA apresentaram CV inferiores a 10 % (**Tabela 28**). Os teores médios de  $\text{Mg}^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 0,54 e 6,76  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA, e entre 0,42 e 6,11  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 29**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados os teores de  $\text{Mg}^{2+}$  variaram entre 0,02 e 8,63  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 32**), todos superiores ao LiQ, e entre 0,01 e 8,81  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 33**), dois solos inferiores ao LiQ e um solo inferior ao LiD para amostras com 16 h de repouso, e dois solos inferiores ao LiQ para amostras com 0 h de repouso.

Para os teores de  $\text{M}^{\text{X}+}$  por TAB o CV foi de 19,21 % (**Tabela 28**). Os teores médios de  $\text{M}^{\text{X}+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 0,00 e 0,25  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  (**Tabela 29**). Para os 28 solos coletados, os teores de  $\text{M}^{\text{X}+}$  por TAB variaram entre 0,00 e 2,44  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  (**Tabela 32**).

Para  $\text{Fe}^{2+}$  quantificado por ICP-OES o CV foi de 29,64 % (**Tabela 28**). Os teores médios de  $\text{Fe}^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 7,36 e 9,27  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , menor que o LiQ para os controles 1, 2, 3 e 4 com 0 h de repouso, e para o controle 4 com 16 h de repouso (**Tabela 29**). Para os 28 solos coletados, os teores de  $\text{Fe}^{2+}$  variaram entre menores que o LiD e 13,97  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 33**), dois solos abaixo do LiQ e 25 solos abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, seis solos abaixo do LiQ e 22 solos abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso.

Para  $\text{Mn}^{2+}$  quantificado por ICP-OES o CV foi de 4,30 % (**Tabela 28**). Os teores médios de  $\text{Mn}^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 3,91 e 63,85  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 29**), superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de  $\text{Mn}^{2+}$  variaram entre

0,76 e 158,03 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 33**), dois solos abaixo do LiQ para amostras com 0 h de repouso.

Para Zn<sup>2+</sup> quantificado por ICP-OES o CV foi de 7,78 % (**Tabela 28**). Os teores médios de Zn<sup>2+</sup> nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 2,54 e 3,44 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 29**), todos inferiores ao LiD. Para os 28 solos coletados, os teores de Zn<sup>2+</sup> variaram entre menores que o LiD e 4,72 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 33**), um solo abaixo do LiQ e 27 solos abaixo do LiD para amostras com 0 e 16 h de repouso.

Para Cu<sup>2+</sup> quantificado por ICP-OES o CV foi de 8,32 % (**Tabela 28**). Os teores médios de Cu<sup>2+</sup> nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 1,02 e 1,24 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 29**), todos menores que o LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de Cu<sup>2+</sup> variaram entre menores que o LiD e 1,27 mg/dm<sup>3</sup> (**Tabela 33**), três solos abaixo do LiQ e 25 solos abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, 15 solos abaixo do LiQ e 13 solos abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso.

Para Al<sup>3+</sup> quantificado por ICP-OES o CV foi de 27,26 % (**Tabela 28**). Os teores médios de Al<sup>3+</sup> nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 0,04 e 0,19 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> (**Tabela 29**), menores que o LiQ para os controles 3 e 4 com 0 e 16 h de repouso. Para os 28 solos coletados, os teores de Al<sup>3+</sup> por ICP-OES variaram entre menores que o LiD e 2,42 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> (**Tabela 33**), dois solos abaixo do LiQ e 11 solos abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, três solos abaixo do LiQ e 10 solos abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso.

**Tabela 28** - Variabilidade das dosagens de Ca<sup>2+</sup> (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Mg<sup>2+</sup> (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), M<sup>X+</sup> (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>), Fe<sup>2+</sup> (mg/dm<sup>3</sup>), Mn<sup>2+</sup> (mg/dm<sup>3</sup>), Zn<sup>2+</sup> (mg/dm<sup>3</sup>), Cu<sup>2+</sup> (mg/dm<sup>3</sup>) e Al<sup>3+</sup> (cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>) por EAA, TAB e ICP-OES nos solos controle 1, 2, 3 e 4, em extrato de KCl 1 mol/L (5:50 v/v TFSA + Extrator)  
(Continua)

Analito	Extrator	Dosagem	CV (%)
Ca <sup>2+</sup>	KCl 1 mol/L	EAA	6,04
Mg <sup>2+</sup>	KCl 1 mol/L	EAA	6,17
M <sup>X+</sup>	KCl 1 mol/L	TAB	19,21
Ca <sup>2+</sup>	KCl 1 mol/L	ICP-OES	8,7
Mg <sup>2+</sup>	KCl 1 mol/L	ICP-OES	5,54
Fe <sup>2+</sup>	KCl 1 mol/L	ICP-OES	29,64
Mn <sup>2+</sup>	KCl 1 mol/L	ICP-OES	4,30

**Tabela 28** - Variabilidade das dosagens de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{M}^{\text{X}+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) e  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) por EAA, TAB e ICP-OES nos solos controle 1, 2, 3 e 4, em extrato de KCl 1 mol/L (5:50 v/v TFSA + Extrator) (Conclusão)

Analito	Extrator	Dosagem	CV (%)
$\text{Zn}^{2+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	7,78
$\text{Cu}^{2+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	8,32
$\text{Al}^{3+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	27,26

EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; TAB – Titulação ácido-base; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido.

**Tabela 29** - Médias dos teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{M}^{\text{X}+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) e  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ), nos controles 1, 2, 3 e 4 obtidos por EAA, TAB e ICP-OES em extrato de KCl 1 mol/L na proporção 5:50 v/v de TFSA:Extrator, com 0 e 16 h de repouso

Método	Analito	Dosagem	C1	C2	C3	C4	Média
0 h	$\text{Ca}^{2+}$	EAA	1,61a	2,90a	20,02a	9,07a	8,40
16 h	$\text{Ca}^{2+}$	EAA	1,69a	2,97a	22,42b	9,06a	9,04
0 h	$\text{Mg}^{2+}$	EAA	0,54a	0,62a	6,38a	3,49a	2,76
16 h	$\text{Mg}^{2+}$	EAA	0,58a	0,64a	6,76b	3,65a	2,91
0 h	$\text{M}^{\text{X}+}$	TAB	0,18a	0,23a	0,00a	0,00a	0,10
16 h	$\text{M}^{\text{X}+}$	TAB	0,17a	0,25a	0,00a	0,02a	0,11
0 h	$\text{Ca}^{2+}$	ICP-OES	1,19a	2,70a	18,88a	8,02a	7,70
16 h	$\text{Ca}^{2+}$	ICP-OES	1,27a	2,57a	18,91a	8,07a	7,71
0 h	$\text{Mg}^{2+}$	ICP-OES	0,42a	0,51a	6,11a	3,18a	2,56
16 h	$\text{Mg}^{2+}$	ICP-OES	0,46a	0,53a	6,01a	3,38a	2,60
0 h	$\text{Fe}^{2+}$	ICP-OES	7,36a	8,30a	8,20a	7,62a	7,87
16 h	$\text{Fe}^{2+}$	ICP-OES	9,02a	9,26a	9,27a	7,83a	8,85
0 h	$\text{Mn}^{2+}$	ICP-OES	28,74a	42,13a	3,91a	52,76a	31,89
16 h	$\text{Mn}^{2+}$	ICP-OES	34,89b	49,59b	4,16a	63,85b	38,12
0 h	$\text{Zn}^{2+}$	ICP-OES	2,54a	2,58a	2,98a	2,59a	2,67
16 h	$\text{Zn}^{2+}$	ICP-OES	3,27b	3,13b	3,44b	2,98a	3,21
0 h	$\text{Cu}^{2+}$	ICP-OES	1,03a	1,02a	1,14a	1,11a	1,08
16 h	$\text{Cu}^{2+}$	ICP-OES	1,24b	1,16a	1,24a	1,18a	1,20
0 h	$\text{Al}^{3+}$	ICP-OES	0,14a	0,16a	0,05a	0,04a	0,10
16 h	$\text{Al}^{3+}$	ICP-OES	0,17a	0,19a	0,06a	0,05a	0,12

EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; TAB – Titulação ácido-base; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido. Para letras iguais na coluna para um mesmo analito em cada técnica de dosagem, o método não difere pelo teste F a 5 %.

Dosagens em extrato de KCl 1 mol/L utilizando 10:100 v/v TFSA:Extrator

Considerando os teores obtidos em extrato de KCl 1 mol/L utilizando 10:100 v/v TFSA:Extrator, os CV para  $\text{Ca}^{2+}$  por ICP-OES e EAA foram superiores a 10 %, 17,82 % por EAA e 10,32 % por ICP-OES (**Tabela 30**). Os teores médios de  $\text{Ca}^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 1,53 e 19,13  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA e entre 1,40 e 18,70  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 31**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  variaram entre 0,06 e 29,41  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 32**), três solos inferiores ao LiQ para amostras com 0 e 16 h de repouso. Para o ICP-OES os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  variaram entre 0,06 e 36,53  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  (**Tabela 34**), um solo inferior ao LiQ, dois solos inferiores ao LiD para amostras com 16 h de repouso e dois solos inferiores ao LiQ para amostras com 0 h de repouso.

Para  $\text{Mg}^{2+}$  o ICP-OES e o EAA apresentaram CV superiores a 10 %, 10,98 % por ICP-OES e 13,61 % por EAA (**Tabela 30**). Os teores médios de  $\text{Mg}^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 0,45 e 5,20  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA, e entre 0,50 e 5,96  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 31**), todos superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados os teores de  $\text{Mg}^{2+}$  variaram entre 0,02 e 6,82  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por EAA (**Tabela 32**), todos superiores ao LiQ, e entre 0,01 e 9,43  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  por ICP-OES (**Tabela 34**), dois solos inferiores ao LiQ e um solo inferior ao LiD para amostras com 16 h de repouso, e três solos inferiores ao LiQ para amostras com 0 h de repouso.

Para os teores de  $\text{M}^{\text{X}+}$  por TAB o CV foi de 20,67 % (**Tabela 30**). Os teores médios de  $\text{M}^{\text{X}+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 0,00 e 0,25  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  (**Tabela 31**). Para os 28 solos coletados, os teores de  $\text{M}^{\text{X}+}$  por TAB variaram entre 0,00 e 2,18  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$  (**Tabela 32**).

Para  $\text{Fe}^{2+}$  quantificado por ICP-OES o CV foi de 7,13 % (**Tabela 30**). Os teores médios de  $\text{Fe}^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 7,35 e 8,37  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 31**), todos inferiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de  $\text{Fe}^{2+}$  variaram entre menores que o LiD e 11,21  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 34**), um solo abaixo do LiQ e 26 solos abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, três solos abaixo do LiQ e 25 solos abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso.

Para  $\text{Mn}^{2+}$  quantificado por ICP-OES o CV foi de 7,34 % (**Tabela 30**). Os teores médios de  $\text{Mn}^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 3,77 e 64,26  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 31**), superiores ao LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de  $\text{Mn}^{2+}$  variaram entre abaixo do LiD e 38,12  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (**Tabela 34**), nove solos abaixo do LiQ e um solo abaixo

do LiD para amostras com 16 h de repouso, dois solos abaixo do LiQ e 10 solos abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso.

Para  $Zn^{2+}$  quantificado por ICP-OES o CV foi de 4,21 % (**Tabela 30**). Os teores médios de  $Zn^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 2,11 e 2,76  $mg/dm^3$  (**Tabela 31**), todos inferiores ao LiD. Para os 28 solos coletados, os teores de  $Zn^{2+}$  variaram entre menores que o LiD e 5,73  $mg/dm^3$  (**Tabela 34**), dois solos abaixo do LiQ e 26 solos abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, e todos os 28 solos abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso.

Para  $Cu^{2+}$  quantificado por ICP-OES o CV foi de 4,67 % (**Tabela 30**). Os teores médios de  $Cu^{2+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 1,07 e 1,20  $mg/dm^3$  (**Tabela 31**), todos menores que o LiQ. Para os 28 solos coletados, os teores de  $Cu^{2+}$  variaram entre menores que o LiD e 0,87  $mg/dm^3$  (**Tabela 34**), dois solos abaixo do LiQ e 26 solos abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, 5 solos abaixo do LiQ e 23 solos abaixo do LiD.

Para  $Al^{3+}$  quantificado por ICP-OES o CV foi de 9,89 % (**Tabela 30**). Os teores médios de  $Al^{3+}$  nos controles 1, 2, 3 e 4 variaram entre 0,03 e 0,14  $cmol/dm^3$  (**Tabela 31**), menores que o LiQ para os controles 3 e 4 com 0 e 16 h de repouso. Para os 28 solos coletados, os teores de  $Al^{3+}$  por ICP-OES variaram entre menores que o LiD e 2,21  $cmol/dm^3$  (**Tabela 34**), três solos abaixo do LiQ e 12 solos abaixo do LiD para amostras com 16 h de repouso, três solos abaixo do LiQ e 11 solos abaixo do LiD para amostras com 0 h de repouso.

**Tabela 30** - Variabilidade das dosagens de  $Ca^{2+}$  ( $cmol/dm^3$ ),  $Mg^{2+}$  ( $cmol/dm^3$ ),  $M^{X+}$  ( $cmol/dm^3$ ),  $Fe^{2+}$  ( $mg/dm^3$ ),  $Mn^{2+}$  ( $mg/dm^3$ ),  $Zn^{2+}$  ( $mg/dm^3$ ),  $Cu^{2+}$  ( $mg/dm^3$ ) e  $Al^{3+}$  ( $cmol/dm^3$ ) por EAA, TAB e ICP-OES nos solos controle 1, 2, 3 e 4, em extrato de KCl 1 mol/L (10:100 v/v TFSA + Extrator) (Continua)

Analito	Extrator	Dosagem	CV (%)
$Ca^{2+}$	KCl 1 mol/L	EAA	17,82
$Mg^{2+}$	KCl 1 mol/L	EAA	13,61
$M^{X+}$	KCl 1 mol/L	TAB	20,67
$Ca^{2+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	10,32
$Mg^{2+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	10,98
$Fe^{2+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	7,13

**Tabela 30** - Variabilidade das dosagens de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{M}^{\text{X}+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) e  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) por EAA, TAB e ICP-OES nos solos controle 1, 2, 3 e 4, em extrato de KCl 1 mol/L (10:100 v/v TFSA + Extrator) (Conclusão)

Analito	Extrator	Dosagem	CV (%)
$\text{Mn}^{2+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	7,34
$\text{Zn}^{2+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	4,21
$\text{Cu}^{2+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	4,67
$\text{Al}^{3+}$	KCl 1 mol/L	ICP-OES	9,89

EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; TAB – Titulação ácido-base; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido.

**Tabela 31** - Médias dos teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{M}^{\text{X}+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) e  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ), nos controles 1, 2, 3 e 4 obtidos por EAA, TAB e ICP-OES em extrato de KCl 1 mol/L na proporção 10:100 v/v de TFSA:Extrator, com 0 e 16 h de repouso

Método	Analito	Dosagem	C1	C2	C3	C4	Média
0 h	$\text{Ca}^{2+}$	EAA	1,53a	2,88a	17,76a	7,57a	7,43
16 h	$\text{Ca}^{2+}$	EAA	1,71a	3,07a	19,13a	9,43a	8,34
0 h	$\text{Mg}^{2+}$	EAA	0,45a	0,54a	5,05a	2,75a	2,20
16 h	$\text{Mg}^{2+}$	EAA	0,50a	0,56a	5,20a	3,33b	2,40
0 h	$\text{M}^{\text{X}+}$	TAB	0,20a	0,25a	0,00a	0,02a	0,12
16 h	$\text{M}^{\text{X}+}$	TAB	0,20a	0,20b	0,00a	0,02a	0,10
0 h	$\text{Ca}^{2+}$	ICP-OES	1,40a	3,00a	17,97a	8,02a	7,60
16 h	$\text{Ca}^{2+}$	ICP-OES	1,61a	3,33a	18,70a	9,22a	8,22
0 h	$\text{Mg}^{2+}$	ICP-OES	0,50a	0,60a	5,96a	3,12a	2,54
16 h	$\text{Mg}^{2+}$	ICP-OES	0,55a	0,65a	5,77a	3,50a	2,62
0 h	$\text{Fe}^{2+}$	ICP-OES	8,35a	8,37a	7,52a	7,69a	7,98
16 h	$\text{Fe}^{2+}$	ICP-OES	8,21a	8,29a	7,35a	7,54a	7,85
0 h	$\text{Mn}^{2+}$	ICP-OES	28,80a	42,68a	3,77a	47,92a	30,79
16 h	$\text{Mn}^{2+}$	ICP-OES	37,68b	54,43b	3,78a	64,26b	40,04
0 h	$\text{Zn}^{2+}$	ICP-OES	2,14a	2,16a	2,19a	2,11a	2,15
16 h	$\text{Zn}^{2+}$	ICP-OES	2,76b	2,57b	2,25a	2,37b	2,49
0 h	$\text{Cu}^{2+}$	ICP-OES	1,07a	1,15a	1,11a	1,12a	1,11
16 h	$\text{Cu}^{2+}$	ICP-OES	1,11a	1,20a	1,16a	1,14a	1,15
0 h	$\text{Al}^{3+}$	ICP-OES	0,13a	0,14a	0,03a	0,03a	0,08
16 h	$\text{Al}^{3+}$	ICP-OES	0,12a	0,13a	0,03a	0,03a	0,08

EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; TAB – Titulação ácido-base; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido. Para letras iguais na coluna para um mesmo analito em cada técnica de dosagem, o método não difere pelo teste F a 5 %.

**Tabela 32** - Teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  obtidos com dosagem por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e acidez trocável ( $\text{M}^{\text{X}+}$ ) por titulação ácido-base (TAB) e extração com KCl 1 mol/L nos 28 solos coletados, utilizando relação 5:50 e 10:100 de TFSA:Extrator (v/v), com 0 e 16 h de repouso (Continua)

Solo	KCl 1 mol/L (5:50 v/v TFSA:Extrator)						KCl 1 mol/L (10:100 v/v TFSA:Extrator)					
	0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h	
	$\text{Ca}^{2+}$ _EAA	$\text{Mg}^{2+}$ _EAA	$\text{Ca}^{2+}$ _EAA	$\text{Mg}^{2+}$ _EAA	$\text{M}^{\text{X}+}$ _TAB	$\text{M}^{\text{X}+}$ _TAB	$\text{Ca}^{2+}$ _EAA	$\text{Mg}^{2+}$ _EAA	$\text{Ca}^{2+}$ _EAA	$\text{Mg}^{2+}$ _EAA	$\text{M}^{\text{X}+}$ _TAB	$\text{M}^{\text{X}+}$ _TAB
	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	
CX_BR	0,5	0,4	0,1	0,1	0,4	0,6	0,4	0,4	0,1	0,1	0,4	0,4
NV_MF	0,5	0,4	0,2	0,2	1,0	1,1	0,4	0,4	0,2	0,2	1,0	1,0
PVA_MF	4,3	4,5	1,4	1,5	0,1	0,1	3,2	3,1	0,9	1,3	0,0	0,0
NV_AL	2,3	2,3	1,5	1,5	0,1	0,1	1,9	2,2	1,1	1,4	0,1	0,1
LA_AL	4,5	4,7	2,0	2,0	0,0	0,0	2,4	3,3	1,1	1,8	0,1	0,0
CX_AL	0,2	0,2	0,1	0,1	1,3	1,4	0,1	0,1	0,0	0,1	1,0	1,2
PV_CT	2,7	2,8	0,8	0,8	0,1	0,1	2,7	2,4	0,7	0,7	0,1	0,0
MTv_MU	14,7	15,2	8,3	8,6	0,2	0,1	11,7	12,9	6,3	6,8	0,1	0,1
MTr_CI	34,7	36,1	3,0	3,0	0,0	0,0	28,0	29,4	2,2	2,3	0,0	0,0
MTo_CI	1,4	1,5	0,5	0,5	0,3	0,3	1,0	1,5	0,3	0,5	0,1	0,2
PVA_PN	1,7	1,7	0,5	0,5	0,2	0,2	1,0	1,5	0,3	0,5	0,1	0,1
LVA_TX	0,1	0,1	0,1	0,1	2,1	2,4	0,1	0,1	0,1	0,1	1,7	2,2
LVA1_VI	4,5	4,4	0,9	1,0	0,1	0,1	2,4	2,7	0,7	0,8	0,1	0,1
LVA2_VI	3,4	3,3	0,9	1,1	0,3	0,5	2,0	3,2	0,5	0,9	0,3	0,3
PVA_CO	0,6	0,7	0,4	0,4	1,1	1,2	0,5	0,6	0,3	0,4	0,8	1,1
CX_CO	0,1	0,1	0,0	0,0	1,5	1,7	0,1	0,1	0,0	0,0	1,4	1,5
CX_SG	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,5	0,3	0,3
LV_SL	9,6	10,4	1,0	1,3	0,0	0,0	6,9	7,9	0,8	1,0	0,1	0,0
CX_CUR	1,2	1,1	0,0	0,0	0,7	0,8	0,8	1,0	0,0	0,0	0,4	0,6
RL_PM	16,6	16,8	6,1	6,2	0,0	0,1	13,1	14,4	4,8	5,2	0,1	0,1
LVdf_PM	0,6	0,7	0,1	0,2	0,1	0,1	0,5	0,6	0,1	0,2	0,1	0,2

**Tabela 32** - Teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  obtidos com dosagem por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e acidez trocável ( $\text{M}^{\text{X}+}$ ) por titulação ácido-base (TAB) e extração com KCl 1 mol/L nos 28 solos coletados, utilizando relação 5:50 e 10:100 de TFSA:Extrator (v/v), com 0 e 16 h de repouso (Conclusão)

Solo	KCl 1 mol/L (5:50 v/v TFSA:Extrator)						KCl 1 mol/L (10:100 v/v TFSA:Extrator)					
	0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h	
	$\text{Ca}^{2+}$ _EAA	$\text{Mg}^{2+}$ _EAA	$\text{Ca}^{2+}$ _EAA	$\text{Mg}^{2+}$ _EAA	$\text{M}^{\text{X}+}$ _TAB	$\text{Ca}^{2+}$ _EAA	$\text{Mg}^{2+}$ _EAA	$\text{M}^{\text{X}+}$ _TAB	$\text{Ca}^{2+}$ _EAA	$\text{Mg}^{2+}$ _EAA	$\text{M}^{\text{X}+}$ _TAB	
	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>		cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	
LA_RP	3,2	3,2	0,7	0,8	0,1	0,0	3,0	2,9	0,6	0,8	0,1	0,1
LVpf_NL	2,7	3,1	0,2	0,2	0,0	0,0	2,6	2,9	0,1	0,2	0,1	0,0
LVA_AT	1,8	2,0	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	0,6	0,8	0,9	1,1
LA_ES	3,3	3,5	1,1	1,4	0,2	0,1	2,9	2,1	0,8	1,1	0,1	0,1
LVA_TM	0,1	0,1	0,0	0,0	0,4	0,4	0,1	0,1	0,0	0,0	0,3	0,4
LA_BH	1,5	1,5	0,3	0,4	0,3	0,3	1,1	1,5	0,2	0,4	0,3	0,2
LV_JP	0,6	0,7	0,2	0,2	0,8	0,9	0,6	0,6	0,2	0,2	0,7	0,8

**Tabela 33** - Teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  obtidos com dosagem por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) e extração com KCl 1 mol/L nos 28 solos coletados, utilizando relação 5:50 de TFSA:Extrator (v/v), com 0 e 16 h de repouso

Solo	KCl 1 mol/L (5:50 v/v TFSA:Extrator)															
	0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h	
	$\text{Ca}^{2+}$ _ICP	$\text{Mg}^{2+}$ _ICP	$\text{Fe}^{2+}$ _ICP	$\text{Mn}^{2+}$ _ICP	$\text{Zn}^{2+}$ _ICP	$\text{Cu}^{2+}$ _ICP	$\text{Al}^{3+}$ _ICP	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	
CX_BR	0,4	0,4	0,1	0,1	0,0	1,1	0,9	2,3	1,6	1,3	1,2	0,6	0,4	0,4		
NV_MF	0,4	0,4	0,2	0,2	0,7	1,1	9,1	12,1	0,1	0,3	0,7	0,5	0,9	1,0		
PVA_MF	4,4	4,5	1,4	1,4	0,3	0,2	30,0	43,4	2,4	0,6	1,1	0,4	0,0	0,0		
NV_AL	2,0	2,1	1,3	1,4	0,4	0,1	13,1	17,8	0,9	1,3	0,7	0,6	0,0	0,0		
LA_AL	4,7	4,9	1,6	1,8	-0,7	-0,1	13,8	19,8	0,1	0,7	1,3	0,2	0,0	0,0		
CX_AL	0,2	0,1	0,1	0,1	4,4	6,9	2,3	4,3	0,2	2,5	0,5	0,7	1,1	1,3		
PV_CT	2,4	2,6	0,7	0,8	0,1	0,0	93,9	112,2	1,5	1,7	1,1	0,3	0,0	0,0		
MTv_MU	14,0	13,8	7,9	8,8	-0,7	-0,6	16,7	24,5	1,2	2,0	0,6	0,7	0,0	0,0		
MTr_CI	33,9	37,3	3,0	2,9	-1,3	-0,6	0,8	1,7	0,1	1,3	1,0	0,3	0,0	0,0		
MTo_CI	1,3	1,3	0,5	0,5	-1,3	-0,1	134,2	158,0	4,7	4,3	0,7	0,8	0,1	0,1		
PVA_PN	1,5	1,4	0,4	0,5	-1,0	-0,4	77,7	91,6	0,6	1,1	1,2	0,3	0,1	0,0		
LVA_TX	0,1	0,1	0,0	0,1	8,2	14,0	1,3	2,9	-0,2	1,4	0,5	0,7	2,0	2,4		
LVA1_VI	4,4	4,3	0,9	0,9	-1,9	-0,4	30,7	38,6	0,1	0,5	1,1	0,2	0,0	0,0		
LVA2_VI	3,3	3,2	0,9	0,9	-1,8	-0,4	93,4	106,6	2,5	2,5	0,5	0,6	0,2	0,2		
PVA_CO	1,0	0,5	0,4	0,3	0,1	1,6	19,6	24,6	0,0	2,0	1,2	0,4	1,0	1,0		
CX_CO	0,0	0,1	0,1	0,0	8,0	6,1	3,0	3,6	0,8	0,6	0,4	0,9	1,5	1,7		
CX_SG	0,4	0,4	0,5	0,5	3,5	-0,6	52,7	65,7	1,0	0,8	0,8	0,4	0,3	0,3		
LV_SL	8,8	9,3	1,0	1,1	2,5	-1,0	5,2	5,8	0,4	0,6	0,3	0,6	0,0	0,0		
CX_CUR	0,9	0,9	0,1	0,0	3,0	-0,7	8,1	9,2	1,3	0,3	1,0	0,2	0,5	0,7		
RL_PM	14,8	14,7	5,8	5,7	2,1	-1,0	90,3	101,8	1,3	1,0	0,3	0,7	0,0	0,0		
LVdf_PM	0,5	0,5	0,2	0,1	2,4	-1,3	34,4	35,8	0,9	1,2	0,9	0,3	0,0	0,1		
LA_RP	2,7	2,6	0,8	0,7	2,9	-0,7	2,2	2,2	1,5	0,5	0,4	0,5	0,0	0,0		
LVpf_NL	2,3	2,5	0,2	0,2	2,5	-1,1	1,9	1,8	0,6	0,7	0,7	0,0	0,0	0,0		
LVA_AT	1,5	1,5	0,8	0,8	3,2	1,1	5,7	6,1	1,9	1,5	0,2	0,6	1,0	1,2		
LA_ES	3,2	3,2	1,2	1,2	4,3	-0,9	3,1	2,9	1,6	1,4	1,2	0,2	0,0	0,0		
LVA_TM	0,0	0,1	0,0	0,0	2,8	-0,8	3,1	3,2	0,3	1,8	0,3	0,6	0,3	0,4		
LA_BH	1,3	1,2	0,4	0,4	3,9	0,9	1,8	1,7	0,9	1,1	1,0	0,4	0,2	0,2		
LV_JP	0,5	0,5	0,2	0,2	2,3	-0,8	7,0	7,3	1,0	2,1	0,8	0,8	0,7	0,8		

**Tabela 34** - Teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  obtidos com dosagem por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) e extração com KCl 1 mol/L nos 28 solos coletados, utilizando relação 10:100 de TFSA:Extrator (v/v), com 0 e 16 h de repouso

Solo	KCl 1 mol/L (10:100 v/v TFSA:Extrator)															
	0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h		0 h		16 h	
	$\text{Ca}^{2+}$ _ICP	$\text{Mg}^{2+}$ _ICP	$\text{Fe}^{2+}$ _ICP	$\text{Mn}^{2+}$ _ICP	$\text{Zn}^{2+}$ _ICP	$\text{Cu}^{2+}$ _ICP	$\text{Al}^{3+}$ _ICP	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>
CX_BR	0,4	0,5	0,1	0,1	1,4	-1,4	0,0	0,1	0,8	1,1	0,4	0,5	0,3	0,3		
NV_MF	0,6	0,5	0,2	0,2	1,6	-1,9	2,0	2,4	1,3	2,3	0,7	0,1	0,9	0,9		
PVA_MF	3,4	4,4	1,1	1,3	1,0	-2,6	4,8	8,3	0,8	0,6	0,3	0,6	0,0	0,0		
NV_AL	2,0	2,1	1,3	1,3	0,9	-2,4	2,6	3,4	1,2	1,5	0,6	0,2	0,0	0,0		
LA_AL	3,4	4,9	1,3	1,7	0,8	-2,5	1,9	3,6	0,4	0,8	0,3	0,7	0,0	0,0		
CX_AL	0,2	0,3	0,1	0,1	4,2	3,1	0,3	0,5	1,7	1,2	0,8	0,1	0,8	1,1		
PV_CT	2,6	2,6	0,8	0,8	0,9	-0,3	21,9	24,9	1,7	3,3	0,2	0,4	0,0	0,0		
MTv_MU	13,1	14,6	7,8	9,4	0,1	-1,0	3,4	4,6	1,2	2,7	0,9	0,4	0,1	0,0		
MTr_CI	33,6	36,5	2,8	3,0	0,0	-0,7	0,0	0,4	1,1	1,5	0,3	-0,2	0,0	-0,1		
MTo_CI	1,1	1,4	0,4	0,5	-0,2	-0,6	24,3	38,1	2,8	5,7	0,8	0,5	0,1	0,0		
PVA_PN	1,1	1,5	0,3	0,5	0,2	-0,9	12,0	21,2	1,4	1,6	0,2	0,0	0,0	0,0		
LVA_TX	0,2	0,1	0,1	0,1	6,8	11,2	0,2	0,7	0,8	1,1	0,6	0,5	1,6	2,2		
LVA1_VI	4,1	4,6	0,9	1,0	0,2	-1,0	6,1	8,1	1,5	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0		
LVA2_VI	2,1	3,6	0,6	1,0	-0,1	-0,1	13,1	25,2	2,0	4,2	0,8	0,7	0,1	0,1		
PVA_CO	0,6	0,6	0,3	0,4	1,3	1,1	3,6	5,9	0,3	1,1	0,1	0,1	0,7	1,0		
CX_CO	0,2	0,1	0,0	0,1	3,5	5,2	0,2	0,8	0,5	1,1	0,6	0,3	1,3	1,6		
CX_SG	0,4	0,4	0,4	0,5	-0,2	-1,1	8,5	14,8	0,7	2,0	0,3	0,3	0,2	0,2		
LV_SL	8,3	9,6	1,0	1,1	-0,6	-1,1	0,6	1,3	0,7	0,3	0,6	0,3	0,0	0,0		
CX_CUR	0,9	0,9	0,0	0,0	-0,6	-1,0	1,2	2,1	0,5	2,0	0,2	-0,2	0,3	0,5		
RL_PM	14,8	16,9	5,6	6,4	-0,1	-0,9	17,8	23,5	3,1	2,4	0,7	0,5	0,0	0,0		
LVdf_PM	0,6	0,6	0,1	0,2	0,3	-1,3	7,4	8,9	0,3	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0		
LA_RP	2,8	3,1	0,8	0,9	-0,3	-0,9	0,0	0,5	0,4	0,6	0,7	0,7	0,0	0,0		
LVpf_NL	2,6	2,7	0,2	0,2	-0,6	-0,7	0,0	0,4	0,5	1,2	0,3	0,3	0,0	0,0		
LVA_AT	1,5	1,7	0,7	0,8	0,0	0,5	0,9	1,5	0,6	1,1	0,6	-0,3	0,7	1,0		
LA_ES	2,8	3,7	1,0	1,2	-0,2	-2,2	0,1	0,6	0,4	0,2	0,9	0,1	0,0	0,0		
LVA_TM	0,2	0,1	0,0	0,0	-1,0	-2,9	0,2	0,7	0,7	1,9	0,2	-0,2	0,2	0,2		
LA_BH	1,0	1,4	0,3	0,4	-0,5	-0,9	-0,1	0,4	0,4	2,1	0,7	0,1	0,1	0,1		
LV_JP	0,6	0,5	0,2	0,2	-1,3	-1,9	1,2	1,7	0,6	0,8	0,4	-0,1	0,6	0,6		

Considerações quanto aos valores encontrados para LiD e LiQ, e efeitos na padronização de métodos de análise

Pelos resultados obtidos neste trabalho, os maiores valores de LiD e LiQ encontrados para P, Ca e Mg por ICP-OES (**Tabela 19**) dificultaram a quantificação de amostras com baixas concentrações dos analitos, principalmente P e Mg por Mehlich-3. Alguns resultados negativos foram obtidos com maior frequência por ICP-OES entre os 28 solos utilizados na comparação de métodos que continham baixas concentrações dos analitos pelos diferentes extratores (**Tabelas 23, 27, 33, 34**). Resultados negativos para amostras que se situam na região de variabilidade do branco podem ocorrer quando o valor de leitura fica abaixo da média obtida para o branco, ou menor que o intercepto da curva de calibração, indicando que a amostra se situa na região do limite de detecção do método. Nestes casos, apenas uma decisão qualitativa quanto a presença ou não do analito pode ser tomada, uma vez que a variabilidade na quantificação de valores nessa região da curva de calibração é muito alta (FERREIRA, M. M. C., 2015).

Para as dosagens utilizando EAM, FCM e EAA, valores negativos de concentração, próximos à zero, foram obtidos em três solos na dosagem de P em Mehlich-3 por EAM (LVA\_TX, CX\_SG e LVpf\_NL), cujos valores de absorvância foram inferiores à média do branco, ou ao intercepto da curva de calibração, e em apenas um solo para Cu (LA\_BH) em Mehlich-3, cuja absorvância foi superior à média do branco, mas inferior ao intercepto da curva de calibração ( $Abs = 0,0016$ ,  $b_0 = 0,0017$ ) (**Tabela 26**). Pela técnica de ICP-OES foram obtidos em alguns solos valores negativos de intensidade de emissão, principalmente no extrato de Mehlich-3 e KCl 1 mol/L. Esses valores de intensidade de emissão negativos podem indicar maior sensibilidade do ICP-OES ao efeito de matriz do Mehlich-3, o qual pode ter sido mais bem corrigido pela calibração nas técnicas de EAM, FCM e EAA. Para o Mehlich-3 a diluição de 2 vezes no extrato para o ICP-OES prejudicou a quantificação de alguns analitos, como P e Mg. Para o KCl, a alta diluição no extrato devido a salinidade do extrator inviabiliza as leituras de micronutrientes por ICP-OES, gerando os valores negativos de emissão observados, e valores abaixo do LiD do método, porém não o faz para Ca e Mg devido aos maiores teores desses analitos no extrato (**Tabelas 33 e 34**).

Em relação à padronização de todas as definições operacionais dos métodos, e a influência que alterações nas metodologias podem exercer nos resultados analíticos, um resultado interessante foi o encontrado na quantificação de Mn em KCl 1 mol/L por ICP-OES. Dos micronutrientes, o Mn foi o mais bem quantificado por ICP-OES em extrato de KCl 1 mol/L, com maiores teores médios do analito (**Tabelas 29, 31, 33 e 34**) e menores valores de LiD e LiQ pelo ICP-OES (**Tabela 19**). Ao analisar separadamente o efeito da mudança no volume solo:extrator, e no tempo de contato entre a amostra e o extrator, percebe-se mudanças nos resultados. Dos teores de Mn ao utilizar 5 cm<sup>3</sup> TFSA + 50 mL KCl 1 mol/L, apenas dois solos ficaram abaixo do LiQ em amostras com 0 h de repouso (**Tabela 33**). Todos os demais 26 solos e os 4 controles ficaram acima do LiQ do método, com 0 e 16 h de contato entre a amostra e o extrator. Ao alterar o volume solo:extrator para 10:100, nove solos ficaram abaixo do LiQ e um abaixo do LiD com 16 h de contato solo:extrator, dois solos ficaram abaixo do LiQ e 10 solos abaixo do LiD com a filtração logo após os 5 min de agitação (**Tabela 34**), uma redução nos teores de Mn obtidos por ICP-OES em KCl 1 mol/L com o aumento do volume utilizado de solo:extrator na extração, e com um menor tempo de contato entre o solo e o extrator.

Devido à diferença observada nos teores, principalmente para micronutrientes, obtidos por cada método de dosagem em amostras submetidas à diferentes tempos de contato e relação de volume solo:extrator, o modelo linear foi ajustado a esses dados utilizando o tempo de 0 h de contato entre o solo e os extratores, com filtração logo após a agitação, como variável dependente dos teores obtidos para os mesmos solos, porém com a filtração realizada 16 h após a agitação (**Tabelas 35, 36 e 37**), e a relação 10:100 v/v solo:extrator como variável dependente e 5:50 v/v como variável independente (**Tabela 38**).

**Tabela 35** - Equações dos teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu nos 28 solos quantificados por EAM, FCM, EAA e ICP-OES em extrato de Mehlich-1, obtido por filtragem logo após a agitação ( $\hat{y}$ ) e 16 h após a agitação ( $x$ )

$\hat{y}$	$x$	Equação	$R^2$
		$\hat{y} = b_0^{(1)} + b_1^{(2)} x$	
<i>tdP</i> _EAM_0 h	<i>tdP</i> _EAM_16 h	$\hat{y} = - 1,3939^{ns} + 1,2071^{***} x$	0,9829
<i>tdK</i> _FCM_0 h	<i>tdK</i> _FCM_16 h	$\hat{y} = - 0,1393^{ns} + 0,8974^{***} x$	0,9959
<i>tdCa</i> _EAA_0 h	<i>tdCa</i> _EAA_16 h	$\hat{y} = - 0,0572^{ns} + 1,0317^{ns} x$	0,9920
<i>tdMg</i> _EAA_0 h	<i>tdMg</i> _EAA_16 h	$\hat{y} = 0,1284^{ns} + 0,6338^{***} x$	0,9278
<i>tdFe</i> _EAA_0 h	<i>tdFe</i> _EAA_16 h	$\hat{y} = 5,6018^{ns} + 0,2347^{***} x$	0,8174
<i>tdMn</i> _EAA_0 h	<i>tdMn</i> _EAA_16 h	$\hat{y} = - 3,7279^{ns} + 0,4903^{***} x$	0,9553
<i>tdZn</i> _EAA_0 h	<i>tdZn</i> _EAA_16 h	$\hat{y} = 0,1186^{ns} + 0,7006^{***} x$	0,9640
<i>tdCu</i> _EAA_0 h	<i>tdCu</i> _EAA_16 h	$\hat{y} = 0,7968^{**} + 0,7618^{**} x$	0,8192
<i>tdP</i> _ICP-OES_0 h	<i>tdP</i> _ICP-OES_16 h	$\hat{y} = - 4,7229^{**} + 1,4574^{***} x$	0,9741
<i>tdK</i> _ICP-OES_0 h	<i>tdK</i> _ICP-OES_16 h	$\hat{y} = - 3,654^{ns} + 0,9653^{ns} x$	0,9781
<i>tdCa</i> _ICP-OES_0 h	<i>tdCa</i> _ICP-OES_16 h	$\hat{y} = - 0,1903^{ns} + 0,9554^* x$	0,9926
<i>tdMg</i> _ICP-OES_0 h	<i>tdMg</i> _ICP-OES_16 h	$\hat{y} = 0,2057^{ns} + 0,6641^{***} x$	0,9128
<i>tdFe</i> _ICP-OES_0 h	<i>tdFe</i> _ICP-OES_16 h	$\hat{y} = 8,6164^{ns} + 0,2319^{***} x$	0,7830
<i>tdMn</i> _ICP-OES_0 h	<i>tdMn</i> _ICP-OES_16 h	$\hat{y} = - 1,3723^{ns} + 0,4535^{***} x$	0,9575
<i>tdZn</i> _ICP-OES_0 h	<i>tdZn</i> _ICP-OES_16 h	$\hat{y} = 0,1113^{ns} + 0,7259^{***} x$	0,9734
<i>tdCu</i> _ICP-OES_0 h	<i>tdCu</i> _ICP-OES_16 h	$\hat{y} = 0,735^* + 0,8187^* x$	0,8122

ns não significativo; <sup>1</sup> \*, \*\*, \*\*\* difere significativamente de 0, a 5, 1 e 0,1 % pelo teste *t* de Student; <sup>2</sup> \*, \*\*, \*\*\* difere significativamente de 1, a 5, 1 e 0,1 % pelo teste *t* de Student; EAM – Espectrofotometria de absorção molecular; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; FCM – Fotometria de chama; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido; P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em mg/dm<sup>3</sup>; Ca e Mg em cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>; *td* – teor disponível.

**Tabela 36** - Equações dos teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al nos 28 solos quantificados por EAM, FCM, EAA e ICP-OES em extrato de Mehlich-3, obtido por filtragem logo após a agitação ( $\hat{y}$ ) e 16 h após a agitação ( $x$ )

$\hat{y}$	$x$	Equação	$R^2$
		$\hat{y} = b_0^{(1)} + b_1^{(2)} x$	
<i>tdP_EAM_0 h</i>	<i>tdP_EAM_16 h</i>	$\hat{y} = 0,2122^{ns} + 1,2744^{***} x$	0,9862
<i>tdK_FCM_0 h</i>	<i>tdK_FCM_16 h</i>	$\hat{y} = 0,1248^{ns} + 0,9979^{ns} x$	0,9968
<i>tdCa_EAA_0 h</i>	<i>tdCa_EAA_16 h</i>	$\hat{y} = 0,3834^* + 0,9038^{***} x$	0,9915
<i>tdMg_EAA_0 h</i>	<i>tdMg_EAA_16 h</i>	$\hat{y} = -0,1397^{***} + 1,0038^{ns} x$	0,9928
<i>tdFe_EAA_0 h</i>	<i>tdFe_EAA_16 h</i>	$\hat{y} = -27,901^{ns} + 0,8128^* x$	0,8475
<i>tdMn_EAA_0 h</i>	<i>tdMn_EAA_16 h</i>	$\hat{y} = 0,5272^{ns} + 0,7014^{***} x$	0,9898
<i>tdZn_EAA_0 h</i>	<i>tdZn_EAA_16 h</i>	$\hat{y} = 0,2812^{**} + 0,8778^{***} x$	0,9815
<i>tdCu_EAA_0 h</i>	<i>tdCu_EAA_16 h</i>	$\hat{y} = 1,6321^{***} + 1,0953^{ns} x$	0,9420
<i>tdP_ICP-OES_0 h</i>	<i>tdP_ICP-OES_16 h</i>	$\hat{y} = -0,4029^{ns} + 1,2016^{***} x$	0,9765
<i>tdK_ICP-OES_0 h</i>	<i>tdK_ICP-OES_16 h</i>	$\hat{y} = 5,1623^{ns} + 0,8423^{***} x$	0,9542
<i>tdCa_ICP-OES_0 h</i>	<i>tdCa_ICP-OES_16 h</i>	$\hat{y} = 0,1372^{ns} + 0,9017^{***} x$	0,9978
<i>tdMg_ICP-OES_0 h</i>	<i>tdMg_ICP-OES_16 h</i>	$\hat{y} = 0,0052^{ns} + 0,9414^* x$	0,9870
<i>tdFe_ICP-OES_0 h</i>	<i>tdFe_ICP-OES_16 h</i>	$\hat{y} = -5,7262^{ns} + 0,6725^{***} x$	0,9096
<i>tdMn_ICP-OES_0 h</i>	<i>tdMn_ICP-OES_16 h</i>	$\hat{y} = 1,9053^{ns} + 0,6406^{***} x$	0,9941
<i>tdZn_ICP-OES_0 h</i>	<i>tdZn_ICP-OES_16 h</i>	$\hat{y} = 0,3134^{**} + 0,9145^{***} x$	0,9866
<i>tdCu_ICP-OES_0 h</i>	<i>tdCu_ICP-OES_16 h</i>	$\hat{y} = 1,7447^{***} + 1,2339^{***} x$	0,9504
<i>tdAl_ICP-OES_0 h</i>	<i>tdAl_ICP-OES_16 h</i>	$\hat{y} = -0,8263^{ns} + 0,8037^{**} x$	0,8769

ns não significativo; <sup>1</sup> \*, \*\*, \*\*\* difere significativamente de 0, a 5, 1 e 0,1 % pelo teste *t* de Student; <sup>2</sup> \*, \*\*, \*\*\* difere significativamente de 1, a 5, 1 e 0,1 % pelo teste *t* de Student; EAM – Espectrofotometria de absorção molecular; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; FCM – Fotometria de chama; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido; P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em mg/dm<sup>3</sup>; Ca, Mg e Al em cmol<sub>d</sub>/dm<sup>3</sup>; *td* – teor disponível.

**Tabela 37** - Equações dos teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{M}^{\text{X}+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  nos 28 solos quantificados por EAA, TAB e ICP-OES em extrato de KCl 1 mol/L, obtido por filtragem logo após a agitação ( $\hat{y}$ ) e 16 h após a agitação ( $x$ )

$\hat{y}$	X	Equação	R <sup>2</sup>
		$\hat{y} = b_0^{(1)} + b_1^{(2)} x$	
$t\text{Ca}^{2+}_{\text{EAA}_0 \text{ h}}$	$t\text{Ca}^{2+}_{\text{EAA}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = - 0,0488^{\text{ns}} + 0,9546^{\text{***}} x$	0,9978
$t\text{Mg}^{2+}_{\text{EAA}_0 \text{ h}}$	$t\text{Mg}^{2+}_{\text{EAA}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = - 0,0696^{\text{**}} + 0,9538^{\text{***}} x$	0,9936
$t\text{M}^{\text{X}+}_{\text{TAB}_0 \text{ h}}$	$t\text{M}^{\text{X}+}_{\text{TAB}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = 0,0301^{\text{**}} + 0,8343^{\text{***}} x$	0,9846
$t\text{Ca}^{2+}_{\text{ICP-OES}_0 \text{ h}}$	$t\text{Ca}^{2+}_{\text{ICP-OES}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = 0,0267^{\text{ns}} + 0,9174^{\text{***}} x$	0,9963
$t\text{Mg}^{2+}_{\text{ICP-OES}_0 \text{ h}}$	$t\text{Mg}^{2+}_{\text{ICP-OES}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = 0,0331^{\text{ns}} + 0,8858^{\text{***}} x$	0,9915
$t\text{Fe}^{2+}_{\text{ICP-OES}_0 \text{ h}}$	$t\text{Fe}_{\text{ICP-OES}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = 0,8779^{\text{***}} + 0,5863^{\text{***}} x$	0,5930
$t\text{Mn}^{2+}_{\text{ICP-OES}_0 \text{ h}}$	$t\text{Mn}_{\text{ICP-OES}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = - 1,0198^{\text{**}} + 0,8517^{\text{***}} x$	0,9934
$t\text{Zn}^{2+}_{\text{ICP-OES}_0 \text{ h}}$	$t\text{Zn}_{\text{ICP-OES}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = 0,3503^{\text{*}} + 0,4621^{\text{***}} x$	0,3237
$t\text{Cu}^{2+}_{\text{ICP-OES}_0 \text{ h}}$	$t\text{Cu}_{\text{ICP-OES}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = 0,6182^{\text{***}} + 0,0143^{\text{***}} x$	0,0001
$t\text{Al}^{3+}_{\text{ICP-OES}_0 \text{ h}}$	$t\text{Al}_{\text{ICP-OES}_{16 \text{ h}}}$	$\hat{y} = 0,0136^{\text{ns}} + 0,8069^{\text{***}} x$	0,9845

ns não significativo; <sup>1</sup> \*, \*\*, \*\*\* difere significativamente de 0, a 5, 1 e 0,1 % pelo teste *t* de Student; <sup>2</sup> \*, \*\*, \*\*\* difere significativamente de 1, a 5, 1 e 0,1 % pelo teste *t* de Student; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; TAB – Titulação ácido-base; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido;  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em mg/dm<sup>3</sup>;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{M}^{\text{X}+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>; *t* – teor trocável.

**Tabela 38** - Equações dos teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{M}^{\text{X}+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  nos 28 solos quantificados por EAA, TAB e ICP-OES em extrato de KCl 1 mol/L, obtidos utilizando 10 cm<sup>3</sup> TFSA + 100 mL extrator ( $\hat{y}$ ) e 5 cm<sup>3</sup> TFSA + 50 mL extrator ( $x$ )

Método	Equação	R <sup>2</sup>
	$\hat{y} = b_0^{(1)} + b_1^{(2)} x$	
$t\text{Ca}^{2+}$ _EAA	$\hat{y} = - 0,0468^{\text{ns}} + 0,8095^{\text{***}} x$	0,9955
$t\text{Mg}^{2+}$ _EAA	$\hat{y} = 0,014^{\text{ns}} + 0,7842^{\text{***}} x$	0,9939
$t\text{M}^{\text{X}+}$ _TAB	$\hat{y} = - 0,0081^{\text{ns}} + 0,8668^{\text{***}} x$	0,9817
$t\text{Ca}^{2+}$ _ICP-OES	$\hat{y} = 0,0199^{\text{ns}} + 0,9932^{\text{ns}} x$	0,9953
$t\text{Mg}^{2+}$ _ICP-OES	$\hat{y} = - 0,0497^* + 1,0364^{\text{**}} x$	0,9933
$t\text{Fe}^{2+}$ _ICP-OES	$\hat{y} = - 0,1998^{\text{ns}} + 0,6131^{\text{***}} x$	0,7001
$t\text{Mn}^{2+}$ _ICP-OES	$\hat{y} = - 0,3255^{\text{ns}} + 0,2148^{\text{***}} x$	0,9662
$t\text{Zn}^{2+}$ _ICP-OES	$\hat{y} = 0,5971^{\text{**}} + 0,6055^{\text{**}} x$	0,2934
$t\text{Cu}^{2+}$ _ICP-OES	$\hat{y} = 0,3782^{\text{***}} - 0,0152^{\text{***}} x$	0,0003
$t\text{Al}^{3+}$ _ICP-OES	$\hat{y} = - 0,0252^* + 0,8709^{\text{***}} x$	0,9825

ns não significativo; <sup>1</sup> \*, \*\*, \*\*\* difere significativamente de 0, a 5, 1 e 0,1 % pelo teste *t* de Student; <sup>2</sup> \*, \*\*, \*\*\* difere significativamente de 1, a 5, 1 e 0,1 % pelo teste *t* de Student; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; TAB – Titulação ácido-base; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido;  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em mg/dm<sup>3</sup>;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{M}^{\text{X}+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>; *t* – teor trocável.

Em geral o aumento do tempo de contato entre a solução extratora e o solo exerceu influência nos teores dos analitos por Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L. Para os três extratores o maior tempo de contato entre o volume de solo e a solução extratora aumentou os teores dos analitos no extrato, principalmente para micronutrientes como Fe e Mn. Exceção ocorreu para Ca em Mehlich-1 por EAA, K em Mehlich-1 por ICP-OES e K, Mg e Cu em Mehlich-3 por FCM e EAA, onde o maior tempo de contato entre o solo e os extratores não alterou os teores desses nutrientes (**Tabelas 35, 36 e 37**).

Diferente do observado para os demais analitos, os teores de P nos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3 por EAM e ICP-OES reduziram com as 16 h de contato entre o solo e os extratores (**Tabelas 35 e 36**). Esse comportamento também ocorreu para o Cu em extrato de Mehlich-3 quantificado por ICP-OES (**Tabela 36**).

O resultado obtido para P em Mehlich-3 concorda com o encontrado por Santos *et al.* (2015). Esses autores observaram uma redução nos teores de P no extrato de Mehlich-3 com o aumento do tempo de contato entre esse extrator e o

volume de solo utilizado na extração. No entanto, Santos *et al.* (2015) não observaram diferença significativa na quantidade de P em extrato de Mehlich-1 ao reduzir o tempo de contato entre o extrator e o volume de solo de 16 para 12 e 8 h, o que diferiu do encontrado neste trabalho, onde os teores de P em Mehlich-1 aumentaram com a substituição das 16 h de contato solo:extrator por filtragem logo após a agitação, assim como para o Mehlich-3.

A variação no volume solo:extrator de 5:50 para 10:100, mantendo a proporção de 1:10 nas análises em extrato de KCl 1 mol/L foi avaliada devido à dificuldade em obter extrato suficiente que facilite a dosagem de  $M^{X+}$  por titrimetria utilizando 5:50, além da quantificação de cátions trocáveis por EAA e por ICP-OES. A variação no volume solo:extrator de 5:50 para 10:100 resultou em redução nos teores dos diferentes analitos, a exceção de  $Ca^{2+}$ , que não apresentou alteração nos teores por ICP-OES, e de  $Mg^{2+}$ , que apresentou aumento de aproximadamente 4 % nos teores quantificados por ICP-OES (**Tabela 38**).

Santos *et al.* (2014) observaram aumento nos teores de P em extrato de Mehlich-1 com a redução dos volumes amostra:extrator, ao variar a relação entre volumes mantendo a proporção 1:10. Para P em Mehlich-3 esses autores observaram um comportamento mais variável quando comparado ao Mehlich-1 frente ao aumento do volume vazio no recipiente de extração, e atribuíram esse comportamento possivelmente ao mecanismo de extração do Mehlich-3 baseado também na troca iônica, em conjunto com o efeito de atributos dos solos que afetam a dinâmica do P.

Para os resultados obtidos em KCl 1 mol/L na **tabela 38**, a redução nos teores de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  por EAA,  $M^{X+}$  por TAB e  $Mn^{2+}$  e  $Al^{3+}$  por ICP-OES com o aumento do volume solo:extrator foi nítida, com modelos bem ajustados e baixa dispersão. Comparativamente, para os demais micronutrientes, o ajuste não foi adequado, com erros sistemáticos ( $b_0 \neq 0$ ) e dispersão muito grande dos dados. Para esses analitos ( $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ), a dosagem por ICP-OES não é viável, devido à grande diluição feita no extrato para atenuar o efeito salino do extrator KCl 1 mol/L. O resultado satisfatório obtido para  $Mn^{2+}$  por KCl 1 mol/L, indica ser este cátion uma possível fonte de acidez juntamente com o  $Al^{3+}$ , devido aos maiores teores deste micronutriente na maioria dos solos estudados.

Os resultados nas **tabelas 35 a 38** demonstram a importância da padronização durante a etapa de extração. Alterações no volume de solo ou extrator, ou tempo de contato solo:extrator afetam os resultados obtidos na posterior etapa de dosagem, e

se não forem considerados, podem ocasionar em erros na recomendação de adubação.

#### 4.3 Teste de identidade de métodos

Os métodos de dosagem por EAM, FCM, EAA, TAB e ICP-OES foram comparados pelo teste de identidade de métodos proposto por Leite e Oliveira (2002) utilizando as amostras dos 28 solos coletados (**Tabelas 39, 40 e 41**). O intercepto e a inclinação das equações de regressão também foram testadas individualmente, se diferiam de 0 e 1 respectivamente, pelo teste *t* de Student (**Figuras 11, 12 e 13**).

##### Métodos de dosagem para Mehlich-1

Para as dosagens realizadas em extrato de Mehlich-1, todos os analitos quantificados por ICP-OES apresentaram alta correlação com os obtidos por EAM, FCM e EAA ( $r \geq 1 - |\bar{e}|$ ), porém não houve identidade entre o método de dosagem por ICP-OES e por EAM, FCM e EAM para nenhum analito avaliado (**Tabela 39**).

Para a quantificação de P (ICP-OES e EAM), os teores por ambas as técnicas de dosagem foram muito próximos. Porém, o intercepto ( $b_0$ ) e a inclinação ( $b_1$ ) diferiram de 0 e 1 respectivamente, pelo teste F.

Para a quantificação de K (ICP-OES e FCM),  $b_0$  e  $b_1$  diferiram de 0 e 1 pelo teste F (**Tabela 39**), e em geral, o FCM apresentou maiores teores de K que o ICP-OES em solos com concentrações mais elevadas deste nutriente (**Figura 11**).

Para a dosagem de Ca e Mg (ICP-OES e EAA),  $b_0$  e  $b_1$  diferiram de 0 e 1 pelo teste F. Em ambos os casos o ICP-OES apresentou maiores teores de Ca e Mg do que o EAA.

Para a dosagem de Fe e Mn (ICP-OES e EAA),  $b_0$  e  $b_1$  diferiram de 0 e 1 pelo teste F, com teores muito próximos de Fe e Mn por ambos os métodos de dosagem.

Para a quantificação de Zn (ICP-OES e EAA),  $b_0$  e  $b_1$  foram iguais a 0 e 1 pelo teste F, porém não houve identidade entre os métodos de dosagem devido ao erro médio não ser aleatório, o que indica a ocorrência de um erro sistemático do ICP-OES em relação ao EAA (LEITE; OLIVEIRA, 2002). Esse comportamento quanto ao erro médio também ocorreu para as dosagens de K, Ca, Mg, Fe e Mn.

Para a dosagem de Cu (ICP-OES e EAA),  $b_0$  e  $b_1$  diferiram de 0 e 1 pelo teste F, embora os teores tenham sido próximos entre as duas técnicas de dosagem, com teores de Cu em torno de 6 % superiores por EAA em relação ao ICP-OES **(Figura 11)**.

**Tabela 39** - Resultados do teste de identidade de métodos para as dosagens por espectrofotometria de absorção molecular (EAM), espectrofotometria de absorção atômica (EAA), fotometria de chama (FCM) e espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) no extrato de Mehlich-1

$\hat{y}$	x	n <sup>(1)</sup>	$\bar{e}$ <sup>(2)</sup>	$t_{\bar{e}}$ <sup>(3)</sup>	F(H <sub>0</sub> ) <sup>(4)</sup>	r <sup>(5)</sup>	1 -   $\bar{e}$	Identidade
<i>tdP</i> _ICP-OES	<i>tdP</i> _EAM	56	0,2407	1,69 <sup>ns</sup>	13,47 <sup>**</sup>	0,9903	0,7593	não
<i>tdK</i> _ICP-OES	<i>tdK</i> _FCM	56	0,1420	6,06 <sup>**</sup>	21,29 <sup>**</sup>	0,9616	0,8580	não
<i>tdCa</i> _ICP-OES	<i>tdCa</i> _EAA	56	0,1261	7,27 <sup>**</sup>	135,28 <sup>**</sup>	0,9954	0,8739	não
<i>tdMg</i> _ICP-OES	<i>tdMg</i> _EAA	56	0,3163	16,28 <sup>**</sup>	263,93 <sup>**</sup>	0,9988	0,6837	não
<i>tdFe</i> _ICP-OES	<i>tdFe</i> _EAA	56	0,0964	4,83 <sup>**</sup>	18,83 <sup>**</sup>	0,9937	0,9036	não
<i>tdMn</i> _ICP-OES	<i>tdMn</i> _EAA	56	0,1339	5,24 <sup>**</sup>	7,69 <sup>**</sup>	0,9962	0,8661	não
<i>tdZn</i> _ICP-OES	<i>tdZn</i> _EAA	56	0,0690	3,10 <sup>**</sup>	0,85 <sup>ns</sup>	0,9964	0,9310	não
<i>tdCu</i> _ICP-OES	<i>tdCu</i> _EAA	56	0,0735	1,35 <sup>ns</sup>	16,70 <sup>**</sup>	0,9958	0,9265	não

<sup>1</sup> Número de observações; <sup>2</sup> Erro médio; <sup>3</sup> Estatística *t* de Student para o erro médio; <sup>4</sup> Estatística F para (b<sub>0</sub> = 0 e b<sub>1</sub> = 1); <sup>5</sup> Correlação linear entre y e x. <sup>ns</sup>, <sup>\*\*</sup> não significativo e significativo a 1 %. P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em mg/dm<sup>3</sup>; Ca e Mg em cmol/dm<sup>3</sup>; *td* – teor disponível.

### Métodos de dosagem para Mehlich-3

Para as dosagens realizadas em extrato de Mehlich-3, com exceção do Ca, todos os demais analitos quantificados por ICP-OES apresentaram alta correlação com os obtidos por EAM, FCM e EAA ( $r \geq 1 - |\bar{\epsilon}|$ ), porém não houve identidade entre o método de dosagem por ICP-OES e por EAM, FCM e EAA, para nenhum analito avaliado (**Tabela 40**).

Para a quantificação de P (ICP-OES e EAM), K (ICP-OES e FCM), Ca, Fe e Zn (ICP-OES e EAA),  $b_0$  e  $b_1$  diferiram de 0 e 1 pelo F, com os teores de P, Ca, Fe e Zn muito próximos por ICP-OES em comparação a EAM ou EAA (**Figura 12**).

Para a quantificação de K (ICP-OES e FCM) o comportamento foi semelhante ao obtido em Mehlich-1,  $b_0$  e  $b_1$  diferentes de 0 e 1 pelo teste F, e maiores teores de K por FCM em solos com concentrações mais elevadas deste nutriente (**Figura 12**).

Para a quantificação de Mg, Mn e Cu (ICP-OES e EAA),  $b_0$  e  $b_1$  não diferiram de 0 e 1 pelo teste F, porém não houve identidade entre os métodos devido o valor significativo de  $\bar{\epsilon}$  para esses analitos (**Tabela 40**).

### Métodos de dosagem para KCl 1 mol/L

Para as dosagens em extrato de KCl 1 mol/L, todos os analitos quantificados por ICP-OES apresentaram alta correlação com os obtidos por EAA e TAB ( $r \geq 1 - |\bar{\epsilon}|$ ). Não houve identidade entre os métodos de dosagem por ICP-OES e EAA para  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , e entre  $\text{Al}^{3+}$  por ICP-OES e  $\text{M}^{\text{X}+}$  por TAB (**Tabela 41**).

Os teores de  $\text{Al}^{3+}$  quantificados por ICP-OES em extrato de KCl 1 mol/L foram muito próximos ao obtido por TAB (**Figura 13**), o que exemplifica a predominância do  $\text{Al}^{3+}$  como principal cátion de hidrólise ácida responsável por gerar acidez trocável nos solos tropicais. Comparativamente, os teores de Al quantificados por ICP-OES em extrato de Mehlich-3 foram muito superiores aos obtidos em KCl 1 mol/L, indicando que o Mehlich-3 extrai maior quantidade de Al do que a fração trocável, e que este extrator não é adequado à avaliação do teor de Al em solos tropicais (**Figura 14**).

Para  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , os teores foram em torno de 6 e 8 % superiores pelo ICP-OES em comparação ao EAA, com alta correlação (**Figura 13**).

**Tabela 40** - Resultados do teste de identidade de métodos para as dosagens por espectrofotometria de absorção molecular (EAM), espectrofotometria de absorção atômica (EAA), fotometria de chama (FCM) e espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) no extrato de Mehilch-3

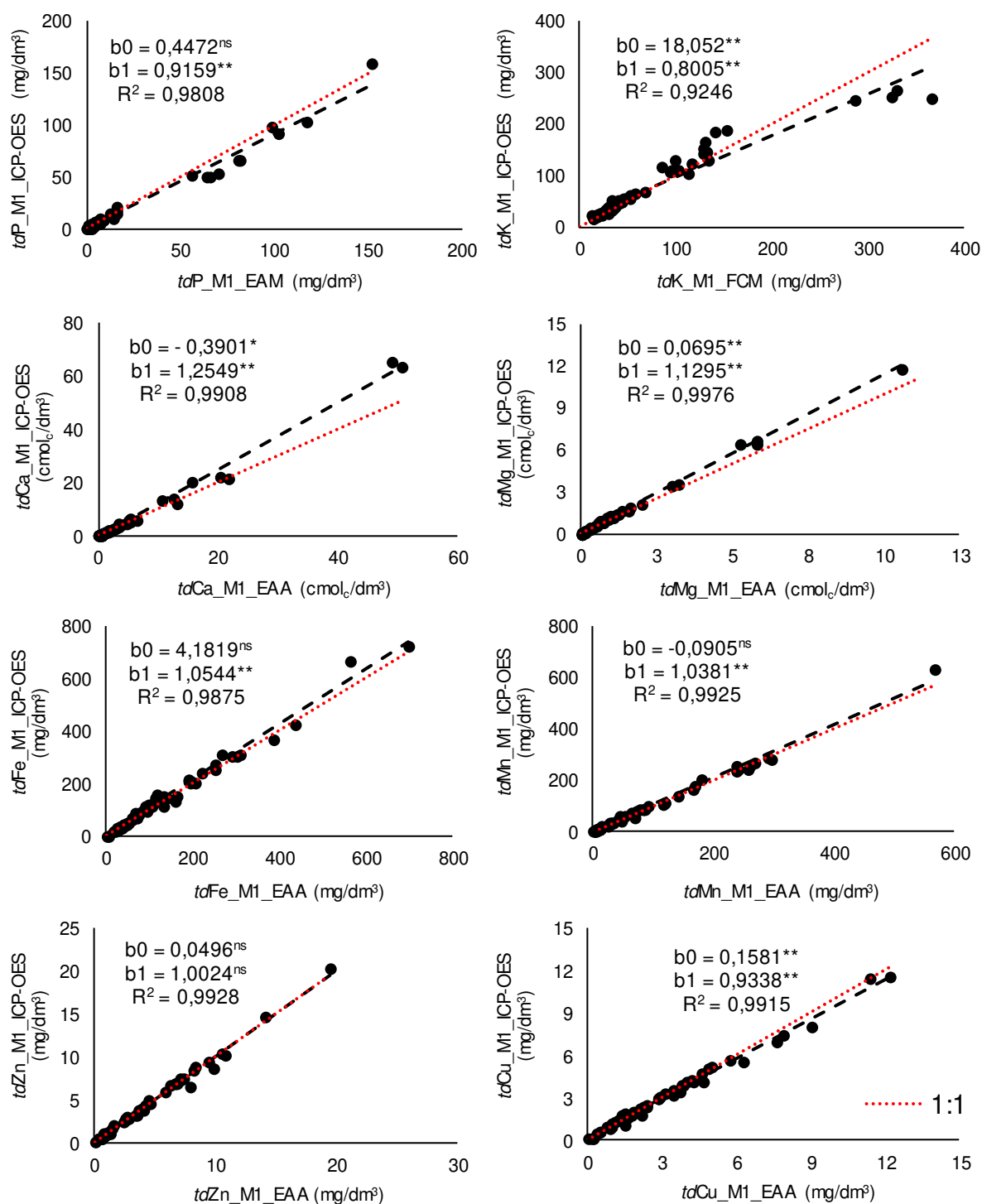
$\hat{y}$	x	n <sup>(1)</sup>	$\bar{e}$ <sup>(2)</sup>	$t_{\bar{e}}$ <sup>(3)</sup>	F(H <sub>0</sub> ) <sup>(4)</sup>	r <sup>(5)</sup>	1 -   $\bar{e}$	Identidade
<i>tdP</i> _ICP-OES	<i>tdP</i> _EAM	56	- 0,3503	- 3,24**	7,87**	0,9853	0,6497	não
<i>tdK</i> _ICP-OES	<i>tdK</i> _FCM	56	0,0993	5,13**	28,71**	0,9839	0,9006	não
<i>tdCa</i> _ICP-OES	<i>tdCa</i> _EAA	56	0,0006	0,02 <sup>ns</sup>	29,23**	0,9982	0,9994	não
<i>tdMg</i> _ICP-OES	<i>tdMg</i> _EAA	56	- 0,2352	- 4,46**	3,11 <sup>ns</sup>	0,9564	0,7647	não
<i>tdFe</i> _ICP-OES	<i>tdFe</i> _EAA	56	0,1417	9,61**	25,71**	0,9689	0,8583	não
<i>tdMn</i> _ICP-OES	<i>tdMn</i> _EAA	56	0,0727	5,05**	0,34 <sup>ns</sup>	0,9958	0,9273	não
<i>tdZn</i> _ICP-OES	<i>tdZn</i> _EAA	56	0,0557	2,71**	3,81*	0,9904	0,9443	não
<i>tdCu</i> _ICP-OES	<i>tdCu</i> _EAA	56	- 0,1204	- 3,46**	2,97 <sup>ns</sup>	0,9928	0,8796	não

<sup>1</sup> Número de observações; <sup>2</sup> Erro médio; <sup>3</sup> Estatística *t* de Student para o erro médio; <sup>4</sup> Estatística F para (b<sub>0</sub> = 0 e b<sub>1</sub> = 1); <sup>5</sup> Correlação linear entre y e x. <sup>ns</sup>, \*, \*\* não significativo e significativo a 5 e 1 %. P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em mg/dm<sup>3</sup>; Ca e Mg em cmol/dm<sup>3</sup>; *td* – teor disponível.

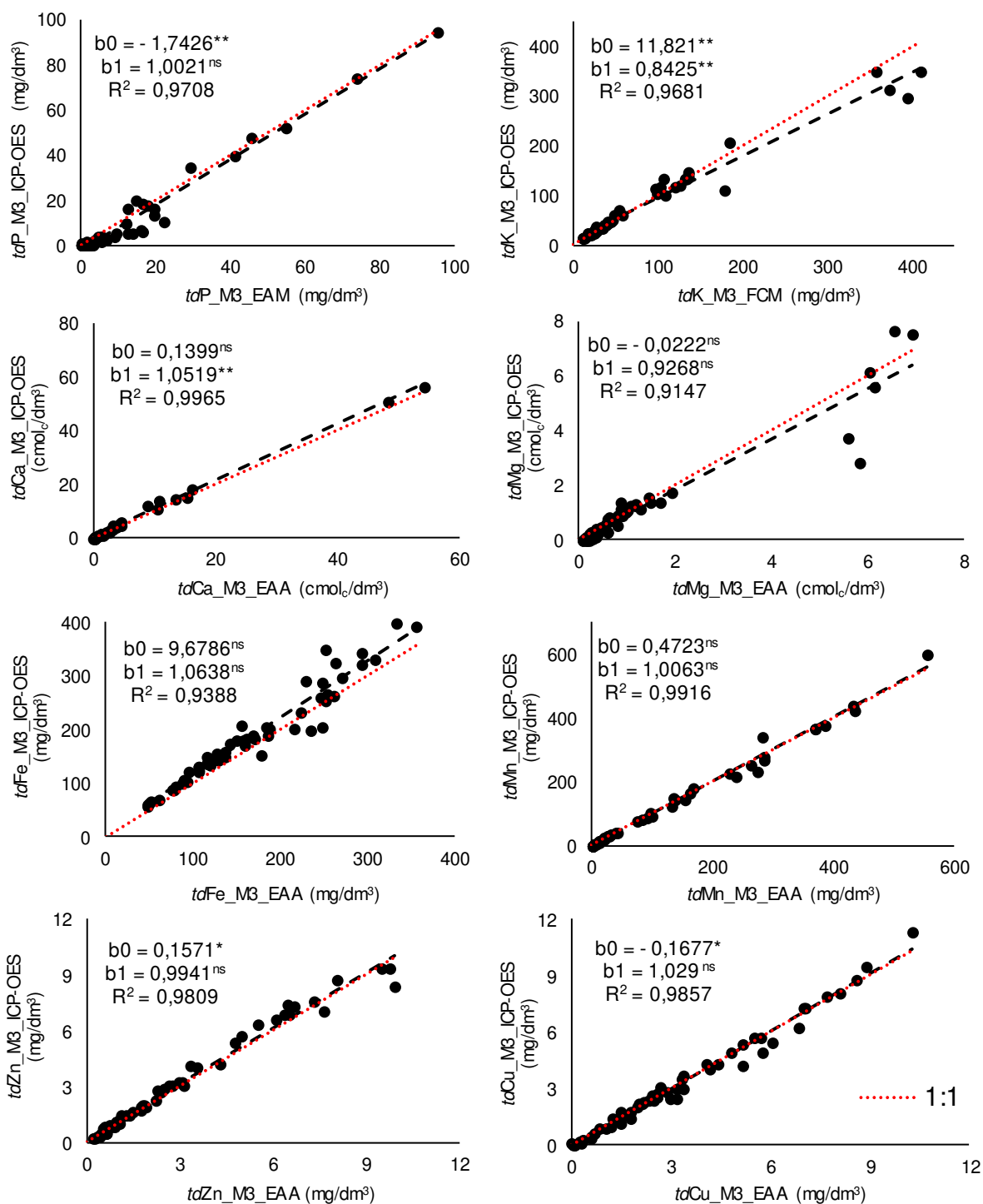
**Tabela 41** - Resultados do teste de identidade de métodos para as dosagens por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), titulação ácido-base (TAB) e espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) no extrato de KCl 1 mol/L

$\hat{y}$	x	n <sup>(1)</sup>	$\bar{e}$ <sup>(2)</sup>	$t_{\bar{e}}$ <sup>(3)</sup>	F(H <sub>0</sub> ) <sup>(4)</sup>	r <sup>(5)</sup>	1 -   $\bar{e}$	Identidade
<i>tCa</i> <sup>2+</sup> _ICP-OES	<i>tCa</i> <sup>2+</sup> _EAA	112	0,0458	1,49 <sup>ns</sup>	12,82**	0,9905	0,9542	não
<i>tMg</i> <sup>2+</sup> _ICP-OES	<i>tMg</i> <sup>2+</sup> _EAA	112	0,0580	2,54*	12,67**	0,9853	0,9420	não
<i>tAl</i> <sup>3+</sup> _ICP-OES	<i>tM</i> <sup>X+</sup> _TAB	112	- 0,4831	- 13,85**	138,17**	0,9937	0,5169	não

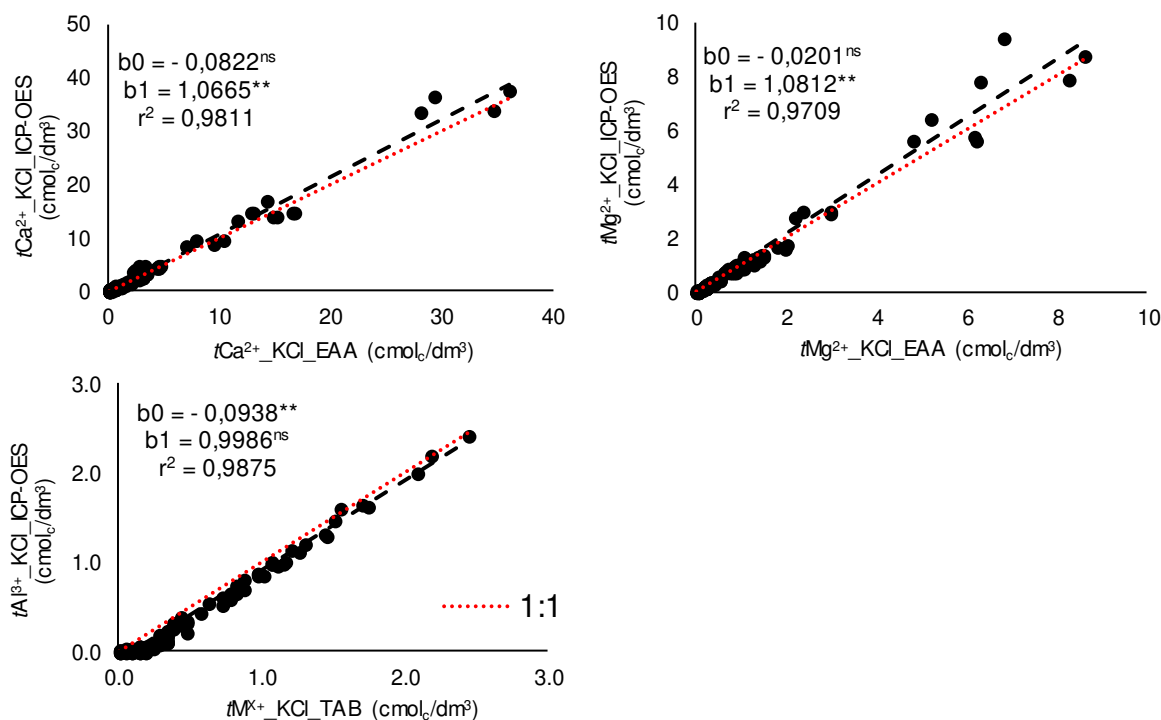
<sup>1</sup> Número de observações; <sup>2</sup> Erro médio; <sup>3</sup> Estatística *t* de Student para o erro médio; <sup>4</sup> Estatística F para (b<sub>0</sub> = 0 e b<sub>1</sub> = 1); <sup>5</sup> Correlação linear entre y e x. <sup>ns</sup>, \*, \*\* não significativo e significativo a 5 e 1 %. Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e M<sup>X+</sup> em cmol/dm<sup>3</sup>; *t* – teor trocável.



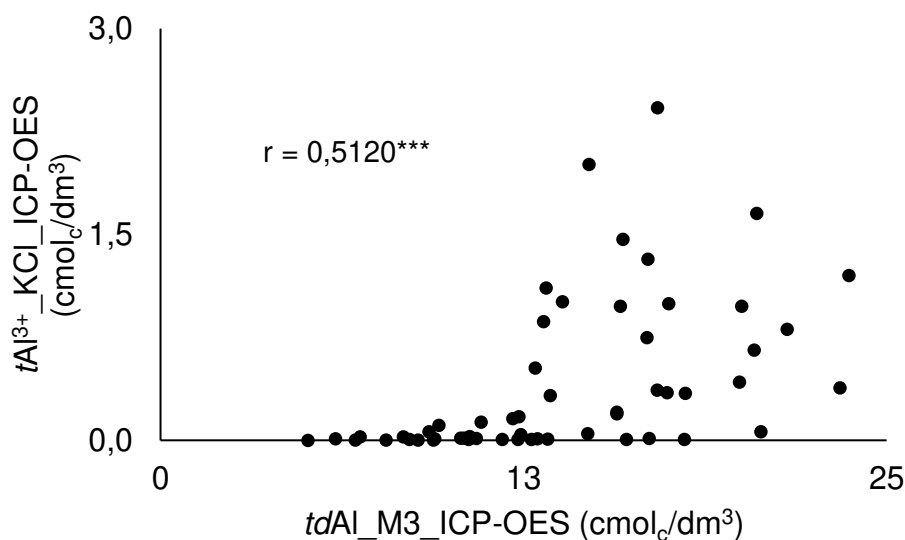
**Figura 11** - Regressão linear entre os teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em Mehlich-1 quantificados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) como função dos teores quantificados por espectrofotometria de absorção molecular (EAM), fotometria de chama (FCM) e espectrofotometria de absorção atômica (EAA). <sup>ns</sup>, <sup>\*</sup>, <sup>\*\*</sup> não significativo e significativo a 5 e 1 % respectivamente pelo teste *t* de Student; *td* – teor disponível.



**Figura 12** - Regressão linear entre os teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em Mehlich-3 quantificados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) como função dos teores quantificados por espectrofotometria de absorção molecular (EAM), fotometria de chama (FCM) e espectrofotometria de absorção atômica (EAA). <sup>ns</sup>, \*, \*\* não significativo e significativo a 5 e 1 % respectivamente pelo teste *t* de Student; *td* – teor disponível.



**Figura 13** - Regressão linear entre os teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em KCl 1 mol/L quantificados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) como função dos teores quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e titulação ácido-base (TAB). <sup>ns</sup>, \*\* não significativo e significativo a 1 % respectivamente pelo teste *t* de Student; *t* – teor trocável.



**Figura 14** - Correlação linear simples entre o teor trocável de  $\text{Al}^{3+}$  em KCl 1 mol/L ( $t\text{Al}^{3+}$ ) por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES) e o teor disponível de Al ( $td\text{Al}$ ) em Mehlich-3 por ICP-OES. \*\*\* significativo 0,1 % pelo teste *t* de Student.

A partir dos resultados do teste de identidade de métodos, as diferenças absolutas em módulo dos teores de cada nutriente nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L foram correlacionadas com características obtidas da caracterização química dos solos (**Tabelas 42 e 43**).

As melhores correlações foram obtidas entre os cátions Ca e Mg e os valores de SB e t.

O pH do solo foi em geral a propriedade que melhor se correlacionou com a diferença encontrada entre as dosagens por ICP-OES e as demais técnicas de dosagem para a maioria dos analitos quantificados nos extratos de Mehlich-1, Mehlich-3 e KCl 1 mol/L. O valor de pH tem sido indicado como uma propriedade do solo que influencia os teores de Fe, Mn, Cu e Zn por extratores como Mehlich-3, DTPA (CANCELA; ABREU; PAZ-GONZÁLEZ, 2002), e utilizado em equações de conversão entre os teores obtidos pelos dois extratores de forma a aumentar a capacidade preditiva do modelo ajustado, como foi observado por Iatrou *et al.* (2015) para Fe e Mn em solos com diferentes quantidade de carbonato de cálcio. Com relação à etapa de dosagem, Milagres (2003) também encontrou correlação entre o pH do solo e as diferenças entre os teores na maioria dos nutrientes quantificados por ICP-OES e pelas demais técnicas de dosagem utilizadas na caracterização química do solo em análises de rotina.

Os resultados obtidos neste trabalho para o teste de identidade de métodos demonstraram que a adoção da técnica de ICP-OES por laboratórios de análise de solo deve ser feita com ressalvas, e considerar que os resultados obtidos por ICP-OES em comparação às demais técnicas amplamente utilizadas nas análises químicas apesar de próximos, não são idênticos. Neste trabalho, nos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3 para P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu, e em KCl 1 mol/L para  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , foram obtidos modelos lineares com alta capacidade preditiva entre as técnicas de rotina e o ICP-OES (**Figuras 11, 12 e 13**). No entanto, a introdução de características e propriedades relacionadas à dinâmica de cada nutriente no solo, como pH, SB e t podem ajudar a aumentar a capacidade preditiva e a robustez desses modelos diante da grande variabilidade de solos que chegam a um laboratório de análise química de solo, e adaptações quanto às tabelas de interpretação devem ser feitas para evitar que erros sistemáticos existentes entre as diferentes técnicas de dosagem sejam repassados para a etapa de interpretação e recomendação de adubação.

**Tabela 42** - Coeficientes de correlação linear simples entre a diferença dos teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu quantificados por ICP-OES e por EAM para P, FCM para K e EAA para Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu, nos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3

		Mehlich-1						
	$\Delta tdP$	$\Delta tdK$	$\Delta tdCa$	$\Delta tdMg$	$\Delta tdFe$	$\Delta tdMn$	$\Delta tdZn$	$\Delta tdCu$
pH	0,3657**	0,4449***	0,6937***	0,4801***	- 0,3463**	0,1172 <sup>ns</sup>	0,2990*	0,2714*
HAI	- 0,0679 <sup>ns</sup>	- 0,0832 <sup>ns</sup>	- 0,3024*	0,0056 <sup>ns</sup>	0,4004**	0,1872 <sup>ns</sup>	- 0,0690 <sup>ns</sup>	- 0,0128 <sup>ns</sup>
SB	0,3390*	0,4059**	0,8028***	0,7788***	- 0,2864*	0,3101*	0,3561**	0,2853*
t	0,3291*	0,3966**	0,8079***	0,7707***	- 0,2582 <sup>ns</sup>	0,3059*	0,3429**	0,2793*
MO	0,1006 <sup>ns</sup>	0,2437 <sup>ns</sup>	0,1763 <sup>ns</sup>	0,3919**	0,1334 <sup>ns</sup>	0,3237*	0,0782 <sup>ns</sup>	0,0866 <sup>ns</sup>
P-rem	0,2387 <sup>ns</sup>	0,2520 <sup>ns</sup>	0,1141 <sup>ns</sup>	0,2454 <sup>ns</sup>	- 0,3108*	- 0,0858 <sup>ns</sup>	0,2122 <sup>ns</sup>	0,0473 <sup>ns</sup>
		Mehlich-3						
	$\Delta tdP$	$\Delta tdK$	$\Delta tdCa$	$\Delta tdMg$	$\Delta tdFe$	$\Delta tdMn$	$\Delta tdZn$	$\Delta tdCu$
pH	0,3529**	0,4236**	0,6788***	0,6357***	- 0,1511 <sup>ns</sup>	0,0708 <sup>ns</sup>	0,1793 <sup>ns</sup>	0,3578**
HAI	- 0,1830 <sup>ns</sup>	0,0328 <sup>ns</sup>	- 0,2598 <sup>ns</sup>	- 0,2854*	0,2646*	0,0927 <sup>ns</sup>	0,0187 <sup>ns</sup>	- 0,1078 <sup>ns</sup>
SB	0,3182*	0,6479***	0,7639***	0,7930***	0,1104 <sup>ns</sup>	0,2405 <sup>ns</sup>	0,2110 <sup>ns</sup>	0,4566***
t	0,3062*	0,6471***	0,7572***	0,8009***	0,1187 <sup>ns</sup>	0,2296 <sup>ns</sup>	0,1868 <sup>ns</sup>	0,4410***
MO	- 0,0146 <sup>ns</sup>	0,4587***	0,2215 <sup>ns</sup>	0,1285 <sup>ns</sup>	0,2389 <sup>ns</sup>	0,2055 <sup>ns</sup>	0,2083 <sup>ns</sup>	0,1539 <sup>ns</sup>
P-rem	0,0358 <sup>ns</sup>	0,1436 <sup>ns</sup>	0,2136 <sup>ns</sup>	0,1647 <sup>ns</sup>	- 0,0075 <sup>ns</sup>	0,1053 <sup>ns</sup>	0,2401 <sup>ns</sup>	0,1593 <sup>ns</sup>

HAI – Acidez Potencial em  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$ ; SB – Soma de Bases  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$ ; t – CTC efetiva  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$ ; MO – Matéria Orgânica do Solo em  $\text{g}/\text{kg}$ ; P-rem – fósforo remanescente em  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . ns, \*, \*\*, \*\*\* não significativo e significativo a 5, 1 e 0,1 % respectivamente, pelo teste *t* de Student. EAM – Espectrofotometria de absorção molecular; FCM – Fotometria de chama; EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido; P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ; Ca e Mg em  $\text{cmol}_e/\text{dm}^3$ ; *td* – teor disponível.

**Tabela 43** - Coeficientes de correlação linear simples entre a diferença dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  quantificados por ICP-OES e de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  por EAA e  $\text{M}^{\text{X}+}$  por TAB em extrato de KCl 1 mol/L

	KCl 1 mol/L		
	$\Delta t\text{Ca}^{2+}$	$\Delta t\text{Mg}^{2+}$	$\Delta (t\text{M}^{\text{X}+} \text{ e } t\text{Al}^{3+})$
pH	0,6242***	0,3507***	- 0,4495***
HAI	- 0,1912*	- 0,0350 <sup>ns</sup>	0,2046*
SB	0,7582***	0,5920***	- 0,2947**
t	0,7568***	0,5900***	- 0,2968**
MO	0,2881**	0,2067*	- 0,0808 <sup>ns</sup>
P-rem	0,1551 <sup>ns</sup>	0,1919*	0,0819 <sup>ns</sup>

HAI – Acidez Potencial em  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ; SB – Soma de Bases em  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ; t – CTC efetiva em  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ; MO – Matéria Orgânica do Solo em g/kg; P-rem – fósforo remanescente em  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . ns, \*, \*\*, \*\*\* não significativo e significativo a 5, 1 e 0,1 % respectivamente, pelo teste *t* de Student. EAA – Espectrofotometria de absorção atômica; TAB – Titulação ácido-base; ICP-OES – Espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{M}^{\text{X}+}$  em  $\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ; *t* – teor trocável.

## 5 CONCLUSÃO

O método de dosagem multielementar por ICP-OES é adequado à quantificação de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em extrato de Mehlich-1; P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em extrato de Mehlich-3;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em extrato de KCl 1 mol/L, desde que o efeito de matriz em cada extrator seja considerado no preparo das curvas de calibração.

Há a necessidade de padronização quanto ao volume de solo e extrator bem como quanto ao tempo de contato entre a amostra de solo e a solução extratora para evitar a propagação de erros de interpretação dos teores dos nutrientes para a recomendação de corretivos e fertilizantes.

A dosagem por ICP-OES difere das demais técnicas de EAM, FCM, EAA e TAB, exigindo a adaptação das tabelas de interpretação da disponibilidade de macronutrientes e micronutrientes para a escala de teores expressa por ICP-OES.

O pH é a propriedade do solo com melhor correlação com as diferenças entre ICP-OES e EAM, FCM, EAA e TAB.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B. V.; BATAGLIA, O. C.; ANDRADE, J. C. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-AES determination. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 25, n. 19/20, p. 3321-3333, 1994.

ALVAREZ V., V. H. Correlação e calibração de métodos de análise de solos. *In*: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (ed.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. p. 615-645.

ALVAREZ V., V. H.; FONSECA, C. A.; CANTARUTTI, R. B. **Dosagem colorimétrica de fósforo pelo complexo fosfo-molibdico reduzido em extratos com Mehlich-3**. Viçosa, MG; 2018 (não publicado).

ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. *In*: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (ed.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª Aproximação**. Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais – CFSEMG, 1999. p. 25-32.

ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E.; OLIVEIRA, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 27-32, jan./mar. 2000.

ASHER, L. E. An automated method for the determination of orthophosphate in the presence of labile polyphosphates. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 173-175, Jan./Feb. 1980.

ASPIAZÚ, I. **Extração de ferro e manganês por Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA em solos de Minas Gerais e da Bahia**. 2004. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004. Disponível em: <http://www.locus.ufv.br/handle/123456789/10851>. Acesso em: 02 ago. 2018.

BEEGLE, D. Assessing soil phosphorus for crop production by soil testing. *In*: SIMS, J. T.; SHARPLEY, A. N. (ed.). **Phosphorus: agriculture and the environment**. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, 2005. p.123-144.

BONFIM, E. M. S.; FREIRE, F. J.; SANTOS, M. V. F.; SILVA, T. J. A.; FREIRE, M. B. G. S. Níveis críticos de fósforo para *Brachiaria brizantha* e suas relações com características físicas e químicas em solos de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 2, p. 281-288, abr. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-06832004000200006>. Acesso em: 12 nov. 2018.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Multielement extraction from Southern Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 43, n. 12, p. 1615-1624, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00103624.2012.681733>. Acesso em: 20 nov. 2018.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Simultaneous multielement extraction with the Mehlich-1 solution for southern Brazilian soils determined by ICP-OES and the effects on the nutrients recommendations to crops. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 34, n. 1, p. 125-132, Feb. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-06832010000100013>. Acesso em: 10 set. 2018.

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, MG, v. 32, n. spe, p. 2751-2756, dez. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000700019>. Acesso em 03 set. 2018.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C.; SCHLINDWEIN, J. A. Avaliação da disponibilidade de fósforo no solo para o milho pelos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3. **Scientia Agraria**, Curitiba, PR, v. 10, n. 4, p. 305-312, jul./ago. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.5380/rsa.v10i4.14728>. Acesso em: 05 out. 2018.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, [Viçosa, MG], v. 21, n. 113, p. 73-85, 1974.

BRASIL, E. C.; MURAOKA, T. Extratores de fósforo em solos da Amazônia tratados com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 21, n. 4, p. 599-606, dez. 1997. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06831997000400010>. Acesso em: 05 out. 2018.

BRUCE, P.; MINKKINEN, P.; RIEKKOLA, M. L. Practical method validation: validation sufficient for an analysis method. **Microchimica Acta**, [Austria], v. 128, n. 1/2, p. 93-106, Mar. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf01242196>. Acesso em: 03 out. 2018.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas, SP: Instituto Agrônomo de Campinas, 2009. 77 p. (Boletim técnico 106). Disponível em: [http://www.iac.sp.gov.br/produtoseservicos/analisedosolo/docs/Boletim\\_Tecnico\\_106\\_rev\\_atual\\_2009.pdf](http://www.iac.sp.gov.br/produtoseservicos/analisedosolo/docs/Boletim_Tecnico_106_rev_atual_2009.pdf). Acesso em: 16 jan. 2019.

CANCELA, R. C.; ABREU, C. A. & PAZ-GONZÁLEZ, A. DTPA and Mehlich-3 micronutrient extractability in natural soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 33, n. 15/18, p. 2879-2893, Nov. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/CSS-120014488>.

CANTARELLA, H.; WIETHÖLTER, S.; BERNARDI, A. C. C.; VITTI, G. C.; CANTARUTTI, R. B.; MUNIZ, A. S.; OLIVEIRA, M. H. Programas de avaliação de qualidade das análises de solo e de planta no Brasil. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 20-24, jan./mar. 2001.

CANTARUTTI, R. B.; BARROS, N. F.; MARTINEZ, H. E. P.; NOVAIS, R. F. Avaliação da fertilidade do solo e recomendação de fertilizantes. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007, p.769-850.

CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; GARCÍA-CAMPAÑA, A. M.; ALMANSA-LÓPEZ, E.; EGEA-GONZÁLEZ, F. J.; CANO, M. L. C.; FRENICH, A. G.; MARTÍNEZ-VIDAL, J. L. Correction function on biased results due to matrix effects: Application to the routine analysis of pesticide residues. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 478, n. 2, p. 281-301, Feb. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01508-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01508-8). Acesso em 12 fev. 2020.

CRUZ, C. D.; FERREIRA, F. M.; PESSONI, L. A. **Biometria aplicada ao estudo da diversidade genética**. Visconde do Rio Branco, MG: Suprema, 2011. 620 p.

DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo (metodologia)**. 2. ed. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26 p. (Boletim de extensão nº 29).

DICK, W. A.; TABATABAI, M. A. Determination of orthophosphate in aqueous solutions containing labile organic and inorganic phosphorus compounds. **Jornal of Environmental Quality**, [s. l.], v. 6, n. 1, p.82-85, Jan./Mar. 1977.

FARIAS, D. R.; OLIVEIRA, F. H. T.; SANTOS, D.; ARRUDA, J. A.; HOFFMANN, R. B.; NOVAIS, R. F. Fósforo em solos representativos do estado da paraíba: II – disponibilidade de fósforo para plantas de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 33, n. 3, p 633-646, jun. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832009000300016>. Acesso em: 06 out. 2018.

FERREIRA, M. M. Caracterização física do solo. In: JONG van LIER, Q. de (ed.). **Física do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2010. p. 1-27.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2015. 493 p.

GONÇALVES, J. L. M.; FIRME, D. J.; NOVAIS, R. F.; RIBEIRO, A. C. Cinética de adsorção de fósforo em solos de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 9, p. 107-111, 1985.

HE, Z. L.; BALIGAR, V. C.; MARTENS, D. C.; RITCHEY, K. D. Determination of soluble phosphorus in the presence of organic ligands or fluoride. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 62, n. 6, p. 1538-1541, Nov./Dec. 1998.

IATROU, M.; PAPADOPOULOS, A.; PAPADOPOULOS, F.; DICHALA, O.; PSOMA, P.; BOUNTLA, A. Determination of soil-available micronutrients using the DTPA and Mehlich 3 methods for Greek soils having amounts of calcium carbonate.

**Communications in soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 46, n 15, p. 1905-1912, Aug. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00103624.2015.1068322>.

INGLE Jr, J. D. Sensitivity and limit of detection in quantitative spectrometric methods. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 51, n. 2, p.100-105, Feb. 1974.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **DOQ-CGCRE-008. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Revisão 01. Rio de Janeiro, RJ: INMETRO, mar. 2003. 35 p. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_01.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_01.pdf). Acesso em: 12 ago. 2018.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Vocabulário internacional de metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. 1. ed Luso-Brasileira. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012. 94 p. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim\\_2012.pdf](http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf). Acesso em: 27 out. 2018.

JONES Jr, J. B. Universal soil extractants: their composition and use. **Communications in soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 21, n. 13/16, p. 1091–1101, Aug. 1990.

KAMPRATH, E. J.; WATSON, M. E. Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus status of soils. *In*: KHASAWNEH, F. E.; SAMPLE, B. C.; KAMPRATH, E. J. (ed.). **The role of phosphorus in agriculture**. Madison: American Society of Agronomy, 1980. p. 433–469.

KOŚCIELNIAK, P.; WIECZOREK, M. Univariate analytical calibration methods and procedures: A review. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 944, p. 14-28, Sept. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.09.024>. Acesso em: 19 set. 2018.

LEITE, H.G.; OLIVEIRA, F. H. T. Statistical procedure to test identity between analytical methods. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 33, n. 7/8, p. 1105-1118, May 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/CSS-120003875>. Acesso em: 14 ago. 2018.

LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V. H. Apresentação dos resultados das análises de solo. *In*: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª Aproximação**. Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais – CFSEMG, 1999. p. 21–24.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. *In*: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.1-64.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 15, n. 12, p. 1409-1416, Dec. 1984.

MEHLICH, A. New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 477-492, Jan. 1978.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH<sub>4</sub> by North Carolina Soil Testing Laboratories**. Raleigh; 1953 (não publicado).

MIELKI, G. F.; NOVAIS, R. F.; KER, J. C.; VERGÜTZ, L.; CASTRO, G. F. Iron availability in tropical soils and iron uptake by plants. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 40, p. 1-14, 24 Oct. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/18069657rbcS20150174>. Acesso em: 29 nov. 2018.

MILAGRES, J. J. M. **Dosagem em análises químicas de fertilidade do solo por métodos de rotina e por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido**. 2003. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2003.

MILLER, A. P.; ARAI, Y. Comparative evaluation of phosphate spectrophotometric methods in soil test phosphorus extracting solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 80, n. 6, p. 1543-1550, Nov./Dec. 2016. Disponível em: <https://doi-org.ez35.periodicos.capes.gov.br/10.2136/sssaj2016.08.0256n>.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural Waters. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 27, p. 31-36, 1962. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5). Acesso em: 28 mar. 2019.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. *In*: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (ed.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007, p.471-550.

PARDUE, H. L. Counterpoint The inseparable triad: analytical sensitivity, measurement uncertainty, and quantitative resolution. **Clinical Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 10, p. 1831-1837, Oct. 1997.

PIMENTEL, M. F.; BARROS NETO, B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 268-277, 1996. Disponível em: [http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol19No3\\_268\\_v19\\_n3\\_09.pdf](http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol19No3_268_v19_n3_09.pdf). Acesso em: 11 fev. 2020.

PITTMAN, J. J.; ZHANG, H.; SCHRODER, J. L.; PAYTON, M. E. Differences of phosphorus in Mehlich 3 extractants determined by colorimetric and spectroscopic methods. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 36, n. 11/12, p. 1641-1659, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/CSS-200059112>. Acesso em: 08 fev. 2019.

PROGRAMA INTERLABORATORIAL DE CONTROLE DE QUALIDADE DE ANÁLISE DE SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS – PROFERT MG. **Manual do laboratorista**. [Viçosa, MG]: PROFERT MG, 2005. 33p. Disponível em: <http://www.profertmg.com.br/secao.htm?idSecao=47>. Acesso em: 29 ago. 2018.

RAIJ, B.V. New diagnostic techniques, universal soil extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 25, n. 7/8, p. 799-816, Apr. 1994.

REIS, C.; FABRIS, J. D.; NOVAIS, R. F.; BAHIA FILHO, A. F. C.; SANTANA, D. P.; CURI, N.; COEY, J. M. D. Cinética de sorção de fósforo em alguns solos de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, SP, v. 19, p. 337-344, 1995. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/471663/cinetica-de-sorcao-de-fosforo-em-alguns-solos-de-minas-gerais>. Acesso em: 21 fev. 2020.

REIS, J. V. **Potencial do extrator Mehlich-3 na avaliação da disponibilidade de fósforo de diferentes solos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2016.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 27, n. 5, p. 771-780, out. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>. Acesso em: 23 set. 2018.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª Aproximação**. Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais – CFSEMG, 1999. 360 p.

RODRIGUES, F. A. V.; BARROS, N. F.; NEVES, J. C. L.; ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F. Disponibilidade de zinco para mudas de eucalipto em solos de Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 36, n. 4, p. 1249-1257, ago. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832012000400019>. Acesso em: 12 nov. 2018.

RUIZ, H.A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 29, n. 2, p. 297-300, abr. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832005000200015>. Acesso em: 02 ago. 2018.

SANTOS, L. S.; DA SILVA, L. S.; CARGNELUTTI FILHO, A.; GRIEBELER G. Quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 em razão de diferentes velocidades de agitação, tempos de contato e temperaturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 39, n. 1, p. 109-119, fev. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/01000683rbcS20150037>. Acesso em: 05 out. 2018.

SANTOS, L. S.; DA SILVA, L. S.; CARGNELUTTI FILHO, A.; GRIEBELER, G. 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, MG, v. 38, n. 5, p. 1478-1486, out. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832014000500013>. Acesso em: 05 out. 2018.

SIMS, J. T. Environmental soil testing for phosphorus. **Journal of Production Agriculture**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 501-507, Oct./Dec. 1993.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Tradução de Ignez Caracelli, Paulo Celso Isolani, Regina Helena de Almeida Santos e Regina Helena Porto Francisco. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução de Marco Grassi. Revisão de Celio Pasquini. Tradução da 8. ed Norte-Americana. São Paulo, SP: CENGAGE Learning, 2006. 999 p.

SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; CAMPOS, D. V. B.; MONTEIRO, M. I. C.; SANTELLI, R. E.; BERNARDI, A. C. C. Comparação de métodos convencional e alternativo para determinar Cu, Fe, Mn e Zn em extratos de solos obtidos com solução de Mehlich-1. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 37, n. 3, p. 707-714, jun. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832013000300017>. Acesso em: 07 out. 2018.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. NÚCLEO ESTADUAL PARANÁ. **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**. Curitiba, PR: SBCS/NEPAR, 2017. 482 p.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; ANGHINONI, I.; BISSANI, C. A.; CAMARGO, F. A. O.; WIETHÖLTER, S. (ed.). **Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Porto Alegre, RS: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul, 2004. 400 p.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (ed.). **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2017. 573 p. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1085209/manual-de-metodos-de-analise-de-solo>. Acesso em: 17 dez. 2018.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, RJ: Ministério da Agricultura, 1969. 24 p. (Boletim técnico nº 7).

## APÊNDICE A

**Tabela A1** - Características químicas dos 28 solos, utilizadas para o agrupamento de Tocher, após serem estudentizadas

Número	Solo	j												(Continua)	
		pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HAI	SB	MO	P-rem	Cu	Mn	Fe	Zn	
1	CX_BR	-0,475	-0,495	-0,445	-0,528	-0,513	-0,325	-0,558	-0,769	0,427	-0,829	-0,731	-0,154	-0,529	
2	NV_MF	-0,897	-0,491	0,710	-0,538	-0,464	0,087	-0,527	-0,451	-0,589	-0,349	-0,527	-0,469	-0,811	
3	PVA_MF	0,826	-0,521	-0,445	0,023	0,144	-0,675	0,038	-0,578	0,081	-0,649	0,194	-0,564	0,166	
4	NV_AL	0,442	-0,460	-0,529	-0,299	0,144	-0,960	-0,235	-0,832	1,726	-0,458	-0,480	0,223	-0,153	
5	LA_AL	1,383	1,914	3,556	0,064	0,340	-0,802	0,215	-0,451	0,731	0,244	0,621	-0,162	1,404	
6	CX_AL	-0,959	-0,534	-0,557	-0,581	-0,562	0,183	-0,614	-0,202	-0,463	-0,785	-0,751	2,028	-0,641	
7	PV_CT	0,095	-0,534	0,527	-0,196	-0,170	-0,516	-0,186	-0,265	1,212	0,773	0,369	-1,102	0,872	
8	MTv_MU	1,198	1,589	-0,374	1,750	4,078	-0,484	2,283	-0,168	0,594	0,620	-0,111	-0,198	0,082	
9	MTr_CI	3,081	-0,174	0,795	3,955	0,885	-1,437	3,515	0,619	0,374	-0,687	-0,314	-1,006	-0,600	
10	MTo_CI	-0,550	-0,304	0,471	-0,390	-0,338	-0,135	-0,384	-0,578	0,511	2,205	1,497	-0,823	1,801	
11	PVA_PN	-0,066	-0,547	-0,543	-0,358	-0,324	-0,294	-0,380	-0,705	0,668	0,604	0,801	-0,260	-0,173	
12	LVA_TX	-1,442	-0,538	-0,515	-0,582	-0,548	2,437	-0,613	1,312	-1,490	-0,785	-0,781	3,177	-0,865	
13	LVA1_VI	0,776	2,793	0,260	0,018	-0,101	-0,230	0,002	-0,012	0,259	1,644	0,462	0,409	0,980	
14	LVA2_VI	-1,132	-0,088	-0,191	-0,128	-0,115	0,976	-0,136	0,428	0,029	-0,028	0,744	0,151	0,356	
15	PVA_CO	-0,798	-0,512	-0,501	-0,513	-0,387	0,595	-0,521	0,365	-0,987	0,397	-0,441	-0,038	-0,777	
16	CX_CO	-1,677	-0,534	-0,670	-0,592	-0,569	0,976	-0,629	0,179	-0,841	-0,578	-0,762	0,378	-0,909	
17	CX_SG	-0,562	-0,551	-0,290	-0,537	-0,324	-0,008	-0,523	-0,075	-0,600	0,217	0,142	-0,234	-0,804	
18	LV_SL	1,061	-0,499	0,091	0,865	-0,142	-0,706	0,698	1,087	0,207	-0,436	-0,060	-0,593	-0,638	
19	CX_CUR	-0,339	-0,573	-0,698	-0,471	-0,576	-0,579	-0,530	-0,759	0,175	-0,496	-0,430	0,696	-0,824	
20	RL_PM	0,380	2,295	2,598	1,875	2,408	1,453	2,126	2,616	0,249	0,533	4,012	-0,603	3,199	

**Tabela A1** - Características químicas dos 28 solos, utilizadas para o agrupamento de Tocher, após serem estudentizadas<sup>1</sup>

Número	Solo	j												
		pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HAI	SB	MO	P-rem	Cu	Mn	Fe	Zn
21	LVdf_PM	-0,091	-0,265	-0,698	-0,538	-0,541	0,151	-0,579	-0,632	-1,689	3,251	0,713	-0,236	-0,773
22	LA_RP	0,033	-0,348	-0,346	-0,162	-0,198	0,278	-0,184	1,024	-1,239	-0,181	-0,652	-0,409	0,346
23	LVpf_NL	0,975	-0,525	-0,825	-0,198	-0,513	-0,960	-0,291	-0,822	-1,532	-0,769	-0,039	-0,293	0,787
24	LVA_AT	-0,426	-0,538	-0,529	-0,341	-0,198	2,945	-0,340	2,870	-1,312	-0,780	-0,634	-0,242	-0,074
25	LA_ES	0,380	-0,157	0,682	-0,117	0,018	-0,865	-0,077	-0,832	2,553	-0,578	-0,736	-0,613	0,913
26	LVA_TM	-0,686	-0,547	-0,712	-0,581	-0,569	-0,421	-0,620	-0,896	-0,139	-0,698	-0,758	-0,802	-0,838
27	LA_BH	-0,203	-0,504	-0,318	-0,388	-0,387	-0,579	-0,412	-0,769	0,657	-0,812	-0,785	2,395	-0,753
28	LV_JP	-0,327	1,650	-0,501	-0,511	-0,478	-0,103	-0,538	-0,705	0,427	-0,589	-0,563	-0,657	-0,746
Média		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Desvio Padrão		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

$$z_{ij} = \frac{(y_{ij} - \bar{y}_j)}{\sigma_j}$$

**Tabela A2 - Matriz de distâncias entre as 28 amostras de solo, utilizadas no agrupamento de Tocher**

		Solo																												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
Solo	1	0,000																												
	2	0,501	0,000																											
	3	0,595	0,781	0,000																										
	4	0,556	0,935	0,582	0,000																									
	5	1,619	1,515	1,399	1,494	0,000																								
	6	0,702	0,795	1,036	0,995	1,854	0,000																							
	7	0,840	0,889	0,675	0,743	1,214	1,296	0,000																						
	8	1,855	1,910	1,529	1,624	1,739	2,037	1,677	0,000																					
	9	2,094	2,133	1,709	1,911	1,948	2,344	1,927	1,495	0,000																				
	10	1,273	1,213	1,124	1,253	1,384	1,537	0,655	1,907	2,312	0,000																			
	11	0,612	0,747	0,554	0,626	1,492	0,981	0,542	1,717	2,035	0,816	0,000																		
	12	1,462	1,382	1,714	1,758	2,326	0,879	1,912	2,426	2,756	2,026	1,640	0,000																	
	13	1,370	1,371	1,210	1,287	1,091	1,495	1,103	1,530	2,068	1,100	1,126	1,922	0,000																
	14	0,791	0,728	0,840	1,000	1,531	0,859	0,830	1,741	2,140	0,964	0,667	1,234	1,151	0,000															
	15	0,675	0,505	0,869	1,051	1,754	0,713	1,009	1,885	2,200	1,210	0,747	1,139	1,320	0,610	0,000														
	16	0,691	0,597	1,066	1,154	1,950	0,574	1,246	2,074	2,395	1,469	0,971	0,953	1,560	0,703	0,421	0,000													
	17	0,529	0,403	0,666	0,868	1,609	0,750	0,825	1,815	2,106	1,078	0,514	1,332	1,254	0,585	0,307	0,581	0,000												
	18	0,909	0,948	0,627	0,886	1,441	1,205	0,881	1,500	1,367	1,363	0,882	1,717	1,295	0,977	0,963	1,191	0,850	0,000											
	19	0,308	0,610	0,653	0,589	1,681	0,535	0,950	1,863	2,109	1,304	0,594	1,353	1,349	0,820	0,658	0,700	0,510	0,934	0,000										
	20	2,666	2,534	2,324	2,569	1,819	2,749	2,162	1,987	2,360	2,057	2,368	2,835	1,954	2,074	2,522	2,698	2,464	2,208	2,707	0,000									
	21	1,352	1,193	1,313	1,512	1,909	1,417	1,263	2,040	2,431	1,084	1,014	1,779	1,311	1,204	0,954	1,297	0,943	1,452	1,253	2,626	0,000								
	22	0,798	0,699	0,738	1,070	1,590	0,918	0,953	1,744	1,956	1,225	0,884	1,308	1,243	0,690	0,510	0,750	0,589	0,764	0,847	2,297	1,191	0,000							
	23	0,828	0,926	0,556	0,995	1,605	1,068	1,037	1,836	1,948	1,288	0,879	1,701	1,345	1,057	0,943	1,125	0,819	0,963	0,820	2,535	1,297	0,745	0,000						
	24	1,451	1,313	1,513	1,741	2,163	1,354	1,633	2,212	2,430	1,821	1,552	1,121	1,816	1,087	1,041	1,051	1,246	1,382	1,509	2,404	1,736	0,938	1,574	0,000					
	25	0,876	1,122	0,845	0,571	1,247	1,368	0,669	1,698	1,908	1,227	0,923	2,060	1,326	1,171	1,352	1,449	1,184	1,060	1,032	2,414	1,791	1,269	1,254	1,896	0,000				
	26	0,278	0,483	0,671	0,758	1,750	0,837	0,933	1,924	2,153	1,322	0,687	1,552	1,466	0,881	0,640	0,679	0,503	0,980	0,454	2,762	1,280	0,804	0,817	1,472	1,062	0,000			
	27	0,724	0,967	0,988	0,753	1,731	0,484	1,247	1,930	2,194	1,575	0,963	1,251	1,467	1,065	1,011	0,966	0,936	1,173	0,524	2,790	1,569	1,152	1,137	1,690	1,156	0,937	0,000		
	28	0,624	0,765	0,829	0,839	1,484	1,023	0,994	1,736	2,123	1,343	0,824	1,642	1,056	0,907	0,873	0,934	0,772	1,051	0,741	2,525	1,383	0,953	1,040	1,537	1,026	0,654	1,053	0,000	

**Tabela A3** - Análise de variância dos teores de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em extrato de Mehlich-1 quantificados por espectrofotometria de absorção molecular (EAM), fotometria de chama (FCM) e espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

Fonte de Variação	GL	QM							
		P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
Solo Controle	3	14729,39*	113469,01*	1339,39*	57,94*	13814,75*	114174,32*	183,27*	8,71*
(Tempo de Contato)	(1)	23,58*	2364,35*	44,71*	4,35*	59601,57*	161880,18*	99,22*	9,09*
(Solo Controle x Tempo de Contato)	(3)	39,5*	892*	19,43*	1,94*	5579*	27044*	16,27*	0,76*
Tempo de Contato d/Solo Controle 1	1	2,58 <sup>ns</sup>	44,78 <sup>ns</sup>	0,0023 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	48705,49*	6696,75*	5,38*	1,45*
Tempo de Contato d/ Solo Controle 2	1	11,39*	55,61 <sup>ns</sup>	0,82 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	18841,50*	38103,10*	10,08*	1,52*
Tempo de Contato d/Solo Controle 3	1	27,94*	203,85*	95,06*	9,48*	2794,72*	8476,32*	11,83*	0,66*
Tempo de Contato d/Solo Controle 4	1	100,27*	4736,53*	7,12*	0,65*	5997,89*	189735,12*	120,75*	7,73*
Resíduo	16	2,15	30,49	0,55	0,08	13,03	99,79	0,07	0,05
CV (%)		3,53	3,95	5,28	9,06	3,38	5,37	3,79	7,2

<sup>ns,\*</sup> Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A4** - Análise de variância dos teores de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em extrato de Mehlich-1 quantificados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES)

Fonte de Variação	GL	QM							
		P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
Solo Controle	3	19973,53*	15703230*	1410,34*	56,82*	13474,63*	120331,16*	123,401*	7,34*
(Tempo de Contato)	(1)	277,77*	1966,58*	40,94*	3,05*	34623,21*	191144,09*	35,156*	3,96*
(Solo Controle x Tempo de Contato)	(3)	350,7*	107 <sup>ns</sup>	25,78*	2,03*	5603*	24843*	5,105*	0,37*
Tempo de Contato d/Solo Controle 1	1	0,67 <sup>ns</sup>	247,23*	0,001 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	37261,54*	10320,30*	1,54*	1,14*
Tempo de Contato d/ Solo Controle 2	1	9,32 <sup>ns</sup>	310,61*	0,07 <sup>ns</sup>	0,002 <sup>ns</sup>	11034,21*	52263,87*	5,32*	0,68*
Tempo de Contato d/Solo Controle 3	1	24,01 <sup>ns</sup>	315,15*	115,06*	9,02*	529,89*	11289,06*	4,10*	0,09*
Tempo de Contato d/Solo Controle 4	1	1295,81*	1413,18*	3,14*	0,10 <sup>ns</sup>	2606,21*	191799,09*	39,51*	3,13*
Resíduo	16	6,96	46,08	0,34	0,029	26	28,72	0,141	0,008
CV (%)		5,30	3,94	4,09	5,55	6,00	2,79	5,93	3,41

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A5** - Análise de variância dos teores de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em extrato de Mehlich-3 quantificados por espectrofotometria de absorção molecular (EAM), fotometria de chama (FCM) e espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

Fonte de Variação	GL	QM							
		P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu
Solo Controle	3	7453,90*	162467,66*	1219,43*	87,03*	13531,48*	104557,93*	66,43*	26,06*
(Tempo de Contato)	(1)	477,17*	365,84 <sup>ns</sup>	12,52*	0,12 <sup>ns</sup>	51459,014*	34076,19*	5,48*	5,55*
(Solo Controle x Tempo de Contato)	(3)	212,2*	448 <sup>ns</sup>	4,80*	0,03 <sup>ns</sup>	851*	4050*	0,081 <sup>ns</sup>	0,42*
Tempo de Contato d/Solo Controle 1	1	16,72*	8,36 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	0,001 <sup>ns</sup>	6714,26*	1538,76*	1,09*	0,18*
Tempo de Contato d/ Solo Controle 2	1	25,69*	3,44 <sup>ns</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	0,0009 <sup>ns</sup>	11482,25*	5224,58*	2,32*	0,89*
Tempo de Contato d/Solo Controle 3	1	3,43*	3,39 <sup>ns</sup>	24,88*	0,06 <sup>ns</sup>	23234,44*	5312,56*	0,74*	1,94*
Tempo de Contato d/Solo Controle 4	1	1067,99*	1694,06*	1,55 <sup>ns</sup>	0,14 <sup>ns</sup>	12581,50*	34150,74*	1,57*	3,81*
Resíduo	16	0,66	324,08	0,62	0,061	120,18	49,29	0,027	0,02
CV (%)		3,49	11,39	6,34	6,65	5,3	4,09	4,12	3,42

<sup>ns,\*</sup> Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A6** - Análise de variância dos teores de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu e Al em extrato de Mehlich-3 quantificados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES)

Fonte de Variação	GL	QM								
		P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Al
Solo Controle	3	7974,92*	157242,13*	1199,42*	51,03*	14736,42*	99624,03*	71,37*	23,31*	98,18*
(Tempo de Contato)	(1)	240,72*	166,04*	4,64*	0,01 <sup>ns</sup>	37424,56*	19501,90*	0,005 <sup>ns</sup>	5,62*	67,06*
(Solo Controle x Tempo de Contato)	(3)	96,8*	26 <sup>ns</sup>	2,52*	0,006 <sup>ns</sup>	154*	1853*	0,92*	0,70*	2,92*
Tempo de Contato d/Solo Controle 1	1	17,13*	0,36 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	0,001 <sup>ns</sup>	6215,57*	1006,18*	1,04*	0,05*	42,10*
Tempo de Contato d/ Solo Controle 2	1	7,06*	57,14 <sup>ns</sup>	0,05 <sup>ns</sup>	0,004 <sup>ns</sup>	11234,77*	4522,65*	0,08 <sup>ns</sup>	0,92*	17,23*
Tempo de Contato d/Solo Controle 3	1	3,22*	24,05 <sup>ns</sup>	11,46*	0,02*	10826,30*	2471,38*	0,03 <sup>ns</sup>	1,72*	8,74*
Tempo de Contato d/Solo Controle 4	1	503,58*	161,48*	0,68*	0,001 <sup>ns</sup>	9609,09*	17060,12*	1,62*	5,03*	7,74*
Resíduo	16	0,69	18,35	0,05	0,005	25,39	18,17	0,128	0,005	0,03
CV (%)		3,68	2,71	1,85	2,34	2,29	2,43	7,45	1,91	1,4

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A7** - Análise de variância dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{M}^{\text{X}+}$  em extrato de KCl 1 mol/L (5:50 TFSA + Extrator) quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e titulação ácido-base (TAB)

Fonte de Variação	GL	QM		
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{M}^{\text{X}+}$
Solo Controle	3	479,58*	49,03*	0,09*
(Tempo de Contato)	(1)	2,44*	0,14 <sup>ns</sup>	0,0001 <sup>ns</sup>
(Solo Controle x Tempo de Contato)	(3)	2,06*	0,04 <sup>ns</sup>	0,0004 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 1	1	0,01 <sup>ns</sup>	0,003 <sup>ns</sup>	0,0004 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/ Solo Controle 2	1	0,009 <sup>ns</sup>	0,0005 <sup>ns</sup>	0,0004 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 3	1	8,61*	0,22*	0,000 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 4	1	0,0001 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,0004 <sup>ns</sup>
Resíduo	16	0,28	0,03	0,0004
CV (%)		6,04	6,17	19,21

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A8** - Análise de variância dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{M}^{\text{X}+}$  em extrato de KCl 1 mol/L (10:100 TFSA + Extrator) quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e titulação ácido-base (TAB)

Fonte de Variação	GL	QM		
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{M}^{\text{X}+}$
Solo Controle	3	350,59*	29,81*	0,08*
(Tempo de Contato)	(1)	4,87 <sup>ns</sup>	0,25 <sup>ns</sup>	0,001 <sup>ns</sup>
(Solo Controle x Tempo de Contato)	(3)	1,08 <sup>ns</sup>	0,10 <sup>ns</sup>	0,001 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 1	1	0,05 <sup>ns</sup>	0,004 <sup>ns</sup>	0,000 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/ Solo Controle 2	1	0,06 <sup>ns</sup>	0,001 <sup>ns</sup>	0,004*
Tempo de Contato d/Solo Controle 3	1	2,83 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,000 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 4	1	5,19 <sup>ns</sup>	0,50*	0,000 <sup>ns</sup>
Resíduo	16	1,98	0,10	0,0005
CV (%)		17,82	13,61	20,67

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A9** - Análise de variância dos teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> em extrato de KCl 1 mol/L (5:50 TFSA + Extrator) quantificados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES)

Fonte de Variação	GL	QM						
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Solo Controle	3	385,94*	42,77*	1,50 <sup>ns</sup>	3260,05*	0,21*	0,0093 <sup>ns</sup>	0,026*
(Tempo de Contato)	(1)	0,00 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	5,69 <sup>ns</sup>	233,37*	1,71*	0,1*	0,003 <sup>ns</sup>
(Solo Controle x Tempo de Contato)	(3)	0,01 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	0,54 <sup>ns</sup>	30,4*	0,03 <sup>ns</sup>	0,005 <sup>ns</sup>	0,0001 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 1	1	0,01 <sup>ns</sup>	0,002 <sup>ns</sup>	4,14 <sup>ns</sup>	56,66*	0,81*	0,064*	0,001 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/ Solo Controle 2	1	0,02 <sup>ns</sup>	0,0004 <sup>ns</sup>	1,37 <sup>ns</sup>	83,37*	0,45*	0,027 <sup>ns</sup>	0,001 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 3	1	0,001 <sup>ns</sup>	0,016 <sup>ns</sup>	1,72 <sup>ns</sup>	0,096 <sup>ns</sup>	0,32*	0,015 <sup>ns</sup>	0,0003 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 4	1	0,004 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	184,55*	0,23 <sup>ns</sup>	0,008 <sup>ns</sup>	0,0002 <sup>ns</sup>
Resíduo	16	0,45	0,02	6,14	2,26	0,05	0,009	0,0008
CV (%)		8,7	5,54	29,64	4,3	7,78	8,32	27,26

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A10** - Análise de variância dos teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> em extrato de KCl 1 mol/L (10:100 TFSA + Extrator) quantificados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES)

Fonte de Variação	GL	QM						
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Solo Controle	3	345,43*	38,68*	1,25*	3211,78*	0,07*	0,0072 <sup>ns</sup>	0,021*
(Tempo de Contato)	(1)	2,29 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	512,89*	0,69*	0,010 <sup>ns</sup>	0,00009 <sup>ns</sup>
(Solo Controle x Tempo de Contato)	(3)	0,30 <sup>ns</sup>	0,081 <sup>ns</sup>	0,002 <sup>ns</sup>	71,1*	0,08*	0,0003 <sup>ns</sup>	0,00005 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 1	1	0,07 <sup>ns</sup>	0,004 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	118,30*	0,57*	0,003 <sup>ns</sup>	0,00006 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/ Solo Controle 2	1	0,17 <sup>ns</sup>	0,003 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	207,30*	0,26*	0,004 <sup>ns</sup>	0,0002 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 3	1	0,80 <sup>ns</sup>	0,05 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,0001 <sup>ns</sup>	0,006 <sup>ns</sup>	0,003 <sup>ns</sup>	0,0000 <sup>ns</sup>
Tempo de Contato d/Solo Controle 4	1	2,15 <sup>ns</sup>	0,21 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	400,51*	0,10*	0,0008 <sup>ns</sup>	0,0000 <sup>ns</sup>
Resíduo	16	0,67	0,08	0,32	6,75	0,01	0,003	0,00006
CV (%)		10,32	10,98	7,13	7,34	4,21	4,67	9,89

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A11** - Análise de variância dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{M}^{\text{X}+}$  em extrato de KCl 1 mol/L (16 h de contato solo:extrator) quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e titulação ácido-base (TAB)

Fonte de Variação	GL	QM		
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{M}^{\text{X}+}$
Solo Controle	3	454,67*	40,87*	0,08*
(Volume solo:extrator)	(1)	2,94 <sup>ns</sup>	1,55*	0,0001 <sup>ns</sup>
(Solo Controle x Volume solo:extrator)	(3)	4,48*	0,75*	0,002 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 1	1	0,00042 <sup>ns</sup>	0,009 <sup>ns</sup>	0,002 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 2	1	0,014 <sup>ns</sup>	0,009 <sup>ns</sup>	0,004*
Volume solo:extrator d/Solo Controle 3	1	16,17*	3,63*	0,00 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 4	1	0,20 <sup>ns</sup>	0,16 <sup>ns</sup>	0,00 <sup>ns</sup>
Resíduo	16	1,30	0,06	0,0006
CV (%)		13,15	9,17	23,53

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A12** - Análise de variância dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{M}^{\text{X}+}$  em extrato de KCl 1 mol/L (0 h de contato solo:extrator) quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e titulação ácido-base (TAB)

Fonte de Variação	GL	QM		
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{M}^{\text{X}+}$
Solo Controle	3	372,34*	36,82*	0,091*
(Volume solo:extrator)	(1)	5,59*	1,89*	0,0009 <sup>ns</sup>
(Solo Controle x Volume solo:extrator)	(3)	1,82 <sup>ns</sup>	0,54*	0,0001 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 1	1	0,009 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	0,0004 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 2	1	0,0007 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	0,0004 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 3	1	7,67*	2,65*	0,000 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 4	1	3,37 <sup>ns</sup>	0,83*	0,0004 <sup>ns</sup>
Resíduo	16	0,95	0,07	0,0003
CV (%)		12,3	10,62	16,01

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A13** - Análise de variância dos teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> em extrato de KCl 1 mol/L (16 h de contato solo:extrator) quantificados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES)

Fonte de Variação	GL	QM						
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Solo Controle	3	371,26*	39,88*	1,39 <sup>ns</sup>	4062,95*	0,12 <sup>ns</sup>	0,0013 <sup>ns</sup>	0,024*
(Volume solo:extrator)	(1)	1,56 <sup>ns</sup>	0,003 <sup>ns</sup>	5,99 <sup>ns</sup>	22,00*	3,07*	0,016 <sup>ns</sup>	0,0096*
(Solo Controle x Volume solo:extrator)	(3)	0,51 <sup>ns</sup>	0,05 <sup>ns</sup>	0,69 <sup>ns</sup>	8,50*	0,15 <sup>ns</sup>	0,0079 <sup>ns</sup>	0,00036 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 1	1	0,17 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	1,00 <sup>ns</sup>	11,71*	0,39*	0,025 <sup>ns</sup>	0,0027 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 2	1	0,86 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	1,41 <sup>ns</sup>	35,25*	0,46*	0,0028 <sup>ns</sup>	0,0053*
Volume solo:extrator d/Solo Controle 3	1	0,07 <sup>ns</sup>	0,08 <sup>ns</sup>	5,52 <sup>ns</sup>	0,22 <sup>ns</sup>	2,11*	0,0093 <sup>ns</sup>	0,0019 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 4	1	1,99 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	0,24 <sup>ns</sup>	0,57*	0,0030 <sup>ns</sup>	0,00076 <sup>ns</sup>
Resíduo	16	0,49	0,05	5,83	2,48	0,05	0,0067	0,00080
CV (%)		8,78	8,3	28,92	4,03	7,86	6,97	29,00

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.

**Tabela A14** - Análise de variância dos teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> em extrato de KCl 1 mol/L (0 h de contato solo:extrator) quantificados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES)

Fonte de Variação	GL	QM						
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Solo Controle	3	359,45*	41,62*	0,50 <sup>ns</sup>	2492,41*	0,083*	0,0064 <sup>ns</sup>	0,022*
(Volume solo:extrator)	(1)	0,06 <sup>ns</sup>	0,00093 <sup>ns</sup>	0,07 <sup>ns</sup>	7,18 <sup>ns</sup>	1,63*	0,0074 <sup>ns</sup>	0,001*
(Solo Controle x Volume solo:extrator)	(3)	0,47 <sup>ns</sup>	0,020 <sup>ns</sup>	0,70 <sup>ns</sup>	9,50 <sup>ns</sup>	0,05*	0,0062 <sup>ns</sup>	0,00005 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 1	1	0,07 <sup>ns</sup>	0,009 <sup>ns</sup>	1,46 <sup>ns</sup>	0,0054 <sup>ns</sup>	0,23*	0,0017 <sup>ns</sup>	0,0001 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 2	1	0,13 <sup>ns</sup>	0,012 <sup>ns</sup>	0,0069 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	0,26*	0,023*	0,0005 <sup>ns</sup>
Volume solo:extrator d/Solo Controle 3	1	1,25 <sup>ns</sup>	0,036 <sup>ns</sup>	0,69 <sup>ns</sup>	0,029 <sup>ns</sup>	0,93*	0,0009 <sup>ns</sup>	0,0007*
Volume solo:extrator d/Solo Controle 4	1	0,00008 <sup>ns</sup>	0,0057 <sup>ns</sup>	0,0063 <sup>ns</sup>	35,21*	0,35*	0,00004 <sup>ns</sup>	0,0002 <sup>ns</sup>
Resíduo	16	0,62	0,054	0,63	6,54	0,01	0,0050	0,0001
CV (%)		10,34	9,1	10,02	8,16	4,48	6,5	11,74

<sup>ns</sup>, \* Não significativo e significativo a 5 % pelo teste F.