

SAULO JONAS BORGES COSTA

MEHLICH-3BR: EXTRATOR MEHLICH-3 MODIFICADO

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: Reinaldo Bertola Cantarutti

Coorientador: Júlio César Lima Neves

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

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

T

C837m Costa, Saulo Jonas Borges, 1998-
2023 Mehlich-3BR: extrator Mehlich-3 modificado / Saulo Jonas
Borges Costa. – Viçosa, MG, 2023.
1 dissertação eletrônica (96 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Solos, 2023.

Referências bibliográficas: f. 76-83.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.715>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Fertilidade do solo. 2. Espectrofotometria. 3. Extração
(Química) -Equipamento e acessórios. 4. Cloreto de potássio.
5. Solos - Análise. I. Cantarutti, Reinaldo Bertola, 1954-
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.
Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas.
III. Título.

CDD 22. ed. 631.422


SAULO JONAS BORGES COSTA

MEHLICH-3BR: EXTRATOR MEHLICH-3 MODIFICADO


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: 30 de outubro de 2023.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 SAULO JONAS BORGES COSTA
Data: 14/11/2023 20:17:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Saulo Jonas Borges Costa
Autor

Documento assinado digitalmente
 REINALDO BERTOLA CANTARUTTI
Data: 14/11/2023 21:05:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Reinaldo Bertola Cantarutti
Orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais Raimunda e Armando, e aos meus irmãos Amanda, Rayanne, Maria Clara e Samuel.

Ao meu orientador, o professor Reinaldo Bertola Cantarutti.

Aos professores Victor Hugo Alvarez (in memorian), Júlio César Neves e João Ker.

Aos técnicos Adriana, Marcus, Paulo, Carlinhos, Fabiane e Zélia.

À todos os meus amigos de vida e dos adquiridos durante minha trajetória na UFV.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

COSTA, S. J. B., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2023. **Mehlich-3BR: extrator Mehlich-3 modificado**. Orientador: Reinaldo Bertola Cantarutti. Coorientador: Júlio César Lima Neves.

Para avaliar a fertilidade dos solos, é fundamental ter a estimativa dos teores disponíveis dos nutrientes no solo. Para isso, utilizam-se extratores químicos sensíveis às frações dos nutrientes no solo, que garantam a disponibilidade deste para as plantas. O extrator Mehlich-1 (M-1) é amplamente utilizado para caracterizar a disponibilidade de P, K, Fe, Mn, Cu e Zn em solos altamente intemperizados. No entanto, o M-1 pode ser menos eficiente na estimativa do P disponível em solos com fertilidade melhorada, onde pode ser mais expressiva a fração de P associada ao Ca, que é de menor labilidade. Isso pode levar a interpretações incorretas sobre o estado nutricional do solo. Diante disso, o extrator Mehlich-3 (M-3) tem se mostrado uma alternativa e com a vantagem de possibilitar a avaliação do Ca e Mg trocáveis. Apesar das evidências favoráveis ao M-3, a sua adoção nos laboratórios de fertilidade do solo tem sido limitada pela dificuldade de acesso ao nitrato de amônio (NH_4NO_3), um dos componentes do M-3. Assim, este trabalho teve como objetivo adequar a composição do M-3, sem o nitrato de amônio, preservando seu caráter de extrator multielementar para avaliar a disponibilidade de macro e micronutrientes. As modificações consistiram na omissão NH_4NO_3 ou na sua substituição por NH_4OH , NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, assim como, alterações nas concentrações dos demais constituintes do extrator. Para avaliar as alterações do M-3 utilizaram-se amostras de 28 solos de várias unidades taxonômicas, com ampla variação de textura e teores dos nutrientes e matéria orgânica. Validou-se o extrator alterado confrontando seus resultados com os teores de P, K, Fe, Mn, Cu e Zn obtidos pelo extrator M-1 e os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} extraídos em KCl 1 mol L^{-1} de 54 solos. Os nutrientes foram dosados por espectrofotometria de: absorção molecular (EAM), emissão de chama (EEC), absorção atômica (EAA) e de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (EICP). Avaliou-se também o pH das soluções extratoras. Os resultados obtidos com os extratores modificados (y_j) foram confrontados com os obtidos com o M-3 (y_i). A comparação se deu pelo teste de identidade de métodos analíticos, fundamento nas estatísticas do teste de F modificado de Graybill, teste de t para o erro médio e análise

dos coeficientes de correlações lineares. A simples omissão do NH_4NO_3 , mantendo-se a composição e concentração original dos demais reagentes (15 mmol/L NH_4F , 13 mmol HNO_3 , 1,0 mmol/L EDTA e 200 mmol/L CH_3COOH) resultou na recuperação de menores teores de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu. As substituições do NH_4NO_3 por NH_4OH , NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ proporcionou elevação no pH dos extratores e menor eficiência na extração de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu. Diante disso, omitindo-se o NH_4NO_3 testaram-se em etapas sucessivas, ajuste nas concentrações dos reagentes até chegar ao extrator E-35, composto por 20,0 mmol/L de NH_4F , 17,32 mmol/L de HNO_3 , 0,6 mmol/L de EDTA e 200 mmol/L de CH_3COOH . O E-35 recuperou dos 28 solos teores de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn estatisticamente equivalentes àqueles recuperados pelo M-3. A dosagem por EICP mostrou a mesma eficácia que a EAM, EEC, EAA nas dosagens de P, K e Ca, respectivamente. Os teores de P, K, Ca, Mg, Mn, Cu e Zn recuperados pelo E-35 mostrou elevada correlação ($> 0,90$) com os teores recuperados pelo M-1 e KCl 1 mol/L. Para os teores de Fe esta correlação foi de 0,75. Os resultados indicam que o extrator E-35 é equivalente ao Mehlich-3 e tem potencial para ser adotado com extrator multielementar par P, K, Ca, Mg, Mn, Cu e Zn, em substituição ao Mehlich-1 e KCl a 1 mol/L.

Palavras-chave: Extrator multielementar. Nutriente disponível. Nutriente trocável. Extrator Mehlich-1. Extrator KCl.

ABSTRACT

COSTA, S. J. B., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2023. **Mehlich-3BR: modified Mehlich-3 extractor**. Adviser: Reinaldo Bertola Cantarutti. Co-adviser: Júlio César Lima Neves.

To assess soil fertility, it is essential to estimate the available nutrient levels in the soil. To achieve this, chemical extractants are used that are sensitive to the fractions of nutrients in the soil, which guarantee their availability to the plants. The Mehlich-1 (M-1) extractor is widely used to characterize the availability of P, K, Fe, Mn, Cu and Zn in highly weathered soils. However, M-1 may be less efficient in estimating available P in soils with improved fertility, where the fraction of P associated with Ca, which is less labile, may be more significant. This can lead to incorrect interpretations of the nutritional status of the soil. Given this, the Mehlich-3 (M-3) extractor has proven to be an alternative and has the advantage of enabling the evaluation of exchangeable Ca and Mg. Despite the evidence in favor of M-3, its adoption in soil fertility laboratories has been limited by difficulties in accessing ammonium nitrate (NH_4NO_3), one of the components of M-3. Thus, this work aimed to adapt the composition of M-3, without ammonium nitrate, preserving its character as a multi-element extractor to evaluate the availability of macro and micronutrients. The modifications consisted of omitting NH_4NO_3 or replacing it with NH_4OH , NH_4Cl or $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, as well as changes in the concentrations of the other extractant constituents. To evaluate changes in M-3, samples of 28 soils from various taxonomic units were used, with wide variations in texture and nutrient and organic matter content. The altered extractor was validated by comparing its results with the levels of P, K, Fe, Mn, Cu and Zn obtained by extractor M-1 and the levels of Ca^{2+} and Mg^{2+} extracted in KCl 1 mol L^{-1} from 54 soils. Nutrients were measured using spectrophotometry: molecular absorption (EAM), flame emission (EEC), atomic absorption (EAA) and optical emission in inductively coupled plasma (EICP). The pH of the extracting solutions was also evaluated. The results obtained with the modified extractors (y_j) were compared with those obtained with the M-3 (y_i). The comparison was made using the identity test of analytical methods, based on the statistics of Graybill's modified F test, t test for the average error and analysis of linear correlation coefficients. The simple omission of NH_4NO_3 , maintaining the original composition and concentration of the other reagents (15 mmol/L NH_4F , 13 mmol HNO_3 , 1.0 mmol/L EDTA and 200 mmol/L CH_3COOH) resulted in the recovery of lower levels

of P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn and Cu. Replacing NH_4NO_3 with NH_4OH , NH_4Cl or $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ provided an increase in the pH of the extractants and lower efficiency in the extraction of P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn and Cu. Therefore, omitting the NH_4NO_3 , they were tested in successive steps, adjusting the concentrations of the reagents until reaching the E-35 extractor, composed of 20,0 mmol/L of NH_4F , 17,32 mmol/L of HNO_3 , 0,6 mmol/L EDTA and 200 mmol/L CH_3COOH . E-35 recovered contents of P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu and Zn from the 28 soils that were statistically equivalent to those recovered by M-3. EICP dosage showed the same efficacy as EAM, EEC, EAA in P, K and Ca dosages, respectively. The levels of P, K, Ca, Mg, Mn, Cu and Zn recovered by E-35 showed a high correlation ($> 0,90$) with the levels recovered by M-1 and KCl 1 mol/L. For Fe contents this correlation was 0,75. The results indicate that the E-35 extractor is equivalent to Mehlich-3 and has the potential to be adopted as a multi-element extractor for P, K, Ca, Mg, Mn, Cu and Zn, replacing Mehlich-1 and KCl at 1 mol /L.

Keywords: Multi-element extractor. Nutrient available. Exchangeable nutrient. Mehlich-1 extractor. KCl extractor.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO DE LITERATURA	13
3. MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1 Caracterização das amostras de solo.....	19
3.2 Alterações e ajustes do extrator Mehlich-3.....	19
3.3 Métodos de dosagem.....	26
3.3.1 Dosagem por espectrofotometria de absorção molecular (EAM).....	27
3.3.2 Dosagem por espectrofotometria de emissão na chama (EEC).....	28
3.3.3 Dosagem por espectrometria de absorção atômica (EAA).....	29
3.3.4 Dosagem por espectrofotometria emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (EICP).....	30
3.4 Validação do extrator E-35.....	31
3.5 Análises estatísticas.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Caracterização dos solos.....	34
4.2 Constatação de magnésio na composição do NH_4NO_3	40
4.3 Alterações e ajustes do extrator Mehlich-3.....	43
4.3.1 Efeito do NH_4NO_3 no extrator Mehlich-3.....	43
4.3.2 Alterações na composição do extrator E-1 (etapas 2 a 5).....	48
4.3.3 Validação do extrator E-35.....	64
4.4 Considerações quanto às especificidades observadas nos extratores.....	69
4.5 Mehlich-3BR.....	71
5. CONCLUSÃO.....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
APÊNDICE A.....	84

1. INTRODUÇÃO

A análise química do solo é uma ferramenta essencial para a produção agrícola, pois permite aos agricultores entenderem as características e necessidades de correções dos solos em suas propriedades. Através da análise química, é possível determinar os teores de nutrientes disponíveis presentes no solo, bem como sua acidez ou alcalinidade. Para determinar os teores de nutrientes presentes no solo, são utilizados métodos químicos que visam prever a disponibilidade destes para as plantas. Isso é feito através do uso de soluções ou materiais, conhecidos como “extratores”, que deslocam uma porção dos nutrientes para a solução. A concentração desses nutrientes na solução é então determinada por meio de algum método de dosagem.

O extrator Mehlich-1 (Mehlich, 1953) é amplamente utilizado em regiões com solos altamente intemperizados, devido à sua boa capacidade de predição de P disponível para as plantas nessas condições. No entanto, Novais e Smyth (1999) ressaltaram duas características desse extrator. Primeira, o extrator pode sofrer desgaste de acordo com o teor de argila e, conseqüentemente, extrair menores teores de P. Segunda, em solos com predominância de formas de P ligado a cálcio (P-Ca), o Mehlich-1 pode solubilizá-lo, superestimando o teor do nutriente. A primeira característica é contornada empregando-se o teor de argila – uma característica do solo – ou valor de P remanescente – uma propriedade do solo – como critérios complementares para a interpretação dos teores de P obtidos pelo Mehlich-1 para o diagnóstico da sua disponibilidade. A segunda característica, no entanto, é uma limitação à utilização do extrator em solos com maior ocorrência de P-Ca. Diante dessa limitação, o uso de extratores com maior capacidade de seletividade na solubilização das diferentes frações de P, como o Mehlich-3 (Mehlich, 1984) tem sido considerado como uma alternativa para contornar esses problemas.

Diversos trabalhos demonstraram que o Mehlich-3 possui uma atuação mais seletiva sobre as formas lábeis de P, especialmente em solos com predomínio de P-Ca. Nestas condições, o Mehlich-1 apresentou uma atuação menos seletiva, acessando formas não-lábeis do nutriente, como o P-Ca, superestimando o seu teor no solo (Bortolon, et al. 2009; Gatiboni et al., 2005; Rolim et al., 2008; Santos et al., 2015; Rocha et al., 2005).

O P-Ca é comumente encontrado nos solos menos intemperizados e nos solos de matriz mineralógica apatítica. No entanto, segundo Reis (2016), o manejo dos solos ácidos com insumos agrícolas como fosfatos naturais, proporcionam o enriquecimento gradativo desta fração. Isso significa que nestas condições o uso do Mehlich-1 superestima a disponibilidade de P, podendo implicar em recomendações indevidas de fertilizantes fosfatados, e perda de produtividade das lavouras. Portanto, o uso do Mehlich-3 nestas condições condicionará uma predição mais exata da disponibilidade do nutriente.

Outra vantagem do uso do Mehlich-3 é o seu caráter multielementar propiciando estimativa da disponibilidade também de K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu. Esta característica apresenta-se como uma grande vantagem operacional, em relação ao Mehlich-1. Além disso, para a dosagem desses oito nutrientes, utilizam-se essencialmente três métodos espectrofotométricos: de absorção molecular (EAM) para P, de emissão de chama (EEC) para K e o de absorção atômica (EAA) para Fe, Mn, Zn e Cu, e de Ca e Mg. No entanto, a espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (EICP) contorna este desafio operacional, porque em uma única solução, é possível realizar a leitura simultânea destes oito nutrientes. Portanto, o caráter multielementar do Mehlich-3, associada à dosagem simultânea pelo EICP revela uma grande otimização operacional no processo de dosagem dos nutrientes, especialmente para os laboratórios prestadores de serviços de análise de solo.

Para possibilitar o diagnóstico da disponibilidade de P e de outros nutrientes nos solos, foram realizados diversos estudos de correlação e calibração com o uso do extrator Mehlich-3. Esses estudos detalharam a observação da disponibilidade de nutrientes sob diferentes características e propriedades dos solos, como teor de argila e P remanescente, que têm relação com a capacidade tampão de fosfato dos solos, e teor de matéria orgânica. Como resultado desses estudos, foram obtidas faixas de disponibilidade para os nutrientes analisados, que possibilitam condicionar altas produtividades das lavouras ao fornecer informações exatas sobre a disponibilidade de nutrientes nos solos.

De acordo com estudos realizados por Bortolon et al. (2009 e 2010), foi encontrado um maior coeficiente de correlação entre o P absorvido por plantas de milho e o P do solo extraído com Mehlich-3 (0,91), do que com o extrator Mehlich-1 (0,88). O mesmo autor ainda observou alta correlação entre o K absorvido por plantas

de soja e o K disponível com o Mehlich-3. Em experimentos de correlação e calibração em solos com amplas características utilizando plantas de milho, Vieira (2016) gerou cinco classes de interpretação da disponibilidade de P por Mehlich-3 de acordo com o teor de argila e o P remanescente. Além disso, para a interpretação da disponibilidade de P em solos do sul do Brasil, o manual dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina já utiliza o Mehlich-3 para diagnóstico de disponibilidade de P para diferentes culturas e em diferentes condições de solo (CQFS – RS/SC, 2016).

Até o momento os métodos de dosagens mais difundidos nos laboratórios de análise de solo são o EAM para P, EEC para K e EAA para Fe, Mn, Zn e Cu, Ca e Mg. Entretanto, o uso da EICP para as determinações dos nutrientes nos solos vem ganhando cada vez mais espaço nos laboratórios de análise de solo. Apesar de seu princípio ser diferente em relação aos métodos tradicionais, diversos trabalhos demonstraram que a EICP apresenta resultados altamente correlacionados aos obtidos pelos outros métodos de dosagem, e com respostas positivas com a produção vegetal.

Pittman et al. (2005) observaram que recomendações de fertilizante fosfatado baseadas no P previsto pela EICP foram altamente relacionadas às recomendações de fertilizantes baseadas no P pela EAM. Paz-Ferreiro et al. (2012) observaram em extratos de Mehlich-3 coeficiente de correlação altamente significativo ($r= 0,943$; $p < 0,01$) entre os teores dosados por EAM e EICP. Adesanwo et al. (2013) encontraram altas correlações entre os teores de P dosados pela EAM e EICP em extratos de Olsen, Mehlich-3, CaCl_2 e com a determinação de P entre o método EAM e o EICP.

Em vista disso, é evidente as vantagens do uso do Mehlich-3 como extrator multielementar, especialmente quando associado às dosagens pela EICP. Entretanto, a sua difusão nos laboratórios brasileiros pode ser limitada diante da dificuldade na aquisição do nitrato de amônio, um dos seus constituintes, cuja comercialização é controlada pelo exército brasileiro. Além do rito processual há restrições quando às quantidades permitidas por aquisição. Isto se dá pelo fato de que o reagente é de elevado grau de periculosidade por conta de suas características explosivas, e por isso, ser utilizado para a produção de explosivos com diversas finalidades.

Neste contexto é fundamental propor alternativas para a produção do extrator Mehlich-3, com ênfase na substituição do nitrato de amônio. Com isso em mente, o objetivo deste estudo foi adequar a composição do Mehlich-3 sem o nitrato de amônio,

preservando seu caráter de extrator multielmental para prever a disponibilidade de macro e micronutrientes em amostras de solo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Uma das condições para que os teores dos nutrientes obtidos na análise de solo sejam interpretados como estimadores da disponibilidade é que existam correlações entre os valores obtidos pelos métodos de análise e a resposta de plantas à adubação ou calagem em condições de campo (Freire, et al., 2008). Os métodos que são eficazes na caracterização da disponibilidade dos nutrientes, devem extrair uma porção do nutriente na fase sólida (fator quantidade 'Q') passível de repô-lo na solução (fator intensidade 'I'), de modo a estimar a necessidade de suplementação do mesmo (Novais e Smyth, 1999). A eficiência em extrair teores próximos aos que a planta pode adquirir nos solos depende da forma que o nutriente está interagindo com a matriz (ou sistema) coloidal do solo, de forma a caracterizar a fração lábil (fator quantidade, Q) (Gatiboni, 2003). A capacidade de adsorção de P no solo têm grande influência na resposta das plantas à adubação fosfatada e na calibração do P disponível do solo. Por isso, o conhecimento da capacidade tampão (CT) ou fator capacidade de P (FCP) do solo ou de alguma propriedade do solo a ele correlacionada poderia melhorar a interpretação de análises dos solos e a estimativa do requerimento de P para os cultivos (Freire et al., 1979; Cajuste et al., 1992; Moughli et al., 1993; Ron et al., 1995).

O fator capacidade é uma medida da resistência do solo a mudanças da atividade no nutriente na solução do solo (I) quando se alteram os teores e formas dos nutrientes da fração lábil no solo (Q). A CT de fósforo (CTP) é influenciada pelo teor de argila e, sobretudo, a mineralogia da argila e, também, pelo teor de matéria orgânica, dentre outros fatores. A caracterização da CTP dos solos tem sido feita por meio dos índices de adsorção de fosfato, e entre eles o P remanescente (*cP-rem*), que é um índice de adsorção de única concentração (Novais e Smyth, 1999) e têm reconhecida correlação com a CTP (Novais, 1977; Alvarez V., 1982; Bahia Filho, 1982; Resende, 1983; Muniz, 1983; Muniz et al., 1987; Ker, 1995; Fernández R., 1995).

A capacidade tampão de P no solo influencia no desempenho na caracterização da disponibilidade do nutriente por meio dos extratores ácidos. Conforme observado por Bahia Filho (1983), os teores de P obtidos podem ser subestimados pela exaustão dos extratores ácidos em solos com altos teores de óxido de ferro e de argila, que imprimem ao solo maior CT. Rolim Neto et al. (2004)

ressaltaram que o entendimento do significado dos fatores I, Q e CT é essencial para a interpretação dos resultados obtidos pelo método de extração, principalmente para o P disponível. O aumento do poder tampão de fosfato do solo diminui a extração de P por estes extratores, essencialmente se a argila, for de natureza oxídica, o que se caracteriza pela elevada capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e menor valor de P remanescente (Simões Neto et al., 2009).

A difusão no uso dos extratores ácidos para os solos altamente intemperizados deve-se à boa correlação dos teores extraídos por eles com os conteúdos dos nutrientes na planta, especialmente de P, e além de suas facilidades operacionais nos laboratórios. Todos utilizam soluções diluídas de ácidos fortes com um pH em torno de 1,0 a 2,0. Entre eles, destaca-se os extratores Bray-1 (NH_4F 0,03 mol/L + HCl 0,025 mol/L), Bray-2 (NH_4F 0,03 mol/L + HCl 0,1 mol/L) e o Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H_2SO_4 0,0125 mol/L) (Silva e Raji, 1999, Novais e Smyth, 1999). Já os extratores menos ácidos, como o Mehlich-3 (CH_3COOH 0,2 mol/L, NH_4NO_3 em 0,25 mol/L, NH_4F em 15 mmol/L, HNO_3 em 13 mmol/L e ácido etileno diamino tetracético (EDTA) a 1 mmol/L), utilizam ácidos mais fracos diluídos em solução, como o ácido acético, e possui um pH maior que 2,0 (Mehlich, 1984).

O extrator Mehlich-1 é amplamente utilizado para caracterizar o P disponível de solos tropicais (Novais e Smyth, 1999). No entanto, considerando que este extrator solubiliza formas de P associadas ao Ca (P-Ca), que é de baixa labilidade, há a possibilidade de ele superestimar os teores de P em solos com fertilidade melhorada, manejados com adubação fosfatada, incluindo fosfatos naturais. Tran et al. (1990) por exemplo, perceberam o efeito da solubilização do P-Ca pelo Mehlich-1 ao determinar o teor disponível do nutriente em solos de Quebec, e percebeu que este efeito não ocorreu ao utilizar-se o Mehlich-3.

O extrator Mehlich-3 têm apresentado melhores correlações com o conteúdo de P nas plantas em solos com predominância de P-Ca. Reis (2016) utilizando solos com ampla variação de características físicas, químicas e mineralógicas encontrou melhores correlações do P por Mehlich-3 com o conteúdo de P em plantas de milho em relação às obtidas para resina mista e Mehlich-1. Comparando a extração de micronutrientes por Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA, Silva et al. (2009) observaram que os três extratores apresentaram boa correlação entre si. Resultado que corroboram com os obtidos por Mylavarapu et al. (2002), ao avaliar a extração de macro e

micronutrientes em solos minerais da Florida utilizando os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3.

Assim, uma grande vantagem do Mehlich-3 é o seu caráter multielementar, o que lhe confere a denominação de “extrator universal”. Enquanto o Mehlich-1 extrai teores disponíveis de P, K, Fe, Cu, Mn e Zn, o Mehlich-3 é capaz de fornecer, além desses, os teores Ca e Mg, que correlacionam com os teores trocáveis extraídos em solução de KCl 1 mol/L e em acetato de amônio. Com os resultados da pesquisa de formulação do Mehlich-3, Mehlich (1984) encontrou alta correlação com os teores de P obtido com os extratores Mehlich-2 e Bray-1, e com os teores de K, Ca e Mg extraídos com o acetato de amônio e com o Mehlich-2. Além disso, o autor observou que os teores de Mn e Zn correlacionaram aos obtidos por Mehlich-2. Adicionando EDTA na solução Mehlich (1984) ainda observou que o teor de Cu em Mehlich-3 se aproximou ao obtido pelo extrator Mehlich-Bowling, que, reconhecidamente, tem boa capacidade preditiva da disponibilidade do nutriente (Mehlich e Bowling, 1975; Makarim e Cox, 1983; Alva, 1992). Schoninger et al. (2012) demonstraram que o Mehlich-3 é eficiente na extração de Cu e Zn em solos com alto teor de matéria orgânica, podendo substituir o método de HCl 0,1 mol/L. Bortolon (2006) observou que os teores de Ca, Mg e K obtidos por Mehlich-3 foram similares aos obtidos pelo método de extração por acetato de amônio. Utilizando amostras de solos representativos no cultivo de cana-de-açúcar na Austrália, Ostatek-Boczynski e Lee-Steere (2012) observaram correlações satisfatórias entre os teores de Zn, Cu e Fe extraídos por HCl 0,1 mol/L aos de Mehlich-3.

O extrator Mehlich-3 foi idealizado em 1984 como uma modificação do Mehlich-2, que consiste em uma solução de CH_3COOH 0,18 mol/L, NH_4F 0,015 mol/L, HCl 0,01 mol/L e NH_4Cl 0,20 mol/L. O objetivo dessa modificação foi diminuir o efeito corrosivo causado pela base de cloreto do Mehlich-2 e incluir o EDTA para permitir a estimativa dos teores de cobre disponível nos solos (Mehlich, 1984). O princípio de atuação do extrator na extração de P é pela ação dos ácidos acético (CH_3COOH) e nítrico (HNO_3), que agem solubilizando porções de fosfatos de alumínio e de ferro (Thomas e Peaslee, 1973; Bortolon et al., 2009). O ânion fluoreto (F^-) presente no fluoreto de amônio (NH_4F) age como um complexante de alumínio com alta energia de ligação, evitando a precipitação do P com alumínio em solução (Beegle, 2005; Mehlich, 1984). Os cátions K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu são deslocados do complexo de troca por um efeito de massa do íon amônio (NH_4^+) presente no nitrato de amônio

(NH_4NO_3) e no NH_4F , e do íon hidrogênio (H^+) decorrente do caráter ácido dos ácidos na solução. O EDTA quelata os micronutrientes que foram deslocados pelos íons na solução, possibilitando a dosagem. Além disso, o ácido acético proporciona o tamponamento da solução para $\text{pH } 2,5 \pm 0,1$. Ele também corrige o efeito corrosivo e o solubilizante dos componentes mais ácidos do Mehlich-1 e Mehlich-2 sobre as formas de P ligado ao cálcio (Mehlich, 1984). Entretanto, como o Mehlich-3 é uma solução altamente concentrada, principalmente pela contribuição do NH_4NO_3 , ele é um líquido muito viscoso. Isso pode potencialmente causar entupimento nos tubos de passagem nos equipamentos de dosagem e ainda causar precipitação quando a solução concentrada é armazenada por mais tempo.

Obtidos os extratos, sucede-se a etapa de dosagem dos elementos. Usualmente utiliza a espectrofotometria de absorção molecular (EAM) para a determinação do P, a espectrofotometria de emissão de chama (EEC) para K, e a espectrofotometria de absorção atômica (EAA) para determinar Fe, Zn, Mn, Cu, Ca e Mg. Além dos métodos de análise de solo terem adequada capacidade preditiva da disponibilidade dos nutrientes é de interesse dos laboratórios de rotina que as técnicas de extração e de dosagem sejam mais rápidas, que proporcionem resultados com exatidão e precisão e com menor custo (Soltanpour et al., 1982; Valladares et al., 2001; Soares et al., 2010). Diante disso, a espectrofotometria de emissão óptica em plasma induzido (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (EICP)) é vantajosa por ser capaz de dosar simultaneamente vários elementos químicos em soluções de diferentes matrizes. Isso otimiza o processo por eliminar o uso de quatro operações de dosagem e três equipamentos analíticos, e principalmente quando combinado com o caráter multielementar do extrator Mehlich-3.

Diante a possibilidade de dosagem simultânea de nutrientes por EICP, Pittman et al. (2005), Paz-Ferreiro et al. (2012) e Adesanwo et al. (2013), não encontraram diferenças significativas entre os teores de P, no extrato de Mehlich-3 dosados por EICP e por EAM. É possível que isso seja em razão do caráter pouco dispersante do extrator Mehlich-3, assim como o Mehlich-1, evitando a dispersão da fração orgânica associada à fração mineral evitando a liberação de formas orgânicas de P. Milagres (2001) e Paulucio (2020) também constataram equivalência nas dosagens de Zn, Cu, Mn e Fe pela EICP e por EAA.

Com isso, é evidente as vantagens do extrator Mehlich-3 na determinação de nutrientes no solo. No entanto, apesar das evidências claras de sua eficácia, sua adoção em laboratórios de rotina no Brasil poderá ser limitada devido ao fato de que o extrator contém um reagente de difícil aquisição: o nitrato de amônio (NH_4NO_3).

Por ser um cristal altamente higroscópico, o nitrato de amônio pode receber tratamento com compostos impermeabilizantes, como o nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$). Este composto cria uma camada protetora envolta no cristal que protege contra a ação da umidade do ar e prolonga seu tempo armazenamento (Babrauskas e Leggett, 2020). Mesmo recebendo este tratamento, as indústrias produtoras do reagente não especificam o magnésio residual no rótulo das embalagens ou nos certificados de análises do produto. Isto ocorre apenas para a existência de outros compostos, como impurezas de materiais insolúveis residuais após evaporação, possibilidade da presença de cloreto, nitrito, fosfato, sulfato, metais pesados (Pb) e ferro. A especificação de contaminantes nas embalagens de reagentes químicos é importante para garantir a segurança e a qualidade dos produtos. Os contaminantes além de afetar a pureza dos reagentes, interferem em suas propriedades químicas, o que pode comprometer a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos em experimentos e análises que utilizam esses reagentes.

O acesso ao nitrato de amônio é limitado devido ao seu alto grau de periculosidade. No Brasil, a aquisição do NH_4NO_3 é controlada pelo exército. De acordo com a portaria Nº 147 - COLOG, de 21 de novembro de 2019 do Ministério da Defesa do Governo Brasileiro, o NH_4NO_3 com concentração superior a 70% é classificado como produto químico controlado pelo exército (Brasil, 2019). O acesso a esse produto é mediante autorização do comando logístico do exército brasileiro e envolve uma série de procedimentos, o que muitas vezes torna o seu uso comercial extremamente limitado.

Para a obtenção de resultados analíticos confiáveis, além de dispor de métodos de análises de solo adequados, deve-se zelar pelos procedimentos analíticos. São importantes aspectos como a calibração de vidrarias volumétricas e balanças, o uso de reagentes livres de contaminantes, e a exatidão e precisão nas tomadas de alíquotas reagentes e soluções. Além disso, como observado por El Haddad et al. (2014), para métodos espectrofotométricos é fundamental a boa execução da curva de calibração, estando atendo a relevância do efeito matriz, a repetibilidade dos parâmetros da curva (coeficiente linear e coeficiente angular) e do coeficiente de

determinação (R^2). Também é preciso ter domínio sobre características do método analítico, que decorrem da interação entre os procedimentos e os equipamentos, tais como: o limite de detecção, o limite de quantificação e a sensibilidade (Peixoto Sobrinho et al., 2008).

Portanto, é importante que a adoção de um novo método analítico leve em consideração todas essas variáveis de resposta, e não apenas as diferenças absolutas entre os teores de nutrientes obtidos por um método alternativo em relação ao método de referência.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV). O início do trabalho se deu com a coleta e caracterização dos solos, seguindo-se do preparo das soluções extratoras com as variações objeto do estudo, a dosagem dos nutrientes, a obtenção dos resultados e o tratamento e análises estatísticas dos dados.

3.1 Caracterização das amostras de solo

Para a condução da pesquisa foram utilizadas 28 amostras de solos provenientes de várias regiões, incluindo diferentes classes taxonômicas, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (SiBCS) (Tabela 1), visando ampla variabilidade de textura, mineralogia, teores dos nutrientes e de matéria orgânica. As amostras foram coletadas na camada de 0–20 cm, tanto em áreas que, historicamente, não receberam práticas de cultivo agrícola, quanto de ambientes cultivados.

As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm. Posteriormente, subamostras foram retiradas para realizar-se a caracterização física e química de acordo com métodos descritos na tabela 2, sendo realizadas nos Laboratórios de Análises de Rotina para Fertilidade e Física do Solo do Departamento de Solos da UFV.

3.2 Alterações e ajustes do extrator Mehlich-3

Foram avaliadas 35 variações na composição original do extrator Mehlich-3, que compreenderam a exclusão do NH_4NO_3 , a inclusão de NH_4OH ou NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e alterações nas concentrações dos constituintes de acordo com as etapas de avaliação descritas na Tabela 3. Em todas as etapas os resultados obtidos com os diferentes extratores foram confrontados com aqueles obtidos com o Mehlich-3 na etapa 1. A evolução das etapas é ilustrada pelo fluxograma na Figura 1. Nas etapas em que ocorreram extrações e dosagens dos nutrientes, o método utilizado foi o mesmo que está ilustrado na Figura 2.

Tabela 1. Classes taxonômicas com respectivos símbolos de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), procedência e condição atual da área de coleta dos solos utilizados na pesquisa

Nº	Símbolo ¹	Classe taxonômica	Procedência	Área
1	PVAe1	Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico ¹	Mascote/BA	cultivada
2	MTv1	Chernossolo Vértico	Muquí/ES	cultivada
3	MTr	Chernossolo Rêndzico	Cachoeiro de Itapemirim/ES	cultivada
4	LVe	Latossolo Vermelho eutrófico	Sete Lagoas/MG	cultivada
5	CX1	Cambissolo Háptico	Coimbra/MG	cultivada
6	RLe1	Neossolo Litólico eutrófico	Patos de Minas/MG	cultivada
7	LVdf	Latossolo Vermelho distroférico	Patos de Minas/MG	cultivada
8	LA	Latossolo Amarelo eutrófico	Irecê/BA	não cultivada
9	LAd1	Latossolo Amarelo distrófico	Rio Paranaíba/MG	cultivada
10	LVpf	Latossolo Vermelho perférico	Nova Lima/MG	cultivada
11	LVAAd2	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico	Araponga/MG	cultivada
12	LVAh	Latossolo Vermelho-Amarelo húmico	Vitória da Conquista/BA	não cultivada
13	LVAAd3	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico	Hortolândia/SP	não cultivada
14	LVAAd4	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico	Itacaré/BA	não cultivada
15	LAe	Latossolo Amarelo eutrófico	Barreiras / BA	cultivada
16	LVAAd5	Latossolo Vermelho Amarelo distrófico	Luís Eduardo Magalhães/BA	cultivada
17	LAd2	Latossolo Amarelo distrófico	Barreiras/BA	cultivada
18	LAe1	Latossolo Amarelo eutrófico	Ilhéus/BA	cultivada
19	PVAe2	Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico	Ilhéus/BA	não cultivada
20	PVAe3	Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico	Alegre/ES	cultivada
21	LAe2	Latossolo Amarelo eutrófico	Sinop/MT	cultivada
22	MTv2	Chernossolo Vértico	Muquí/ES	não cultivada
23	TPo	Luvissolo Hipocrômico Órtico típico	Solânea/PB	não cultivada
24	NVe	Nitossolo Vermelho eutrófico	Muniz Freire/ES	cultivada
25	CX2	Cambissolo Háptico	Curvelo/MG	cultivada
26	PVAe4	Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico	Rondonópolis/MT	cultivada
27	RLe2	Neossolo Litólico eutrófico	Patos de Minas/MG	cultivada
28	TCo	Luvissolo Crômico Órtico típico	São Mamede/PB	não cultivada

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

Análise	Unidade	Método
pH em água		Relação 1:2,5 de solo:água ⁽¹⁾
Matéria orgânica (MO)	g/kg	Método Walkley & Black
Cálcio trocável (Ca ²⁺)	cmol _c /dm ³	KCl 1 mol/L
Magnésio trocável (Mg ²⁺)	cmol _c /dm ³	KCl 1 mol/L
Acidez trocável (Al ³⁺)	cmol _c /dm ³	KCl 1 mol/L
Acidez potencial (H+Al)	cmol _c /dm ³	Ca(CH ₃ COO) ₂ 0,5 mol/L a pH= 7 ⁽¹⁾
Fósforo disponível	mg/dm ³	Mehlich-1
Fósforo remanescente (cP-rem)	mg/L	P na solução de equilíbrio (1:10 solo:solução com 60 mg/L de P) ⁽²⁾
Potássio disponível	mg/dm ³	Mehlich-1
Ferro disponível	mg/dm ³	Mehlich-1
Manganês disponível	mg/dm ³	Mehlich-1
Zinco disponível	mg/dm ³	Mehlich-1
Cobre disponível	mg/dm ³	Mehlich-1
Densidade aparente do solo	kg/dm ³	Método da proveta ⁽³⁾
Equivalente de umidade	kg/kg	Método da coluna de solo
Areia grossa	%	Dispersão com NaOH 0,1 mol/L ⁽⁴⁾
Areia fina	%	Dispersão com NaOH 0,1 mol/L ⁽⁴⁾
Silte	%	Dispersão com NaOH 0,1 mol/L ⁽⁴⁾
Classificação textural		Triângulo Textural ⁽³⁾

¹ Defelipo & Ribeiro (1997); ² Alvarez V. et al. (2000); ³ Teixeira et al. (2017); ⁴ Ruiz (2005).

Etapa 1

Nesta etapa, o extrator Mehlich-3 com a composição original foi comparado com o extrator E-1, que é o Mehlich-3 sem a presença de NH₄NO₃. O pH dos extratores foi medido e a extração foi realizada em 28 solos utilizando 10 cm³ de solo e 100 mL do extrator, em erlenmeyers de 125 mL, com cinco minutos de agitação a 200 rpm em mesa agitadora. Após o descanso de 16 h, alíquotas analíticas foram tomadas dos extratos sobrenadantes. Nas alíquotas dos extratos, foram determinados o pH e os teores de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, zinco, ferro, cobre e manganês. O P foi medido por espectrofotometria de absorção molecular (EAM) e o K por espectrofotometria de emissão de chama (EEC). Com exceção do P e do K, os demais elementos também foram dosados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Além disso, apenas para o Mehlich-3, todos os elementos foram dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido (EICP).

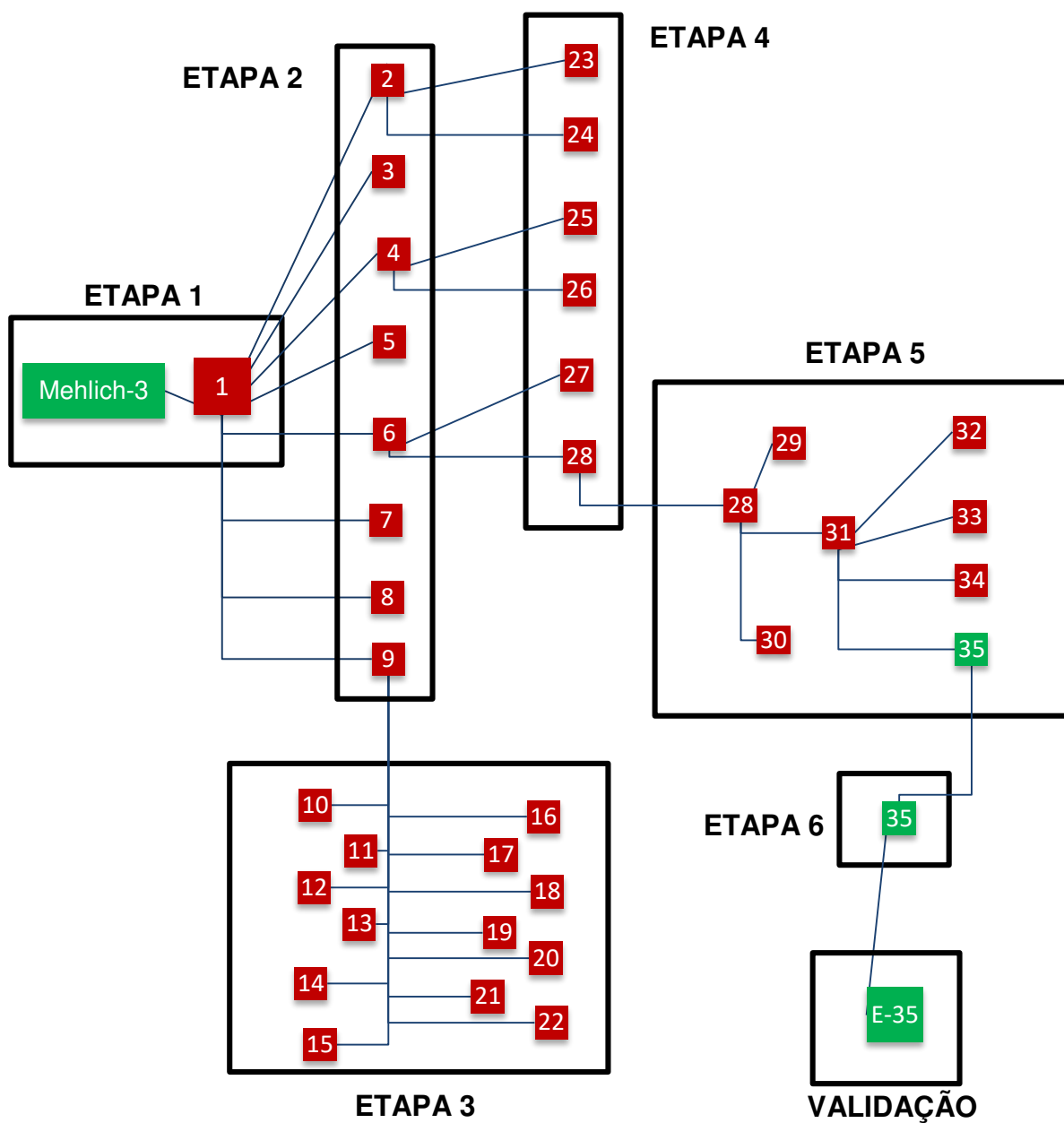
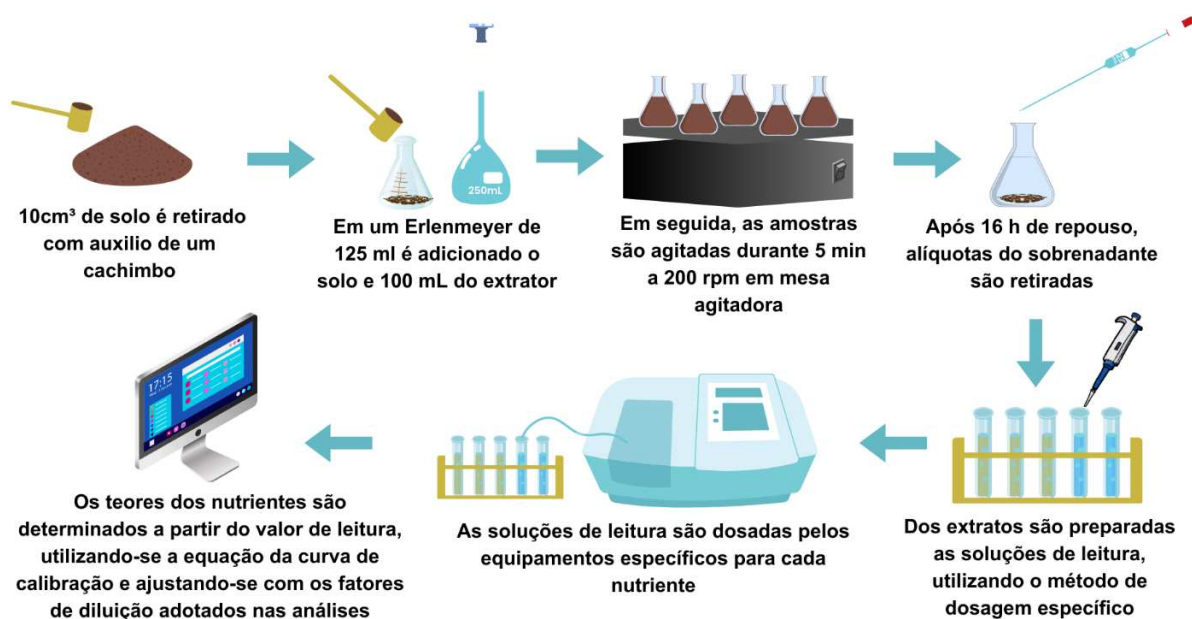


Figura 1. Fluxograma das etapas na evolução do estudo de ajustes no extrator Mehlich-3. Os números correspondem aos extratores com a composição e concentração descritas na Tabela 3.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 2. Representação esquemática do método de extração e dosagem dos nutrientes em amostras de solos.

Etapa 2

Nesta etapa avaliaram-se os extratores E-2 a E-9 constituídos por variações nas concentrações dos componentes do extrator E-1 e com ou sem a adição de NH_4OH , NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Tabela 3). Os extratores E-2, E-4 e E-6 foram modificados utilizando o dobro, $2/3$ e $1/3$, respectivamente, da concentração dos componentes do E-1. O extrator E-9 foi modificado com NH_4OH e HNO_3 na mesma concentração (e mais $1,3 \text{ mol/L}$ de HNO_3 já existente) para simular o reagente NH_4NO_3 em solução. Foram preparados 500 mL de cada extrator e o pH de cada um foi medido.

Tabela 3. Variações na composição e nas concentrações dos reagentes do extrator Mehlich-3, que constituíram os tratamentos na etapa 2

Extrator	NH ₄ NO ₃	NH ₄ F	CH ₃ COOH	HNO ₃	EDTA	NH ₄ OH	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄
mmol/L								
E-2		30	400	26,00	2,00			
E-3		30	200	263,00	2,00			125
E-4		25	200	21,65	1,66			
E-5		15	200	263,00	1,00		250	
E-6		25	200	17,32	1,33			
E-7		25	200	263,00	1,66			
E-8		15	400	263,00	1,00		250	
E-9		15	200	263,00	1,00	250		

Etapa 3

A partir do extrator E-9, que na etapa 2 foi o que apresentou o maior pH (7,8), foram derivados os extratores E-10 a E-22. Esses extratores compreenderam alterações na concentração do ácido acético (Tabela 4), componente ácido do Mehlich-3, com o objetivo de reduzir o pH para 2,5, conforme recomendado por Mehlich (1984). Nesta etapa, também foram preparados 500 mL dos extratores e apenas o pH foi avaliado.

Tabela 4. Variações na composição e nas concentrações dos reagentes do extrator Mehlich-3, que constituíram os tratamentos na etapa 3

Extrator	NH ₄ NO ₃	NH ₄ F	CH ₃ COOH	HNO ₃	EDTA	NH ₄ OH
mmol/L						
E-10		15	400	263,00	1,00	250
E-11		15	600	263,00	1,00	250
E-12		15	800	263,00	1,00	250
E-13		15	1000	263,00	1,00	250
E-14		15	1200	263,00	1,00	250
E-15		15	1600	263,00	1,00	250
E-16		15	1800	263,00	1,00	250
E-17		15	2200	263,00	1,00	250
E-18		15	2400	263,00	1,00	250
E-19		15	2600	263,00	1,00	250
E-20		15	2800	263,00	1,00	250
E-21		15	3500	263,00	1,00	250
E-22		15	4000	263,00	1,00	250

Etapa 4

Em uma quarta etapa avaliaram-se os extratores E-23 a E-28 (Tabela 5), que foram constituídos a partir dos extratores E-2, E-4 e E-6 (Figura 1), que na segunda etapa foram aqueles em que o pH mais se aproximou do pH 2,5, semelhante ao do

extrator Mehlich-3. Esses extratores compreenderam de alterações no extrator E-1 (Mehlich-3 sem o NH_4NO_3) com a inclusão ou não de NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de alterações nas concentrações dos demais componentes. Na etapa em questão, foi realizada a extração de fósforo dos cinco solos que apresentaram as maiores diferenças nos teores extraídos nos dois tratamentos da etapa 1, sendo estes: PVAe1, LVAd2, LAe, LVdf e MTr. O procedimento de extração seguiu o mesmo ilustrado na figura 2, e o P nos extratos foram determinados por EAM. Neste ensaio, foram utilizadas três repetições de cada solo. Os teores de P obtidos com os seis extratores foram comparados com aqueles obtidos pelo Mehlich-3 na etapa 1. Nesta etapa, o extrator E-28 (Tabela 5) foi o que, além de apresentar um pH de 2,5, também extraiu teores de fósforo dos cinco solos mais próximos aos obtidos com o extrator Mehlich-3.

Tabela 5. Variações na composição e nas concentrações dos reagentes do extrator Mehlich-3, que constituíram os tratamentos na etapa 4

Extrator	NH_4NO_3	NH_4F	CH_3COOH	HNO_3	EDTA	NH_4Cl	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
				mmol/L			
E-23		15	400	26,00	1,00		
E-24		30	400	26,00	2,00		125
E-25		30	400	26,00	2,00	250	
E-26		25	200	21,65	1,66		125
E-27		25	200	21,65	1,66	250	
E-28		20	200	17,32	1,33		

Etapa 5

A partir do extrator 28, foram derivados os extratores E-29 a E-35, conforme mostrado na tabela 6. Nesses extratores, variou-se a concentração do EDTA, seguindo o adotado por Mehlich (1984), e eles foram avaliados em uma quinta etapa. Nessa etapa, a extração foi realizada utilizando 15 solos com ampla variação em suas características, sendo eles: PVAe1, MTv1, MTr, LVe, CX1, RLe1, LVdf, LA, LAd1, LApf, LVAd2, LVAh, LAe, LVAd5 e LAd2, e que foi uma quantidade operacionalmente viável no momento das análises. Nos extratos, foram determinados os teores de P por EAM, K por EFC, Ca, Mg, Zn, Fe e Mn por EAA. No ensaio desta etapa os tratamentos foram 15 solos e os 8 extratores aplicados com três repetições.

Tabela 6. Variações na composição e nas concentrações dos reagentes do extrator Mehlich-3, que constituíram os tratamentos na etapa 5

Extrator	NH ₄ NO ₃	NH ₄ F	CH ₃ COOH	HNO ₃	EDTA
			mmol/L		
E-28		20	200	17,32	1,33
E-29		20	200	17,32	1,00
E-30		20	200	17,32	0,40
E-31		20	200	17,32	
E-32		20	200	17,32	0,50
E-33		20	200	17,32	0,80
E-34		20	200	17,32	0,70
E-35		20	200	17,32	0,60

Etapa 6

Na etapa em questão, o extrator E-35, que se mostrou equivalente ao extrator Mehlich-3 na etapa anterior, foi utilizado para a extração de nutrientes dos 28 solos listados na tabela 1, utilizando o método de extração ilustrado na figura 2. Foi utilizando três repetições e um delineamento inteiramente casualizado. Nos extratos, o P foi medido por EAM e o K por EEC. Com exceção do P e do K, os demais elementos também foram medidos por EAA e todos os elementos foram medidos por EICP. Os teores obtidos com o E-35 foram comparados com aqueles obtidos com o Mehlich-3 na etapa 1.

3.3. Métodos de dosagem

Em alíquotas tomadas dos extratos obtidos nas etapas 4, 5 e 6, procederam às dosagens dos elementos de interesse, utilizando as técnicas de espectrofotometria de absorção molecular (EAM), de emissão na chama (EEC), de absorção atômica (EAA) e espectrofotometria emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (EICP), conforme especificado na Tabela 7.

Tabela 7. Técnicas analíticas de dosagem de acordo com os elementos químicos extraídos do solo pelos extratores nas etapas de alteração e validação do extrator Mehlich-3

Técnica analítica	Elementos químicos
EAM	P
EEC	K
EAA	Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu
EICP	P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu

Previamente aos procedimentos de dosagem nos extratos, foram realizados os ajustes dos equipamentos com a solução de leitura do primeiro ponto de cada curva de calibração, ou seja, aquele que contém toda a matriz das soluções de leitura exceto os analitos. As equações matemáticas representativas das curvas padrões foram ajustadas a partir da intensidade do sinal do aparelho (absorvância ou emissão) em função das concentrações nas soluções de leitura.

3.3.1 Dosagem por espectrofotometria de absorção molecular (EAM)

Para dosagem do P por EAM utilizaram-se soluções de leitura de 10 mL adotando-se o método (5 + 5), isto é: alíquotas de 5 mL do extrato e 5 mL de reagente de trabalho de Braga & Defelipo (1974) modificado por Alvarez V. et al. s.d.¹ (RT m). O RT m é composto por 1,6 g de ácido ascórbico mais 200 mL da solução 725 m , diluídos para 1 L. A solução 725 m é composta de 2,0 g de subcarbonato de bismuto, 30,0 g de molibdato de amônio, 138 mL de ácido sulfúrico diluídos em 1 L de solução. Para obter as concentrações crescentes de P nas curvas de calibração foi utilizada solução padrão estoque 1000 mg/L de P da marca Specsol®, diluídas para obter a concentração de P em cada ponto da curva. A composição das soluções de leitura da curva de calibração, de acordo com o método 5 + 5, está descrita na Tabela 8. A alíquota do extrator com concentração dobrada ($aE-2x$) é utilizada para preservar a matriz na solução de leitura da curva. As leituras de absorvância foram realizadas em EAM da marca Biospectro® modelo SP-22, no comprimento de onda (λ) de 725 nm. As amostras com solução de leitura que atingiram absorvância acima daquela verificada para a maior concentração da curva de calibração foram diluídas utilizando-se o respectivo extrator como diluente.

¹ Alvarez, V. V.H; Fonseca, C. e Cantarutti, R.B. Dosagem colorimétrica de fósforo pelo complexo fosfo-molibdico reduzido em extratos com Mehlich-3. s.d. (artigo em processo de submissão, ainda não publicado)

Tabela 8. Alíquotas dos constituintes para compor 10 mL das soluções de leitura da curva de calibração para dosagem do P por espectrofotometria de absorção molecular para o método de dosagem 5 + 5 (5 mL do extrator e 5 mL do reagente de trabalho), para a concentração de até 1 mg/L de P

Concentração de P ⁽¹⁾ mg/L	aSPP ⁽²⁾	aH ₂ O	aE-2x ⁽³⁾ mL	aRTm ⁽⁴⁾
0,0	0,0	2,5	2,5	5,0
0,2	0,5	2,0	2,5	5,0
0,4	1,0	1,5	2,5	5,0
0,6	1,5	1,0	2,5	5,0
0,8	2,0	0,5	2,5	5,0
1,0	2,5	0,0	2,5	5,0

⁽¹⁾ Concentração da solução de leitura; ⁽²⁾ Solução padrão (SPP) contendo 4 mg/L de P; ⁽³⁾ Extrator duas vezes mais concentrado; ⁽⁴⁾ Reagente de trabalho para 10 mL de solução de leitura: 1,6 g de ácido ascórbico e 200 mL de '725m' para 1 L.

3.3.2 Dosagem por espectrofotometria de emissão na chama (EEC)

Para compor a curva de calibração utilizou-se uma solução padrão de 40 mg/L de K diluída a partir de solução estoque de 1 000 mg/L da marca Merck®. O volume da solução de leitura (20 mL) da curva de calibração foi composta pelas alíquotas da solução padrão com 40 mg/L de K, acrescida de 10 mL do extrator com concentração dobrada, para preservar a matriz e completando-se o volume com água, conforme descrito na tabela 9. As leituras da intensidade de emissão no EEC da marca MicroNal® modelo B462, foram feitas diretamente em alíquotas de cerca de 10 mL dos extratos. As amostras com solução de leitura que atingiram intensidade de emissão acima daquela verificadas para a maior concentração da curva de calibração foram diluídas utilizando-se o respectivo extrator como diluente.

Tabela 9. Alíquotas dos constituintes para compor 20 mL da solução de leitura da curva de calibração para dosagem do K por espectrofotometria de emissão de chama para concentrações de até 20 mg/L de K

Concentração de K ⁽¹⁾ mg/L	aSPK ⁽²⁾	aH ₂ O mL	aEx (2x) ⁽³⁾
0,0	0,0	10,0	10,0
0,0	0,0	10,0	10,0
4,0	1,0	9,0	10,0
8,0	2,0	8,0	10,0
12,0	3,0	7,0	10,0
16,0	4,0	6,0	10,0
20,0	5,0	5,0	10,0

⁽¹⁾ Concentração da solução de leitura; ⁽²⁾ Solução padrão (SPK) contendo 40 mg/L de K; ⁽³⁾ Extrator duas vezes mais concentrado

3.3.3 Dosagem por espectrometria de absorção atômica (EAA)

As dosagens de Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu foram feitas por meio do espectrômetro de absorção atômica das marcas Varian® modelo SpectrAA 220 FS ou Agilent Technologies® modelo 200 série AA.

Para Ca e Mg utilizou solução de leitura de 21 mL composta por 1 mL do extrato mais 20 mL do reagente de trabalho (RT). A solução RT foi composta de 6389,87 mg/L de SrCl₂.6H₂O. A curva de calibração foi composta por alíquotas da solução padrão mista de 210 mg/L de Ca e 21 mg/L de Mg, do extrator com concentração dobrada, do RT e água, como descrito na tabela 10. A solução padrão mista foi preparada pela diluição de alíquotas de solução estoque comercial da marca Merck®, de 1000 mg/L de Ca e Mg, respectivamente. As amostras com solução de leitura que atingiram absorvância acima daquela verificada para a maior concentração da curva de calibração foram diluídas a partir da solução de leitura adicionando-se alíquotas do RT.

Para a dosagem de Fe, Mn, Zn e Cu as leituras foram feitas diretamente em alíquotas de cerca de 10 mL dos extratos. Os 20 mL da solução de leitura da curva de calibração mista foi composta de alíquotas da solução padrão complexa (30, 10, 4, e 4 mg/L de Fe, Mn, Zn e Cu, respectivamente), 10 mL do extrator com concentração dobrada e alíquotas de água, conforme descrito na tabela 11. As amostras com solução de leitura que atingiram absorvância acima daquela verificadas para a maior concentração da curva de calibração foram diluídas utilizando-se o respectivo extrator como diluente.

Tabela 10. Alíquotas dos constituintes para compor 21 mL das soluções de leitura da curva de calibração para dosagem do Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atômica para o método de dosagem 1 + 20 (1 mL do extrator e 20 mL do reagente de trabalho), para a concentração de até 5,0 E 0,5 mg/L de Ca e Mg, respectivamente

Concentração ⁽¹⁾		aSPCaMg ⁽²⁾	aH ₂ O	aEx (2x) ⁽³⁾	aRTCaMg ⁽⁴⁾
Ca	Mg				
mg/L		mL			
0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	20,0
1,0	0,1	0,1	0,4	0,5	20,0
2,0	0,2	0,2	0,3	0,5	20,0
3,0	0,3	0,3	0,2	0,5	20,0
4,0	0,4	0,4	0,1	0,5	20,0
5,0	0,5	0,5	0,0	0,5	20,0

⁽¹⁾ Concentração da solução de leitura; ⁽²⁾ Solução padrão (SPCaMg) contendo 210,0 mg/L de Ca e 21,0 mg/L de Mg; ⁽³⁾ Extrator duas vezes mais concentrado; ⁽⁴⁾ Reagente de trabalho: 6 389,87 mg/L de SrCl₂.6H₂O.

Tabela 11. Alíquotas dos constituintes para compor 20 mL da solução de leitura da curva de calibração mista para dosagem do Fe, Mn, Zn e Cu por espectrofotometria de absorção atômica para concentrações de até 12, 5, 2 e 2 mg/L de Fe, Mn, Zn e Cu, respectivamente

Concentração ⁽¹⁾				aSP ⁽²⁾	aH ₂ O	aEx (2X) ⁽³⁾
Fe	Mn	Zn	Cu			
mg/L				mL		
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	10,0
1,5	0,5	0,2	0,2	1,0	9,0	10,0
3,0	1,0	0,4	0,4	2,0	8,0	10,0
6,0	2,0	0,8	0,8	4,0	6,0	10,0
9,0	3,0	1,2	1,2	6,0	4,0	10,0
12,0	4,0	1,6	1,6	8,0	2,0	10,0
15,0	5,0	2,0	2,0	10,0	0,0	10,0

⁽¹⁾ Concentração da solução de leitura; ⁽²⁾ Solução padrão (SP) contendo 30,0 mg/L de Fe e 10,0 mg/L de Mn, 4,0 mg/L de Zn e 4,0 mg/L de Cu; ⁽³⁾ Extrator duas vezes mais concentrado.

3.3.4 Dosagem por espectrofotometria emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (EICP)

Com o espectrofotômetro emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (marca PerkinElmer®, modelo Optima 8300) foi dosado o P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em leituras feitas diretamente no extrato. Para a curva de calibração, foi utilizado as soluções padrão multielementar preparada pela diluição de alíquotas das soluções

estoques já indicados anteriormente, com concentrações de 1 000 mg/L em água ultrapura. O volume de 30 mL da solução de leitura da curva padrão multielementar foi preparada por alíquotas da solução padrão multielementar, 15 mL do extrator com concentração dobrada e alíquotas de água (Tabela 12).

Tabela 12. Curva de calibração do espectrofotômetro de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado para a leitura multielementar (10 mL de extrato) na relação solo:extrator 1:10

Concentração ⁽¹⁾								aSPM ⁽²⁾	H ₂ O	aEx_(2X) ⁽³⁾
P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu			
mg/L								mL		
0,0	0	0	0,0	0	0,0	0,00	0,00	0,00	15,00	15
0,2	2	10	1,6	2	1,0	0,10	0,04	1,50	13,50	15
0,4	4	20	3,2	4	2,0	0,20	0,08	3,00	12,00	15
0,6	6	30	4,8	6	3,0	0,30	0,12	4,50	10,50	15
0,8	8	40	6,4	8	4,0	0,40	0,16	6,00	9,00	15
1,0	10	50	8,0	10	5,0	0,50	0,20	7,50	7,50	15
1,5	15	75	12,0	15	7,5	0,75	0,30	11,25	3,75	15
2,0	20	100	16,0	20	10,0	1,00	0,40	15,00	0,00	15

⁽¹⁾ Concentração da solução de leitura; ⁽²⁾ Solução padrão multielementar (SPM) contendo 4 mg/L de P, 40,0 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; ⁽³⁾ Extrator com 2x de concentração.

3.4 Validação do extrator E-35

Para a validação foram utilizadas 54 amostras de solo com ampla variação quanto ao fator capacidade de P, caracterizado pelo teor de P remanescente e quanto ao teor de matéria orgânica. Estes são solos de clientes do Laboratório de Análises de Rotina para Fertilidade e Física do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, que já haviam sido analisadas a partir dos procedimentos de extração pelos Melhich-1 (P, K, Fe, Mn, Zn e Cu) e KCl 1 mol/L e dosagens pela EAM (P), EEC (K) e EAA (Fe, Mn, Zn e Cu). As 54 amostras foram submetidas à extração com Melhich-3 e com E-35, utilizando 10 cm³ de solo e 100 mL do extrator, em erlenmeyers de 125 mL, com cinco minutos de agitação a 200 rpm em mesa agitadora. As alíquotas analíticas foram tomadas dos extratos sobrenadantes. A dosagem dos analitos foram por estes mesmos procedimento analíticos.

3.5 Análises estatísticas

Os teores dos elementos extraídos dos 28 solos pelos extratores E-1 (Etapa 1) e E-35 (Etapa 6) foram comparados aos teores extraídos pelo extrator Mehlich-3 (Etapa 1) por meio do procedimento estatístico para testar a identidade de métodos analíticos proposto por Leite e Oliveira (2002). O mesmo procedimento foi adotado também para comparar os teores de cada analitos obtidos pelos diferentes métodos analíticos (EAM, EEC, EAA) com os teores obtidos pelo método EICP.

De acordo com este procedimento estatístico os teores obtidos pelo extrator modificado (Y_j) foram relacionados com aqueles obtidos pelo extrator Mehlich-3 em sua composição original (Y_i) por meio da função

$$Y_j = \beta_0 + \beta_1 Y_i \quad \text{eq. 1}$$

A mesma relação funcional foi estabelecida entre os teores obtidos pelo método analítico alternativo (EICP) (Y_j) e os teores pelo método convencional (Y_i) para cada analito.

O procedimento avalia simultaneamente as hipóteses: $H_0: \beta_0 = 0$ e $H_0: \beta_1 = 1$, ou seja, $H_0: \beta' = [0 \ 1]$, o que é feito por meio da estatística F ($F(H_0)$). Estima-se o erro médio associado ao modelo de regressão (\bar{e}) por meio da expressão:

$$\bar{e} = \frac{\sum[(Y_{ji} - Y_{li})/Y_{li}]}{n},$$

em que, Y_{ji} e Y_{li} corresponde aos valores para os métodos Mehlich-3 modificados (ou método analítico alternativo EICP) e aos valores para o método Mehlich-3 original (ou os métodos analíticos EAM, EEC, EAA, respectivamente estimados pela regressão da eq.1. O teste da hipótese $H_0: \bar{e} = 0$ e feito por meio da estatística t ($t_{\bar{e}}$).

O procedimento estima ainda o coeficiente de correlação linear entre as variáveis y_j e y_i ($r_{y_j y_i}$) e a compara com o \bar{e} por meio da expressão $(1 - |\bar{e}|)$. As decisões para a equivalência, ou não, entre as estimativas y_j (alternativa) e y_i (convencional) foram tomadas de acordo com as regras sumariadas na tabela 13.

Para a validação os resultados obtidos tanto com o Mehlich-3 como com o E-35 foram correlacionados com os respectivos resultados obtidos a partir dos procedimentos de extração pelos extratores Mehlich-1 e KCl 1 mol/L no Laboratório de Análises de Rotina para Fertilidade e Física do Solo.

Tabela 13. Regra de decisão para a o teste de identidade de métodos analíticos

Situação	F (H ₀)	t _ē	r _{yj y_l}	Decisão
1	ns	ns	$r_{yj y_l} \geq (1 - \bar{e})$	$Y_j = Y_l$
2	ns	ns	$r_{yj y_l} \leq (1 - \bar{e})$	$Y_j \neq Y_l$
3	ns	*	$r_{yj y_l} \geq (1 - \bar{e})$	$Y_j \neq Y_l$
4	ns	*	$r_{yj y_l} \leq (1 - \bar{e})$	$Y_j \neq Y_l$
5	*	ns	$r_{yj y_l} \geq (1 - \bar{e})$	$Y_j \neq Y_l$
6	*	ns	$r_{yj y_l} \leq (1 - \bar{e})$	$Y_j \neq Y_l$
7	*	*	$r_{yj y_l} \geq (1 - \bar{e})$	$Y_j \neq Y_l$
8	*	*	$r_{yj y_l} \leq (1 - \bar{e})$	$Y_j \neq Y_l$

ns e * correspondem, respectivamente, não significativo e significativo ao nível α de probabilidade. Fonte: Leite & Oliveira (2002).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos solos

De acordo com a classificação dos solos pelo Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (Santos et al., 2018) mostrados na tabela 14, é possível observar a existência de uma diversidade de classes de solos, e que por conseguinte, representam boa parte dos solos brasileiros, segundo IBGE (2023). Dentre os 28 solos analisados, a classe predominante foi a dos Latossolos, com 14 amostras. Também foram encontradas amostras das classes dos Argissolos, Chernossolos, Cambissolos, Neossolos, Nitossolos e Luvisolos. Segundo Ker et al. (2015), as classes dos Latossolos, Argissolos e Nitossolos têm como maior predominância a existência de minerais que sofreram grande alteração no intemperismo, como os óxidos de Fe, Al e Mn, além de quartzo e caulinita. Já as classes dos Chernossolos e Luvisolos, que são menos intemperizados que os demais citados, possuem predominantemente uma mineralogia caracterizada por minerais menos alterados, os chamados 2:1 (vermiculita, esmectita e montmorilonita), sendo este último o mineral que caracteriza o solo dois (Chernossolo Vértico).

Ampla variabilidade foi observada em cada característica química e física dos solos, conforme indicado pelos valores de coeficientes de variação (CV). Por exemplo, os valores de fósforo remanescente (Prem) das amostras variaram entre 6,0, 30,0 e 48,1 mg/L para valores mínimos, médios e máximos, respectivamente, com um CV de 43%. Isto é relevante porque indica ampla variação dos solos quanto ao fator capacidade para P. Essa variabilidade pode ser entendida observando os teores de argila, com mínimo de 16% e máximo de 78% e CV de 31%, e a classe textural dos solos que variaram desde franco-arenosa à muito argilosa (Tabela 15). O solo LVA2, por exemplo, com alto teor de argila (78%) e classificação textural como muito argilosa, apresentou o menor valor de Prem (6,0 mg/L). Já o solo RLe2, com menor teor de argila (29%) e maior teor de areia (34%) e silte (25%), apresentou um valor médio de Prem (30 mg/L). Além disso, a grande variabilidade no teor de matéria orgânica (CV de 63%) sugere que os solos possuem diferentes capacidades tampão de acidez e capacidade de troca catiônica (CTC). Segundo Novais e Smyth (1999), essas características juntas refletem na capacidade de reposição do nutriente da fase sólida para a fase líquida do solo.

Dentre os solos, 11 foram classificados como eutróficos (PVAe1, LVe, RLe1, LAe, LAe1, PVAe2, PVAe3, LAe2, NVe, PVAe4 e RLe2), enquanto os outros 17 foram como distróficos, (MTv1, MTr, CX1, LVdf, LA, LAd1, LApf, LVAd2, LVAh, LVAd3, LVAd4, LVAd5, LAd2, MTv2, TPo, CX2 e TCo).

Esta ampla variabilidade dos teores de nutrientes das amostras auxiliará a evidenciar a sensibilidade de extração em solos com altos e baixos teores desses nutrientes. Para o teor de fósforo, o CV foi de 122%, com valores variando entre 0,1 e 75,1 mg/dm³, com uma média de 19,1 mg/dm³. Para os solos com baixo teor de P, a classe predominante foi a dos Latossolos. Para o potássio, o CV foi de 87%, com valores variando entre 5 e 345 mg/dm³, com uma média de 100 mg/dm³. Para o cálcio, o CV foi de 146%, com valores variando entre 0,05 e 26,36 cmol_c/dm³. Para o magnésio, o CV foi de 99%, com valores mínimos de 0,04 e máximo de 10,24 cmol_c/dm³. Também foram observadas variações nos teores de ferro (41%), manganês (181%), cobre (82%) e zinco (92%).

Tabela 14. Caracterização química de 28 amostras de solos

Solo	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	MO	Prem	Cu	Mn	Fe	Zn
		----mg/dm ³ ---		----- cmol _c /dm ³ -----				g/kg	mg/L		-----mg/dm ³ -----		
PVAe1	5,93	1,5	32	3,52	2,51	0,02	1,3	2,1	24,5	0,37	180,5	50,3	1,61
MTv1	6,23	2,2	41	11,03	7,12	0,00	1,2	2,9	29,4	4,38	75,7	43,1	1,88
MTr	7,75	9,5	130	24,31	5,02	0,00	1,4	4,5	27,3	2,63	455,2	18,1	1,50
LVe	6,12	2,0	112	6,69	1,78	0,00	2,0	5,5	25,7	1,69	41,9	29,7	0,71
CX1	4,99	0,3	20	0,82	0,08	0,12	0,2	1,7	25,4	0,59	19,9	45,4	0,36
RLe1	5,57	66,5	345	26,36	10,24	0,00	0,8	8,6	26,1	5,75	385,9	29,2	7,70
LVdf	5,19	20,4	36	0,43	0,29	0,23	2,0	2,0	7,6	2,73	12,2	37,6	0,74
LA	6,38	57,7	322	4,84	3,10	0,00	2,1	2,3	30,7	2,58	198,2	57,2	5,41
LAd1	5,29	5,5	45	2,31	1,48	0,00	5,5	5,4	11,9	1,34	8,6	32,4	1,85
LVpf	6,05	1,4	11	1,97	0,34	0,00	1,6	1,6	9,1	0,41	46,5	37,4	2,45
LVAAd2	5,24	0,6	33	0,28	0,08	0,00	1,4	0,9	6,0	0,20	1,5	33,6	0,30
LVAh	4,92	1,1	46	1,87	1,95	0,25	2,3	9,1	11,2	0,61	15,8	46,5	1,97
LVAAd3	5,08	0,3	17	0,23	0,22	0,97	5,0	2,4	13,1	1,73	8,0	34,9	0,39
LVAAd4	4,80	0,1	5	0,11	0,04	0,49	1,6	0,5	34,9	0,34	0,3	28,1	0,29
LAe	5,57	9,9	118	2,49	2,05	0,00	1,9	1,6	48,1	1,22	6,5	45,1	5,37
LVAAd5	4,71	0,9	19	0,05	0,05	0,27	3,3	1,4	22,4	0,41	6,2	33,2	0,34
LAd2	5,10	1,9	47	0,47	0,42	0,09	2,8	1,7	30,0	0,60	16,0	20,2	0,49

Continua

Tabela 14. Caracterização química de 27 amostras de solos

Solo	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	MO	Prem	Cu	Mn	Fe	Zn
		----mg/dm ³ ----		----- cmol _c /dm ³ -----				g/kg	mg/L	-----mg/dm ³ -----			
LAe1	4,21	34,3	188	2,38	1,71	0,00	3,9	3,2	33,8	2,36	72,1	90,2	2,03
PVAe2	5,23	1,9	107	2,05	2,60	0,00	3,2	3,9	24,7	0,35	8,3	83,1	0,32
PVAe3	4,25	12,0	194	3,14	2,70	0,00	2,3	3,9	23,3	0,69	6,4	60,7	0,69
LAe2	5,23	3,6	109	2,12	2,09	0,00	4,0	3,6	21,2	0,25	4,1	75,4	0,35
MTv2	4,58	75,1	176	4,21	2,67	0,00	4,0	5,9	26,5	4,23	9,2	66,1	4,23
TPo	4,27	49,6	91	3,72	3,01	0,00	2,7	4,7	26,5	5,10	13,2	51,2	4,87
NVe	4,89	14,4	117	4,48	2,99	0,00	1,6	6,5	15,3	2,14	17,4	53,1	1,98
CX2	5,23	15,9	119	4,57	3,06	0,00	1,8	2,4	15,3	2,20	16,2	58,9	2,01
PVAe4	6,14	20,8	156	2,63	1,33	0,00	5,3	6,9	14,5	2,69	8,1	88,7	1,87
RLe2	5,24	37,4	34	2,09	1,67	0,00	3,2	2,6	29,9	2,47	9,2	62,1	2,41
TCo	4,52	52,6	131	2,73	2,27	0,00	3,5	2,7	40,2	3,20	101,2	85,1	3,36
Menor	4,21	0,1	5	0,05	0,04	0,00	0,2	0,5	6,0	0,20	0,3	18,1	0,29
Maior	7,75	75,1	345	26,36	10,24	0,97	5,5	9,1	48,1	5,75	455,2	90,2	7,70
Média	5,31	19,1	100	4,35	2,25	0,09	2,6	3,6	23,0	1,90	62,3	49,9	2,05
CV	14,5	122,9	87,0	146,1	99,5	239,9	53,0	63,0	43,4	82,2	181,9	41,4	92,7

pH em água (relação 1:2,5 de solo:água); P, K, Fe, Mn, Zn e Cu por Mehlich-1; Ca²⁺, Mg²⁺, M^{x+} (Acidez Trocável) por KCl 1 mol/L; HAl (Acidez Potencial) por (CH₃COOH)₂Ca 0,5 mol/L a pH 7; MO (Matéria Orgânica do Solo) pelo método Walkley-Black; P-rem – Fósforo remanescente (ALVAREZ V. et al., 2000).

Tabela 15. Caracterização física de 28 amostras de solos

Solo	DS	EU	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classificação Textural
	kg/dm ³	kg/kg	----- % -----				
PVAe1	1,09	0,28	33,3	7,5	13,4	45,8	Argilosa
MTv1	1,27	0,22	23,0	23,1	20,9	33,0	Franco-Argilo-Arenosa
MTr	1,17	0,30	22,1	17,3	15,9	44,7	Argilosa
LVe	1,06	0,23	15,4	4,2	25,6	54,8	Argilosa
CX1	1,15	0,21	4,8	13,8	48,5	32,9	Franco-Argilo-Siltosa
RLe1	1,07	0,30	16,2	8,3	38,2	37,3	Franco-Argilosa
LVdf	1,23	0,24	7,0	9,2	52,4	31,3	Franco-Argilo-Siltosa
LA	1,12	0,30	20,7	11,5	15,2	52,6	Argilosa
LAd1	1,01	0,29	6,0	5,8	27,8	60,4	Muito Argilosa
LVpf	2,18	0,11	37,5	18,3	27,8	16,5	Franco Arenosa
LVAAd2	1,00	0,30	10,0	10,0	2,0	78,0	Muito Argilosa
LVAh	0,89	0,34	32,9	8,2	15,9	43,0	Argilosa
LVAAd3	1,00	0,30	14,7	10,4	10,7	64,2	Muito Argilosa
LVAAd4	1,43	0,09	34,0	42,5	2,8	20,7	Franco-Argilo-Arenosa
LAe	1,35	0,09	55,6	15,0	5,2	24,2	Franco-Argilo-Arenosa
LVAAd5	1,26	0,10	21,5	47,5	4,3	26,7	Franco-Argilo-Arenosa

Continua

Tabela 15. Caracterização física de 28 amostras de solos

Solo	DS	EU	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classificação Textural
	kg/dm ³	kg/kg	----- % -----				
LAe1	1,18	0,16	40,5	12,1	4,0	43,4	Argilo-Arenosa
PVAe2	0,91	0,45	25,9	8,8	20,1	45,2	Argilosa
PVAe3	1,02	0,32	12,8	5,0	19,5	62,7	Muito Argilosa
LAe2	1,14	0,35	29,2	8,1	18,1	44,6	Argilosa
MTv2	1,13	0,34	30,0	7,8	19,4	42,8	Argilosa
TPo	1,02	0,36	8,2	10,3	18,8	62,7	Muito Argilosa
NVe	1,04	0,32	9,7	8,2	17,8	64,3	Muito Argilosa
CX2	1,03	0,33	11,2	6,9	13,2	68,7	Muito Argilosa
PVAe4	1,05	0,31	9,6	6,9	16,7	66,8	Muito Argilosa
RLe2	1,01	0,32	9,9	10,3	16,4	63,4	Muito Argilosa
TCo	1,44	0,08	20,1	25,3	25,3	29,3	Franco-Argilo-Arenosa
LAe1	1,17	0,16	39,2	13,2	4,2	43,4	Argilo-Arenosa
Menor	0,89	0,08	4,8	4,2	2,0	16,5	-
Maior	2,18	0,45	55,6	47,5	52,4	78,0	-
Média	1,16	0,26	21,4	13,8	20,4	44,2	-
CV	20,9	38,0	12,9	73,0	61,7	31,3	

DS (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).

4.2. Constatação de magnésio na composição do NH_4NO_3

Durante a análise de curvas de calibração para magnésio pela EICP, foi observado um alto valor de intercepto na equação (Figura 3), o que possivelmente indicaria a presença de interferências ou erros sistemáticos, que poderiam estar afetando os parâmetros da equação.

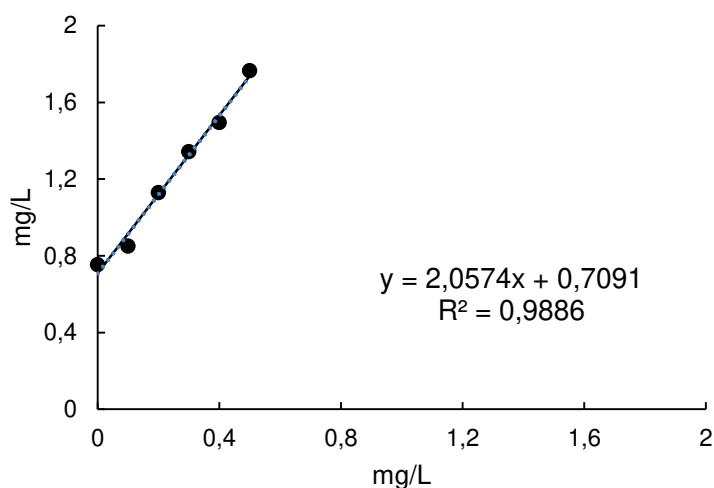


Figura 3. Curva de calibração com os respectivos coeficientes linear (b_0), angular (b_1) e de determinação (R^2) para Mg dosado por EICP, utilizando como matriz o extrator Mehlich-3 contendo o NH_4NO_3 com evidência da presença de Mg.

Após uma investigação minuciosa e rigorosa de todos os componentes utilizados nas análises, incluindo reagentes, recipientes e a água para o preparo das soluções, foi constatado que o magnésio estava presente no NH_4NO_3 . Para detalhar essa observação, foi realizado um teste utilizando NH_4NO_3 de duas marcas: a primeira da Química Moderna®, com quatro amostras de recipientes diferentes de um mesmo lote (06474), e a segunda da Vetec®, lote DCBC7868V, com uma amostra. Foi preparada uma curva de calibração para magnésio utilizando água como matriz, e lida no espectrofotômetro de absorção atômica (Tabela 16). As soluções para dosagem de cada amostra foram preparadas contendo apenas os respectivos NH_4NO_3 na concentração de 250 mmol/L, que é equivalente à concentração no extrator Mehlich-3, e água.

Tabela 16. Concentrações de Mg das soluções de NH_4NO_3 a 250 mmol/L^{-1} de duas marcas, obtidas em espectrofotômetro de absorção atômica

Química Moderna				Vetec
Reagente 1	Reagente 2	Reagente 3	Reagente 4	Reagente 5
		mg/L		
0,57	0,87	0,54	0,52	0,00

De acordo com os resultados obtidos, foi observado a presença de magnésio em todas as amostras da marca Química Moderna®. No entanto, no reagente da marca Vetec®, o Mg não foi detectado. Uma possível explicação para a presença desse elemento no reagente é o uso de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) pelos fabricantes para reduzir a higroscopicidade do sal. Isso é feito para que o reagente mantenha condições adequadas de umidade para comercialização e para prolongar seu armazenamento pelos fabricantes, conforme apontado por Babrauskas e Leggett (2020). No entanto, não há informações sobre a presença desse elemento nas especificações nas embalagens do produto. Constatou-se apenas a indicação de teores para cloreto, nitrito, fosfato, sulfato, metais pesados (Pb), ferro (Fe), materiais insolúveis e resíduos após evaporação.

Foi realizado um ensaio para avaliar a influência do NH_4NO_3 com Mg nos teores de Mg recuperados dos solos pelo extrator Mehlich-3. Foram utilizadas amostras dos 28 solos (Tabela 1) e o extrator Mehlich-3 foi preparado utilizando o NH_4NO_3 do reagente 2 (com Mg) e do reagente 5 (sem Mg) (Tabela 16). Além disso, foram preparadas curvas de calibrações utilizando os dois extratores Mehlich-3, para dosagens por EICP, e o cálculo dos limites de detecção e de quantificação utilizando dosagens de 12 amostras em branco (Tabelas 17 e 18).

Tabela 17. Curvas de calibração para dosagem do Mg por espectrofotometria emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (EICP) nos extratos de Mehlich-3 com o NH_4NO_3 com Mg (reagente 2) e com o sem Mg (reagente 5)

Reagente 2	Reagente 5
$\bar{y} = -0,3434 + 2,9267 x$	$\bar{y} = -0,0554 + 1,0058 x$
$R^2 = 0,9875$	$R^2 = 0,9996$

y- Resposta analítica (intensidade de emissão) média de três repetições; x- Concentração do analito na solução de leitura, em mg/L; LS- Limite superior da curva de calibração, em mg/L.

Tabela 18. Valores de limite de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) em mg/L para dosagem do Mg por espectrofotometria emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (EICP) nos extratos de Mehlich-3 com o NH_4NO_3 com Mg (reagente 2) e com o sem Mg (reagente 5)

Reagente 2		Reagente 5	
LoD	LoQ	LoD	LoD
9,0076	30,0252	0,1169	0,3898

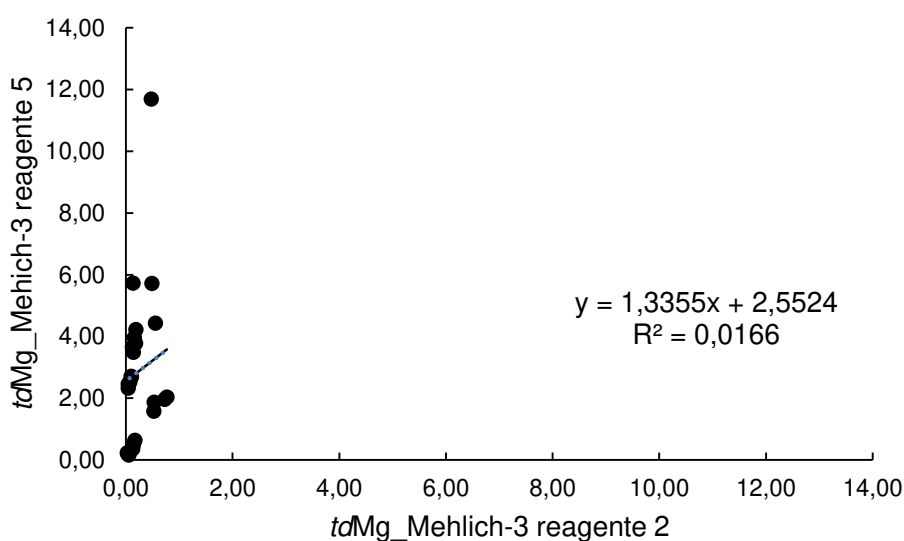


Figura 4. Regressão linear entre os teores de Mg^{2+} ($\text{cmol}_c/\text{dm}^3$) de 28 solos recuperados com o extrator Mehlich-3 com o NH_4NO_3 com Mg (reagente 2) em função ao recuperado com o extrator com o NH_4NO_3 sem Mg (reagente 5), em dosagem por EICP.

Na equação obtida pela curva de calibração com o NH_4NO_3 contendo Mg, os parâmetros obtidos pela curva NH_4NO_3 sem Mg caracterizaram-se pelos valores de intercepto e inclinação diferentes aos ideais, diferentemente da curva do reagente 5, mesmo que ambos apresentassem valores de coeficiente de determinação maiores. É possível observar que a presença do magnésio no NH_4NO_3 interferiu nos teores de magnésio nas 28 amostras de solos (Figura 4). Isto pode ser explicado pelo maior valor de intercepto e inclinação na equação da curva de calibração, isto faz com que no ajuste matemático, o divisor ($b_1 = 2,9267$) no reagente 2 seja maior que o obtido pelo reagente 5 ($b_1 = 1,0058$), e conseqüentemente resultando em menores valores (Tabela 17). Além disso, muitos solos situaram abaixo dos limites de detecção e de quantificação no extrator com reagente 2, cujo valores dos limites foram superiores,

fazendo com que apenas teores acima destes sejam quantificados (Tabela 18). Esses resultados demonstram a importância de garantir a qualidade dos reagentes utilizados nas análises para obter resultados precisos e confiáveis.

A falta de especificação sobre a presença de Mg do NH_4NO_3 pode comprometer a eficiência do extrator Mehlich-3 para quantificar os teores de Mg^{2+} em amostras de solos, comprometendo o seu caráter multielementar.

4.3. Alterações e ajustes do extrator Mehlich-3

4.3.1. Efeito do NH_4NO_3 no extrator Mehlich-3

Na primeira etapa da pesquisa buscou-se determinar o efeito da omissão do NH_4NO_3 no Mehlich-3 na extração de nutrientes nos solos. Para isso, os teores recuperados pelo extrator E-1 (CH_3COOH 0,2 mol/L, NH_4F 15 mmol/L, HNO_3 13 mmol/L e EDTA 1 mmol/L) foram confrontados aos obtidos pelo Mehlich-3.

A completa ausência do NH_4NO_3 no extrator Mehlich-3 produziu diferentes efeitos sobre a extração de nutrientes nos solos (Tabela 19 e Figura 5). O coeficiente de determinação obtido para os oito nutrientes resultou em um mínimo de 0,19 e máximo de 0,98 de aproximação com o obtido com Mehlich-3. Fósforo e zinco apresentaram os maiores valores (0,98), enquanto o menor foi para Mg (0,19) e Ca (0,32). No caso do fósforo, entende-se que a ação do íon NO_3^- do NH_4NO_3 não influenciou a extração do P-lábil, assim como os cátions NH_4^+ e H^+ dos componentes do extrator para os nutrientes catiônicos como Fe e Zn. No entanto, para os macronutrientes como Ca, Mg e o micronutriente Mn, a coerência foi menor, tendo estes os menores valores de coeficiente de determinação.

Ao analisar os teores de K, notou-se uma discrepância de valores com os solos LA e RLe1. Em LA com E-1, o teor foi notadamente menor que em Mehlich-3, sendo 178,9 mg/dm^3 para E-1 e 408,2 mg/dm^3 em Mehlich-3. Em contraste, em RLe1, o teor em E-1 foi maior (386,5 mg/dm^3) que em Mehlich-3 (356,0 mg/dm^3). Embora os demais solos apresentassem teores próximos aos recuperados pelo Mehlich-3, o fato de que estes dois solos estavam no limite superior da reta influenciou o comportamento da regressão linear, resultando em 0,79 de coeficiente de determinação. Sem a inclusão desses dois solos, o coeficiente de determinação aumentou para 0,96, ao qual é evidenciado na figura 5.

A discrepância observada nos teores de Ca e Mg do E-1 em relação ao Mehlich-3 destaca a maior participação do íon NH_4^+ do NH_4NO_3 na extração desses nutrientes. Com exceção de Ca e Mg, os demais nutrientes mostraram consistência em relação ao extraído por Mehlich-3. No entanto, nenhum deles apresentou equivalência, uma vez que os valores de β_0 e β_1 diferiram significativamente de zero e um a 5% de significância. Portanto, de acordo com os resultados do modelo de Leite e Oliveira (2002) (Tabela 20), nenhum nutriente resultou em identidade à Mehlich-3.

Tabela 19. Teores dos nutrientes recuperados de 28 solos, pelo extrator Mehlich-3 (M-3) e pelo extrator E-1, que corresponde ao M-3 sem o NH_4NO_3 sendo as dosagem feitas por espectrofotometrias de absorção molecular (P), de emissão de chama (K) e de absorção atômica (Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu)

Solo	M-3	E-1	M-3	E-1	M-3	E-1	M-3	E-1	M-3	E-1	M-3	E-1	M-3	E-1	M-3	E-1
	P		K		Ca		Mg		Cu		Mn		Fe		Zn	
	mg/dm ³				cmol _c /dm ³				mg/dm ³							
PVAe1	1,6	1,4	34,8	26,2	3,60	0,72	2,71	0,38	0,7	0,5	221,0	149,4	99,8	89,2	2,1	2,1
MTv1	3,7	3,3	44,0	22,2	12,04	0,94	4,43	0,93	4,5	4,0	70,6	323,6	168,3	170,3	1,4	1,6
MTr	7,9	6,2	135,7	84,4	21,33	2,44	7,20	0,25	2,6	2,4	78,6	67,3	111,0	99,7	0,9	1,3
LVe	2,0	2,0	117,4	64,2	8,88	2,07	2,24	0,36	1,6	1,4	21,6	17,0	65,2	60,8	0,2	0,5
CX1	0,1	0,1	23,5	10,9	0,88	0,59	0,23	0,04	0,7	0,4	13,7	10,5	46,5	38,7	0,0	0,2
RLe1	61,3	62,0	356,0	386,5	13,55	0,57	11,69	0,34	5,8	5,3	236,6	147,7	168,7	146,3	7,3	6,6
LVdf	19,2	14,7	39,4	34,9	0,50	0,36	0,45	0,15	4,8	2,6	101,7	8,4	75,3	62,5	0,7	0,7
LA	33,3	33,4	408,2	178,9	4,34	1,23	3,78	0,56	2,3	1,6	196,8	112,2	135,2	117,6	4,4	3,6
LAd1	9,9	7,3	45,4	35,6	2,74	1,94	1,87	0,86	1,4	1,0	3,9	2,8	70,9	60,2	1,3	1,4
LVpf	0,6	0,5	6,3	14,3	2,59	2,26	0,63	0,29	0,4	0,2	25,2	23,5	53,3	47,6	1,1	1,6
LVAd2	0,2	0,2	2,4	7,6	0,36	0,26	0,23	0,04	0,2	0,1	1,0	0,4	32,9	18,7	0,0	0,1
LVAh	3,4	3,2	52,0	36,9	1,79	0,46	2,03	0,39	0,5	0,4	13,0	6,0	123,3	119,0	1,4	1,4
LVAd3	0,6	0,5	14,3	16,9	0,26	0,17	0,35	0,09	1,3	0,9	27,7	18,8	66,0	55,0	0,0	0,1
LVAd4	0,7	0,3	0,0	5,6	0,16	0,11	0,18	0,02	0,2	0,1	0,7	0,3	39,4	33,3	0,0	0,1
LAe	12,0	11,3	155,8	126,7	3,09	1,02	2,52	0,49	1,1	0,9	4,5	3,4	111,9	105,4	4,6	5,1
LVAd5	0,6	0,7	8,3	18,9	0,08	0,09	0,15	0,03	0,4	0,2	3,3	2,4	45,2	38,2	0,0	0,1
LAd2	10,8	10,6	30,1	30,9	0,50	0,36	0,51	0,20	0,6	0,4	11,3	8,2	41,6	39,7	0,1	0,2
LAe1	28,0	26,7	226,9	140,3	2,72	0,87	1,96	0,38	2,9	2,2	96,9	181,4	115,1	98,6	1,6	1,6
PVAe2	2,8	2,4	108,2	76,1	2,93	0,84	3,48	0,69	0,4	0,2	8,3	6,0	81,1	70,2	2,0	1,9
PVAe3	16,3	12,7	220,3	147,0	4,91	1,44	3,97	0,84	0,8	0,5	7,9	5,2	77,2	58,5	5,0	4,6
LAe2	5,4	5,3	121,4	85,5	2,61	0,96	2,46	0,60	0,3	0,3	4,6	4,0	75,5	75,9	2,2	2,5
MTv2	61,7	67,3	180,6	115,0	6,08	1,73	3,65	0,77	4,5	4,0	13,9	10,9	76,1	71,7	12,2	10,8
TPo	45,8	45,7	102,2	76,1	5,82	1,78	4,22	0,94	4,7	4,3	14,3	11,6	62,2	54,0	13,7	13,3
NVe	18,8	19,7	116,8	79,5	7,51	1,09	5,72	0,54	2,0	1,7	16,6	13,7	59,2	48,2	3,5	3,4
CX2	24,3	21,5	123,4	82,8	7,43	1,70	5,72	0,90	2,0	1,8	15,5	13,6	63,6	57,6	2,9	3,2
PVAe4	15,0	12,6	102,2	74,1	2,99	0,97	1,57	0,32	2,6	2,0	9,9	8,3	85,9	84,9	4,3	4,1
RLe2	42,8	36,1	34,8	28,2	3,08	0,99	2,33	0,49	2,6	1,9	11,5	8,0	81,2	60,3	2,8	2,6
TCo	45,7	42,8	171,4	95,1	3,28	0,93	2,69	0,43	3,4	2,0	105,6	60,0	93,4	61,1	3,5	2,5

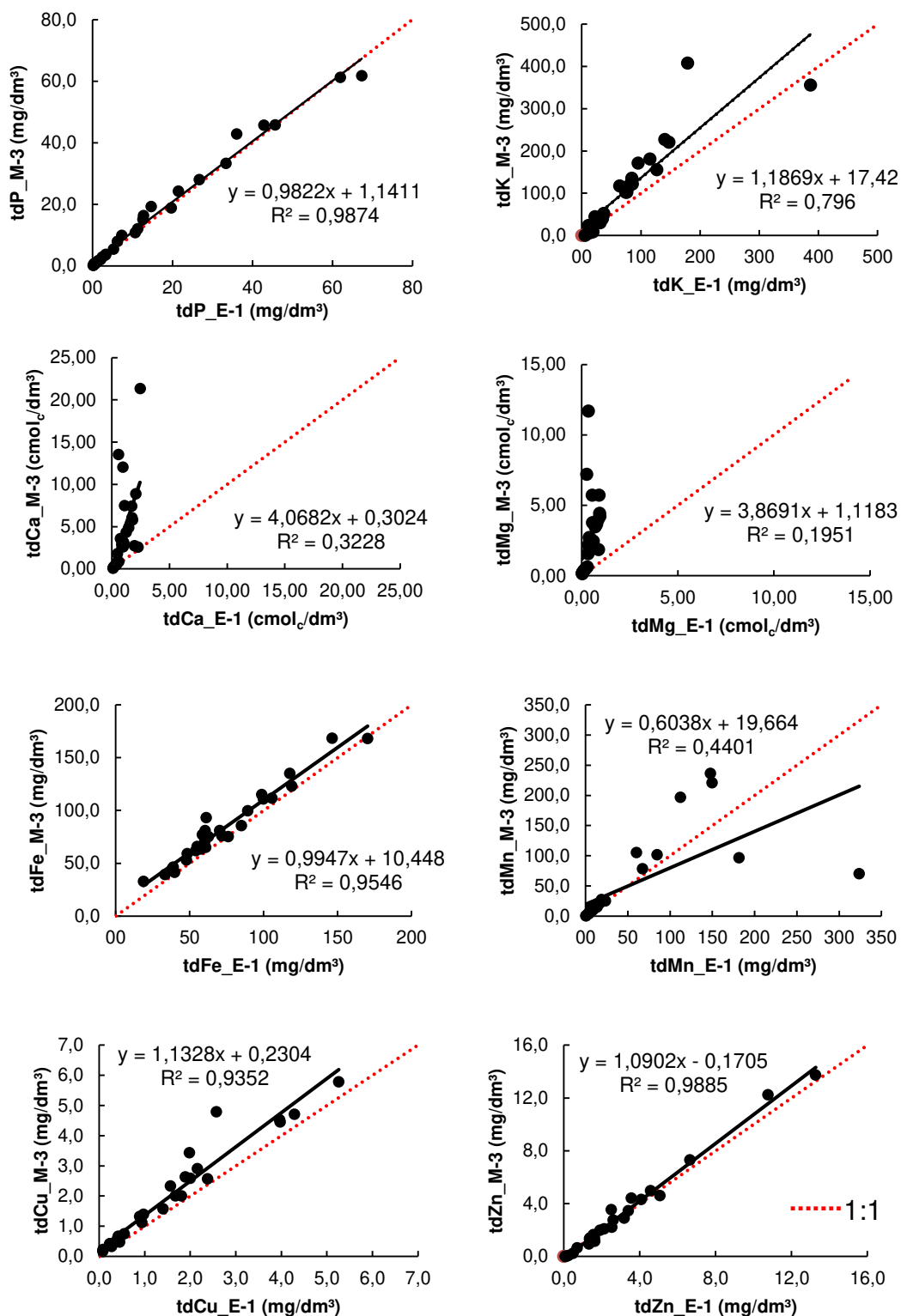


Figura 5. Equações de regressões ajustadas entre os teores dos nutrientes extraídos pelo Mehlich-3 (M-3) e pelo extrator M-3 sem o NH_4NO_3 (E-1), sendo dosados por espectrometrias de absorção molecular (P), de emissão de chama (K) e de absorção atômica (Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Mn).

Tabela 20. Resultado do teste de identidade entre os teores (*td*) dos nutrientes (P, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn e Zn) recuperados pelo extrator E-1 (y_j) e pelo extrator Mehlich-3 (M-3) (y_i), de 28 solos

Y_j	Y_i	Método	\bar{e}^1	$t_{\bar{e}}^2$	$F_{(H_0)}^3$	$r_{y_j y_i}^4$	$1 - \bar{e} $	$r_{y_j y_i} \geq 1 - \bar{e} $	Conclusão ⁵
<i>tdP_E-1</i>	<i>tdP_M-3</i>	EAM	-0,0858	2,28*	2,14 ^{ns}	0,9937	0,9142	sim	<i>tdP_E-1</i> ≠ <i>tdP_M-3</i>
<i>tdK_E-1</i>	<i>tdK_M-3</i>	EFC	-0,0455	0,38 ^{ns}	39,84*	0,9273	0,9545	não	<i>tdK_E-1</i> ≠ <i>tdK_M-3</i>
<i>tdCa_E-1</i>	<i>tdCa_M-3</i>	EAA	-0,5288	7,56*	1374,60*	0,5681	0,4712	sim	<i>tdCa_E-1</i> ≠ <i>tdCa_M-3</i>
<i>tdMg_E-1</i>	<i>tdMg_M-3</i>	EAA	-0,7875	29,71*	2230,49*	0,4418	0,2125	sim	<i>tdMg_E-1</i> ≠ <i>tdMg_M-3</i>
<i>tdFe_E-1</i>	<i>tdFe_M-3</i>	EAA	-0,1344	6,63*	25,14 ^{ns}	0,9771	0,8656	sim	<i>tdFe_E-1</i> ≠ <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdCu_E-1</i>	<i>tdCu_M-3</i>	EAA	-0,3032	8,20*	28,06 ^{ns}	0,9671	0,6968	sim	<i>tdCu_E-1</i> ≠ <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-1</i>	<i>tdZn_M-3</i>	EAA	-0,4113	0,82 ^{ns}	12,58*	0,9942	0,5887	sim	<i>tdZn_E-1</i> ≠ <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdMn_E-1</i>	<i>tdMn_M-3</i>	EAA	-0,0587	0,28 ^{ns}	1,42 ^{ns}	0,6634	0,9413	não	<i>tdMn_E-1</i> ≠ <i>tdMn_M-3</i>

Número de observações: 28; ¹ erro médio; ² estatística *t* para o erro médio; ³ Estatística *F* para ($\beta_0 = 0$ e $\beta_1 = 1$); ⁴ Correlação linear entre y_j e y_i . ^{ns}, *, não significativo e significativo a 5%. P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em mg/dm³; Ca²⁺ e Mg²⁺ em cmolc/dm³; ⁵ Condições para a igualdade $y_i = y_j$: $F(H_0)$ ns; $t_{\bar{e}}$ ns e $r_{y_j y_i} \geq (1 - |\bar{e}|)$.

4.3.2. Alterações na composição do extrator E-1 (etapas 2 a 5)

Com a exclusão do NH_4NO_3 de extrator Melhich-3 tentou-se, inicialmente, na Etapa 2 do estudo (Tabela 3 e Figura 1) compensar a perda do NH_4^+ e NO_3^- na composição do extrator elevando as concentrações do NH_4F e do HNO_3 , combinando com a elevação das concentrações de CH_3COOH e do EDTA, além de incluir NH_4OH , NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como fontes de NH_4^+ e de demais ânions. As adições de 263 mmol/L de HNO_3 , independente das variações nas concentrações dos demais reagentes e com ou sem adição de NH_4Cl e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (extratores E-3, E-5, E-7 e E-8) produziu extratores com pH da ordem de 1,2 (Tabela 21). No extrator E-8 a inclusão de 250 mmol/L de NH_4Cl pouco contribui para a acidificação da solução, considerando que uma solução 250 mmol/L deste sal teria pH de 4,6. Nesta condição, dobrando-se a concentração do CH_3COOH (E-8) não foi suficiente para tamponar os extratores. Em relação ao pH do Melhich-3 (2,5) esta acidificação elevaria em 130 vezes a atividade de H nos extratores. Este é um aspecto importante a ser considerado que resultaria em maior capacidade em solubilizar formas de fosfato ligada ao cálcio, que são formas pouco lábeis de P.

Tabela 21. Valores de pH do extrator Melhich-3 e do Mehlich-3 modificado (E-2 a E-9) com alterações nas concentrações e composição de seus reagentes

Extrator	NH_4NO_3	NH_4F	CH_3COOH	HNO_3	EDTA	NH_4OH	NH_4Cl	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	pH
Mehlich-3	250	15	200	13,00	1,00				$2,5 \pm 0,1$
				mmol/L					
E-6		25	200	17,32	1,33				2,5
E-4		25	200	21,65	1,66				2,6
E-2		30	400	26,00	2,00				2,4
E-3		30	200	263,00	2,00			125	1,2
E-7		25	200	263,00	1,66				1,2
E-5		15	200	263,00	1,00		250		1,2
E-8		15	400	263,00	1,00		250		1,1
E-9		15	200	263,00	1,00	250			7,8

O extrator E-9, no qual manteve-se as concentrações de NH_4F , CH_3COOH e EDTA originais a do Melhich-3, a inclusão de 263 mmol/L de HNO_3 e 250 mmol/L de NH_4OH como alternativa para elevar a atividade do íon amônio gerou um pH de 7,8 (Tabela 21). Esta excessiva elevação do pH se deve ao forte caráter básico do NH_4OH , considerando que uma solução 100 mmol/L tem pH 11,6. Evidenciando,

também, que o tamponamento do CH_3COOH não foi suficiente para conter a elevação do pH. Assim, na etapa 3 do estudo a partir da composição do E-9 constituíram-se os extratores E-10 a E-22 (Tabela 4) com concentrações de CH_3COOH variando entre 400 e 4 000 mmol/L, com o intuito de elevar o tamponamento da solução em pH próximo ao do extrator Mehlich-3 ($2,5 \pm 0,1$). Constatou-se, no entanto, que apenas nas concentrações 3 500 e 4 000 mmol/L atingiu-se o pH da ordem de 3,5 (Figura 6). Além do extrator apresentar uma unidade de pH acima daquele do extrator Mehlich-3, as elevadas concentrações do ácido acético alterariam a força iônica da solução e, seguramente, oneraria mais o custo do extrator. Além disso, durante a produção dos extratores E-9 a E-22 constatou-se evidências de volatilização de NH_3 pela emissão de vapores (Figura 7) e odor característico, o que acarretaria uma solução instável com redução na atividade do NH_4^+ . Portanto, nenhum extrator desta etapa foi aproveitado.

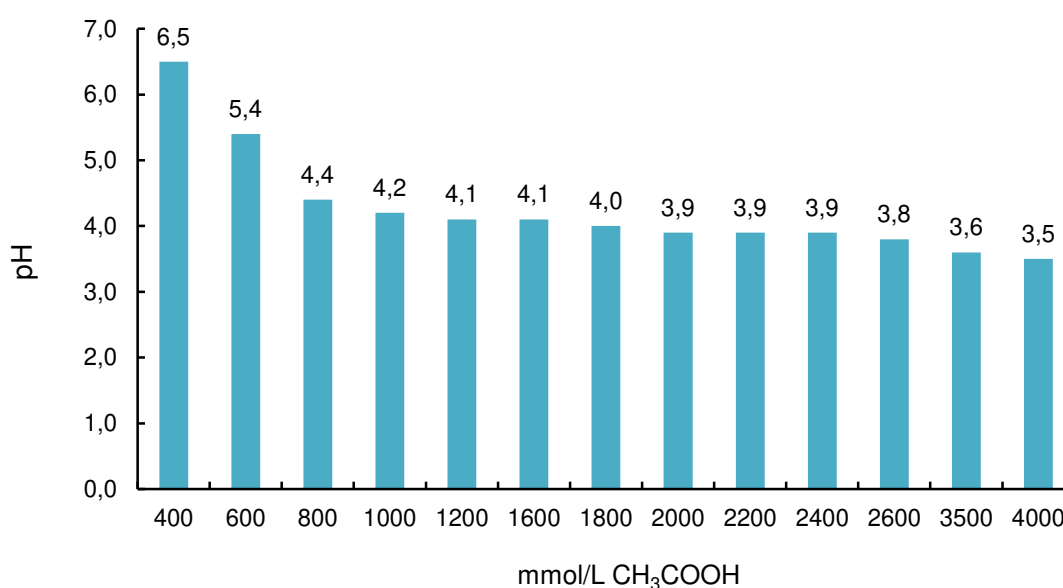


Figura 6. Valores de pH de acordo com concentrações crescentes de ácido acético em soluções extratoras (E-10 a E-22, tabela 3) contendo 15, 263 e 1,00 mmol/L de NH_4F , HNO_3 e EDTA, respectivamente.



Figura 7. Vapor evidenciando volatilização de NH_3 durante a produção dos extratores (E-9 a E-22, ver tabela 3) contendo 250 mmol/L de NH_4OH .

Com a elevação das concentrações do NH_4F (25 e 30 mmol/L) e do HNO_3 (17,32, 21,65 e 26,00 mmol/L) com o propósito de elevar a atividade dos íons NH_4^+ e NO_3^- e elevando-se, também as concentrações do CH_3COOH (400 mmol/L) e do EDTA (1,33, 1,66 e 2,00 mmol/L) produziram-se os extratores E-2, E-4 e E-6 (Tabela 3) com pH variando entre 2,4 e 2,6 (Tabela 21), que são semelhantes ao do Mehlich-3 ($2,5 \pm 0,1$). Isso sugere que esses extratores podem ter efeitos semelhantes aos do Mehlich-3 no processo de extração de nutrientes nos solos. Por isso, estes extratores foram selecionados para integrar a quarta etapa, na extração de P de amostras de solos.

Nesta Etapa 4 da avaliação do extrator E-2 (30, 400, 26 e 2 mmol/L de NH_4F , CH_3COOH , HNO_3 e EDTA, respectivamente) deu origem ao E-23, no qual reduziram-se as concentrações do NH_4F para 15 mmol/L e a do EDTA para 1 mmol/L e ao E-24, no qual se incluiu 250 mmol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A partir do extrator E-4 (25, 200, 21,65 e 1,66 mmol/L de NH_4F , CH_3COOH , HNO_3 e EDTA, respectivamente) compuseram-se o E-26, no qual incluíram-se apenas 250 mmol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e o E-25, aumentando-se as concentrações de NH_4F , CH_3COOH , HNO_3 e EDTA para 30, 400, 26 e 2 mmol/L, respectivamente. Por último, com base extrator E-6 (25, 200, 17,32 e 1,33 mmol/L de NH_4F , CH_3COOH , HNO_3 e EDTA, respectivamente) produziram-se o E-27 e E-28. No E-27 mantiveram-se as concentrações do NH_4F e CH_3COOH , elevando-se as concentrações do HNO_3 e EDTA para 21,65 e 1,66 mmol/L, respectivamente e incluíram-se 250 mmol/L de NH_4Cl . Na composição do E-28 mantiveram-se as

concentrações do HNO₃ e EDTA 17,32 e 1,33 mmol/L) e reduziu-se a concentração NH₄F para 20 mmol/L.

Estes seis extratores apresentaram sensibilidade equivalente ou superior ao do Mehlich-3 conforme evidencia os valores dos coeficientes de determinação para os teores de P extraídos de cinco solos (Tabela 19). Os extratores E-25, E-26, E-27 extraíram, em média, teores de P maiores do que os extraídos pelo Mehlich-3 (Tabela 22). As maiores diferenças em relação ao Mehlich-3 foram quanto aos teores de P recuperados dos solos LAe, LVdf e MTr, para os quais o extrator Mehlich-3 também recuperou maiores teores. Embora os teores de P extraídos por estes extratores tenham apresentado elevada correlação com aqueles extraídos pelo Mehlich-3, apenas o extrator E-28 produziu resultados estatisticamente similares aos do Mehlich-3, de acordo com teste de identidade de métodos proposto por Leite e Oliveira (2002) (Tabela 23).

Tabela 22. Teores de fósforo de cinco solos recuperados com o extrator Mehlich-3 e com seis extratores compostos por variações na composição e nas concentrações do extrator Mehlich-3

Solo	Mehlich-3	E-23 ¹	E-24 ²	E-25 ³	E-26 ⁴	E-27 ⁵	E-28 ⁶
				mg/dm ³			
PVAe1	1,6	1,6	1,6	6,7	2,4	3,6	1,6
LVAd2	0,2	0	1,3	4,4	1,3	1,1	0,4
LAe	12	10,8	7,3	6,9	23,3	14,6	13
LVdf	19,2	26,7	20,5	62,6	36,5	32,5	19,8
MTr	7,9	8,7	5,7	15,3	16,4	14,7	5,5
x	8,2	9,6	7,3	19,2	16,0	13,3	8,1
s	7,8	10,6	7,8	24,6	14,8	12,4	8,2
CV (%)	95	111	108	128	93	93	102

¹ NH₄F 15 mmol/L, CH₃COOH 400 mmol/L, HNO₃ 26 mmol/L e EDTA 1 mmol/L

² NH₄F 30 mmol/L, CH₃COOH 400 mmol/L, HNO₃ 26 mmol/L e EDTA 2 mmol/L, (NH₄)₂SO₄ 250 mmol/L

³ NH₄F 30 mmol/L, CH₃COOH 400 mmol/L, HNO₃ 26 mmol/L e EDTA 2 mmol/L, NH₄Cl 250 mmol/L

⁴ NH₄F 25 mmol/L, CH₃COOH 200 mmol/L, HNO₃ 21,65 mmol/L e EDTA 1,66 mmol/L, (NH₄)₂SO₄ 250 mmol/L

⁵ NH₄F 25 mmol/L, CH₃COOH 200 mmol/L, HNO₃ 21,65 mmol/L e EDTA 1,66 mmol/L, NH₄Cl 250 mmol/L

⁶ NH₄F 20 mmol/L, CH₃COOH 200 mmol/L, HNO₃ 17,32 mmol/L e EDTA 1,33 mmol/L

Tabela 23. Resultados do teste de identidade entre os extratores E-23 a E-28 e o extrator Mehlich-3 (M-3), com base nos teores de P recuperados de cinco solos

Y_j	Y_i	\bar{e}^1	$t_{\bar{e}}^2$	$F_{(H_0)}^3$	$r_{y_j y_i}^4$	$1 - \bar{e} $	$r_{y_j y_i} \geq 1 - \bar{e} $	Conclusão ⁵
<i>tdP_E-23</i>	<i>tdP_M-3</i>	-0,0131	0,11 ^{ns}	2,22 ^{ns}	0,9726	0,9869	não	<i>tdP_E-23</i> \neq <i>tdP_M-3</i>
<i>tdP_E-24</i>	<i>tdP_M-3</i>	0,0262	0,10 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,9480	0,9738	não	<i>tdP_E-24</i> \neq <i>tdP_M-3</i>
<i>tdP_E-25</i>	<i>tdP_M-3</i>	-0,4324	1,43 ^{ns}	2,37*	0,8248	0,5676	sim	<i>tdP_E-25</i> \neq <i>tdP_M-3</i>
<i>tdP_E-26</i>	<i>tdP_M-3</i>	-0,5368	5,77 ^{ns}	297,18*	0,9986	0,4632	sim	<i>tdP_E-26</i> \neq <i>tdP_M-3</i>
<i>tdP_E-27</i>	<i>tdP_M-3</i>	-0,4945	4,43*	10,78*	0,9764	0,5055	sim	<i>tdP_E-27</i> \neq <i>tdP_M-3</i>
<i>tdP_E-28</i>	<i>tdP_M-3</i>	-0,0483	0,28 ^{ns}	0,09 ^{ns}	0,9868	0,9517	sim	<i>tdP_E-28</i> = <i>tdP_M-3</i>

Número de observações: 10; ¹ erro médio; ² estatística *t* para o erro médio; ³ Estatística *F* para ($\beta_0 = 0$ e $\beta_1 = 1$); ⁴ Correlação linear entre y_j e y_i . ns, *, não significativo e significativo a 5%; P em mg/dm³; ⁵ Condições para a igualdade $y_j = y_i$: $F(H_0)$ ns; $t_{\bar{e}}$ ns e $r_{y_j y_i} \geq (1 - |\bar{e}|)$.

Considerando o bom desempenho do extrator E-28 na recuperação do P, ao iniciar as avaliações da Etapa 5 este extrator foi avaliado quanto a extração dos micronutrientes Fe, Mn, Cu e Zn utilizando-se 15 solos, que foi uma quantidade operacionalmente viável para o momento destas análises. Embora os teores dos micronutrientes recuperados pelo E-28 tenham apresentado correlação entre 0,840 e 0,991, o teste de identidade de métodos indicou que os extratores não produziram teores estatisticamente equivalentes ao M-3 (Tabela 24).

Na etapa 5 foram avaliados sete novos extratores (E-29 a E-35) nos quais mantiveram-se a composição do E-28 (20, 200 e 17,32 mmol/L de NH_4F , CH_3COOH e HNO_3 , respectivamente) porém com concentrações de EDTA variando entre 0 e 1,00 mmol/L (Tabela 6). Conforme observado por Mehlich (1984), a concentração de EDTA tem um impacto significativo na recuperação de micronutrientes pelos extratores, conforme ilustrado na Figura 8. Nota-se que à medida que a concentração de EDTA diminui, os teores de micronutrientes também diminuem. Esta observação está em consonância com a afirmação do autor, onde na ausência de EDTA (E-31), todos os micronutrientes apresentaram os menores teores recuperados. Isso é particularmente notável para o Cu, que não foi recuperado em nenhum dos solos analisados. No entanto, apenas o extrator E-35 (20, 200, 17,32 e 0,60 mmol/L de NH_4F , CH_3COOH , HNO_3 e EDTA, respectivamente), foi o único a correlacionar e extrair teores dos micronutrientes estatisticamente equivalentes aos extraídos pelo Mehlich-3 (Tabela 24). Além destes, os teores de K, Ca, Mg e P também se correlacionaram e foram estatisticamente equivalentes aos extraídos por Mehlich-3, segundo o Teste de Identidade (Leite e Oliveira, 2002) (Tabela 24).

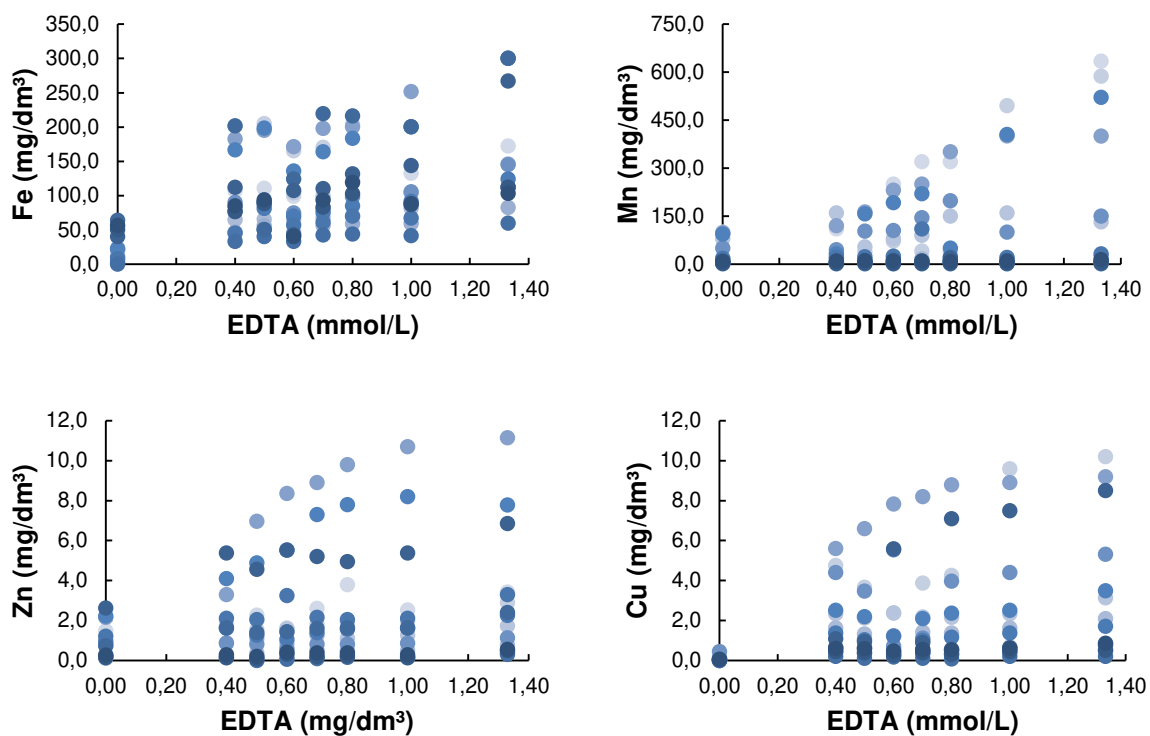


Figura 8. Teores médios de Fe, Mn, Cu e Zn recuperados de 15 solos, de acordo com a concentração de EDTA em sete extratores produzidos a partir do extrator E-28 (20, 200, 17,32 e 1,33 mmol/L de NH_4F , CH_3COOH , HNO_3 e EDTA, respectivamente).

Tabela 24. Resultados do teste de identidade entre os extratores E-28 a E-35 e o extrator Mehlich-3 (M-3), com base nos teores de Fe, Mn, Cu, Zn, Ca, Mg, P e K recuperados de 15 solos

Y_j	Y_i	\bar{e}^1	$t_{\bar{e}}^2$	$F_{(Ho)}^3$	r_{yijl}^4	$1 - \bar{e} $	$r_{yijl} \geq 1 - \bar{e} $	Conclusão ⁵
<i>tdFe_E-28</i>	<i>tdFe_M-3</i>	0,9803	10,81*	54,31*	0,9285	0,0197	sim	<i>tdFe_E-28</i> ≠ <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdMn_E-28</i>	<i>tdMn_M-3</i>	0,9016	1,86*	9,80*	0,8430	0,0984	sim	<i>tdMn_E-28</i> ≠ <i>tdMn_M-3</i>
<i>tdCu_E-28</i>	<i>tdCu_M-3</i>	0,4099	5,70*	39,85*	0,9834	0,5901	sim	<i>tdCu_E-28</i> ≠ <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-28</i>	<i>tdZn_M-3</i>	0,3402	4,76*	58,52*	0,9910	0,6598	sim	<i>tdZn_E-28</i> ≠ <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdFe_E-29</i>	<i>tdFe_M-3</i>	0,4071	5,34*	19,14*	0,9375	0,5929	sim	<i>tdFe_E-29</i> ≠ <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdMn_E-29</i>	<i>tdMn_M-3</i>	0,5409	1,31 ^{ns}	6,61*	0,8405	0,4591	sim	<i>tdMn_E-29</i> ≠ <i>tdMn_M-3</i>
<i>tdCu_E-29</i>	<i>tdCu_M-3</i>	0,1973	2,08 ^{ns}	4,78*	0,9080	0,8027	sim	<i>tdCu_E-29</i> ≠ <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-29</i>	<i>tdZn_M-3</i>	-0,1195	1,51 ^{ns}	4,79*	0,9882	0,8805	sim	<i>tdZn_E-29</i> ≠ <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdFe_E-30</i>	<i>tdFe_M-3</i>	0,2226	2,62*	3,82*	0,9025	0,7774	sim	<i>tdFe_E-30</i> ≠ <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdMn_E-30</i>	<i>tdMn_M-3</i>	0,5409	1,31 ^{ns}	6,61*	0,8405	0,4591	sim	<i>tdMn_E-30</i> ≠ <i>tdMn_M-3</i>
<i>tdCu_E-30</i>	<i>tdCu_M-3</i>	0,1655	2,15*	8,88*	0,9482	0,8345	sim	<i>tdCu_E-30</i> ≠ <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-30</i>	<i>tdZn_M-3</i>	-0,1195	1,51 ^{ns}	4,79*	0,9882	0,8805	sim	<i>tdZn_E-30</i> ≠ <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdFe_E-31</i>	<i>tdFe_M-3</i>	-0,6790	6,39*	80,67*	0,2719	0,3210	não	<i>tdFe_E-31</i> ≠ <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdMn_E-31</i>	<i>tdMn_M-3</i>	-0,0239	0,10 ^{ns}	2,45 ^{ns}	0,5394	0,9761	não	<i>tdMn_E-31</i> ≠ <i>tdMn_M-3</i>
<i>tdCu_E-31</i>	<i>tdCu_M-3</i>	-0,9788	37,60*	3077,61*	0,4698	0,0212	sim	<i>tdCu_E-31</i> ≠ <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-31</i>	<i>tdZn_M-3</i>	-0,4804	7,01*	178,25*	0,8933	0,5196	sim	<i>tdZn_E-31</i> ≠ <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdFe_E-32</i>	<i>tdFe_M-3</i>	0,2691	2,57*	2,62 ^{ns}	0,8398	0,7309	sim	<i>tdFe_E-32</i> ≠ <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdMn_E-32</i>	<i>tdMn_M-3</i>	-0,2170	5,68*	54,84*	0,9881	0,7830	sim	<i>tdMn_E-32</i> ≠ <i>tdMn_M-3</i>
<i>tdCu_E-32</i>	<i>tdCu_M-3</i>	-0,0659	1,10 ^{ns}	6,23*	0,9750	0,9341	sim	<i>tdCu_E-32</i> ≠ <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-32</i>	<i>tdZn_M-3</i>	-0,2890	3,27*	11,22*	0,9895	0,7110	sim	<i>tdZn_E-32</i> ≠ <i>tdZn_M-3</i>

Continua

Tabela 24. Resultados do teste de identidade entre os extratores E-28 a E-35 e o extrator Mehlich-3 (M-3), com base nos teores de Fe, Mn, Cu, Zn, Ca, Mg, P e K recuperados de 15 solos

Y_j	Y_i	\bar{e}^1	t_e^2	$F_{(H_0)}^3$	$r_{y_j y_i}^4$	$1 - \bar{e} $	$r_{y_j y_i} \geq 1 - \bar{e} $	Conclusão ⁵
<i>tdFe_E-33</i>	<i>tdFe_M-3</i>	0,3965	2,90*	5,32*	0,8288	0,6035	sim	<i>tdFe_E-33</i> ≠ <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdMn_E-33</i>	<i>tdMn_M-3</i>	0,0468	0,18 ^{ns}	0,67 ^{ns}	0,8181	0,9532	não	<i>tdMn_E-33</i> ≠ <i>tdMn_M-3</i>
<i>tdCu_E-33</i>	<i>tdCu_M-3</i>	0,0992	0,52 ^{ns}	0,28 ^{ns}	0,8647	0,9008	não	<i>tdCu_E-33</i> ≠ <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-33</i>	<i>tdZn_M-3</i>	-0,1554	2,27*	7,87*	0,8526	0,8446	sim	<i>tdZn_E-33</i> ≠ <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdFe_E-34</i>	<i>tdFe_M-3</i>	0,3560	3,97*	9,33*	0,9064	0,6440	sim	<i>tdFe_E-34</i> ≠ <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdMn_E-34</i>	<i>tdMn_M-3</i>	-0,2092	7,11*	80,94*	0,9947	0,7908	sim	<i>tdMn_E-34</i> ≠ <i>tdMn_M-3</i>
<i>tdCu_E-34</i>	<i>tdCu_M-3</i>	-0,1571	3,07*	7,51*	0,9709	0,8429	sim	<i>tdCu_E-34</i> ≠ <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-34</i>	<i>tdZn_M-3</i>	-0,1734	2,24*	7,38*	0,9204	0,8266	sim	<i>tdZn_E-34</i> ≠ <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdFe_E-35</i>	<i>tdFe_M-3</i>	-0,0094	1,12 ^{ns}	0,81 ^{ns}	0,9983	0,9906	sim	<i>tdFe_E-35</i> = <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdMn_E-35</i>	<i>tdMn_M-3</i>	-0,0960	2,07 ^{ns}	1,27 ^{ns}	0,9964	0,9040	sim	<i>tdMn_E-35</i> = <i>tdMn_M-3</i>
<i>tdCu_E-35</i>	<i>tdCu_M-3</i>	-0,0664	0,53 ^{ns}	0,40 ^{ns}	0,9412	0,9336	sim	<i>tdCu_E-35</i> = <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-35</i>	<i>tdZn_M-3</i>	-0,1362	1,72 ^{ns}	2,04 ^{ns}	0,9891	0,8638	sim	<i>tdZn_E-35</i> = <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdK_E-35</i>	<i>tdK_M-3</i>	-0,0046	0,32 ^{ns}	1,32 ^{ns}	0,9993	0,9954	sim	<i>tdK_E-35</i> = <i>tdK_M-3</i>
<i>tdCa_E-35</i>	<i>tdCa_M-3</i>	-0,1363	1,50 ^{ns}	1,65 ^{ns}	0,9971	0,8637	sim	<i>tdCa_E-35</i> = <i>tdCa_M-3</i>
<i>tdMg_E-35</i>	<i>tdMg_M-3</i>	-0,0847	1,70 ^{ns}	0,76 ^{ns}	0,9945	0,9153	sim	<i>tdMg_E-35</i> = <i>tdMg_M-3</i>
<i>tdP_E-35</i>	<i>tdP_M-3</i>	-0,0270	0,25 ^{ns}	2,84 ^{ns}	0,9969	0,9730	sim	<i>tdP_E-35</i> = <i>tdP_M-3</i>

Número de observações: 15; ¹ erro médio; ² estatística *t* para o erro médio; ³ Estatística *F* para ($\beta_0 = 0$ e $\beta_1 = 1$); ⁴ Correlação linear entre y_j e y_i . ^{ns}, *, não significativo e significativo a 5%. P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em mg/dm³; Ca²⁺ e Mg²⁺ em cmol_c/dm³; ⁵ Condições para a igualdade $y_j = y_i$: $F(H_0)$ ns; t_e ns e $r_{y_j y_i} \geq (1 - |\bar{e}|)$.

Após a consistência e equivalência dos resultados obtidos com o extrator E-35 na etapa 4, uma nova etapa foi iniciada para avaliar a composição deste extrator em uma ampla variedade de solos. Nesse contexto, o extrator E-35 (NH_4F 20 mmol/L, CH_3COOH 200 mmol/L, HNO_3 17,32 mmol/L e EDTA 0,6 mmol/L) foi empregado para a extração dos nutrientes P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu em 28 solos.

O extrator E-35 demonstrou sensibilidade equivalente ao Mehlich-3, conforme evidenciado pelos valores dos coeficientes de determinação para os teores de todos os nutrientes nos 28 solos (Tabela 25). Em média, o extrator E-35 extraiu teores de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu semelhantes aos extraídos pelo Mehlich-3 (Figura 9 e Tabela 25). Além da consistência e equivalência obtida para os oito nutrientes, é notável que o extrator E-35 apresentou interações similares às do Mehlich-3 no que se refere às diferentes características e propriedades químicas e físicas do solo, e também para os métodos de dosagem (Tabela 26). De acordo com o teste de identidade de métodos proposto por Leite e Oliveira (2002) (Tabela 26), o extrator E-35 apresentou alta correlação com os nutrientes extraídos pelo Mehlich-3.

Isso foi alcançado através do ajuste na concentração dos reagentes NH_4F , HNO_3 e EDTA, enquanto a concentração de CH_3COOH permaneceu constante. Essas alterações suprimiram a diferença do que é extraído pelo NH_4NO_3 e dosado pelos métodos de leitura.

Os ânions NO_3^- do reagente HNO_3 e o F^- do NH_4F incrementaram gradativamente a diferença no teor de fósforo no extrator sem o NH_4NO_3 para valores mais próximos aos do Mehlich-3. Já o cátion NH_4^+ do NH_4F e o próton H^+ dos reagentes HNO_3 e CH_3COOH foram suficientes para extrair quantidades similares de potássio, cálcio e magnésio em relação à Mehlich-3.

O ajuste na concentração do EDTA em E-35 promoveu resultados similares aos do Mehlich-3 para os micronutrientes Fe, Mn, Zn e Cu. O ajuste ideal na concentração do EDTA que promoveu identidade para todos os micronutrientes foi de 0,6 mmol/L do reagente. Portanto, pode-se afirmar que o Extrator-35 é similar ao Mehlich-3 na extração e na dosagem de P, K, Ca, Mg, Fe, Zn e Cu.

Tabela 25. Teores médios de P K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu recuperados pelo extrator E-35 e Mehlich-3 (M-3) de 28 solos, com média, desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV) em %

Solo	E-35		M-3		E-35		M-3		E-35		M-3		E-35		M-3	
	P		K		Ca		Mg		Cu		Mn		Fe		Zn	
	mg/dm ³				cmolc/dm ³				mg/dm ³							
PVAe1	1,6	1,6	33,2	34,8	2,83	3,60	2,82	2,71	0,5	0,7	219,0	221,0	95,2	99,8	1,9	2,1
MTv1	3,6	3,7	43,2	44,0	11,89	12,04	3,24	4,43	4,0	4,5	68,1	70,6	165,2	168,3	1,0	1,6
MTr	5,5	7,9	130,2	135,7	21,00	21,33	5,24	7,20	2,1	2,6	75,1	78,6	100,2	111,0	1,0	1,3
LVe	1,7	2,0	110,1	117,4	9,00	8,88	2,36	2,24	1,5	1,6	19,3	21,6	60,3	65,2	0,4	0,5
CX1	0,1	0,1	20,1	23,5	1,24	0,88	0,20	0,23	0,5	0,7	10,2	13,7	45,9	46,5	0,0	0,2
RLe1	61,6	61,3	350,5	356,0	12,90	13,55	11,59	11,69	5,2	5,8	239,2	236,6	168,0	168,7	6,2	6,6
LVdf	19,9	19,2	39,7	39,4	0,33	0,50	0,33	0,45	4,4	4,8	103,2	101,7	78,1	75,3	0,8	0,7
LA	34,3	33,3	405,2	408,2	3,88	4,34	4,90	3,78	2,7	2,3	200,5	196,8	135,0	135,2	4,2	3,6
LAd1	9,2	9,9	46,0	45,4	3,24	2,74	2,15	1,87	1,6	1,4	4,8	3,9	73,2	70,9	1,1	1,4
LVpf	0,6	0,6	5,9	6,3	3,99	2,59	0,52	0,63	0,3	0,4	27,2	25,2	50,2	53,3	1,9	1,6
LVAd2	0,0	0,2	1,8	2,4	0,79	0,36	0,12	0,23	0,1	0,2	1,1	1,0	30,2	32,9	0,0	0,1
LVAh	4,0	3,4	50,2	52,0	1,99	1,79	1,86	2,03	0,6	0,5	15,5	13,0	121,0	123,3	1,8	1,4
LVAd3	0,7	0,6	14,9	14,3	0,30	0,26	0,23	0,35	1,4	1,3	20,1	27,7	59,7	66,0	0,0	0,1
LVAd4	0,8	0,7	0,1	0,0	0,23	0,16	0,19	0,18	0,6	0,2	1,0	0,7	33,2	39,4	0,0	0,1
LAe	11,3	12,0	158,1	155,8	3,00	3,09	2,63	2,52	1,2	1,1	5,1	4,5	120,2	111,9	4,2	5,1
LVAd5	0,9	0,6	10,9	8,3	0,03	0,08	0,10	0,15	0,2	0,4	2,1	3,3	44,0	45,2	0,0	0,1
LAd2	10,7	10,8	33,1	30,1	0,37	0,50	0,50	0,51	0,6	0,6	10,6	11,3	45,1	41,6	0,0	0,2
LAe1	29,4	28,0	220,1	226,9	2,57	2,72	2,15	1,96	3,2	2,9	100,3	96,9	110,2	115,1	1,6	1,6
PVAe2	3,1	2,8	108,2	108,2	3,01	2,93	2,99	3,48	0,3	0,4	9,4	8,3	79,9	81,1	2,3	1,9
PVAe3	15,8	16,3	230,9	220,3	3,99	4,91	4,10	3,97	0,8	0,8	8,5	7,9	78,1	77,2	5,7	4,6
LAe2	5,9	5,4	119,3	121,4	2,01	2,61	2,88	2,46	0,1	0,3	5,1	4,6	71,0	75,5	2,7	2,5
MTv2	60,9	61,7	170,2	180,6	6,01	6,08	3,20	3,65	5,1	4,5	13,0	13,9	71,0	76,1	13,0	10,8
TPo	45,7	45,8	110,2	102,2	5,96	5,82	3,26	4,22	3,9	4,7	15,2	14,3	60,2	62,2	13,6	13,3
NVe	18,5	18,8	120,2	116,8	6,99	7,51	4,89	5,72	2,0	2,0	17,7	16,6	55,1	59,2	3,1	3,4
CX2	21,5	24,3	122,1	123,4	7,26	7,43	5,90	5,72	1,9	2,0	15,8	15,5	62,9	63,6	3,2	3,2
PVAe4	15,7	15,0	99,3	102,2	1,85	2,99	0,90	1,57	2,5	2,6	10,9	9,9	86,0	85,9	4,2	4,1
RLe2	44,3	42,8	30,2	34,8	2,99	3,08	1,10	2,33	2,6	2,6	12,1	11,5	85,2	81,2	2,5	2,6
TCo	45,5	45,7	162,1	171,4	3,01	3,28	2,23	2,69	3,1	3,4	100,9	105,6	97,1	93,4	4,7	2,5
Média	16,7	16,9	105,6	106,5	4,4	4,5	2,8	2,8	2,2	2,0	47,7	47,1	83,8	83,0	2,8	2,4
s	19,1	19,0	101,8	102,4	4,6	4,8	2,6	2,6	1,7	1,7	68,2	68,2	35,5	35,5	3,4	3,4
CV	114	112	96	96	105	106	91	91	84	84	143	143	43	43	122	121

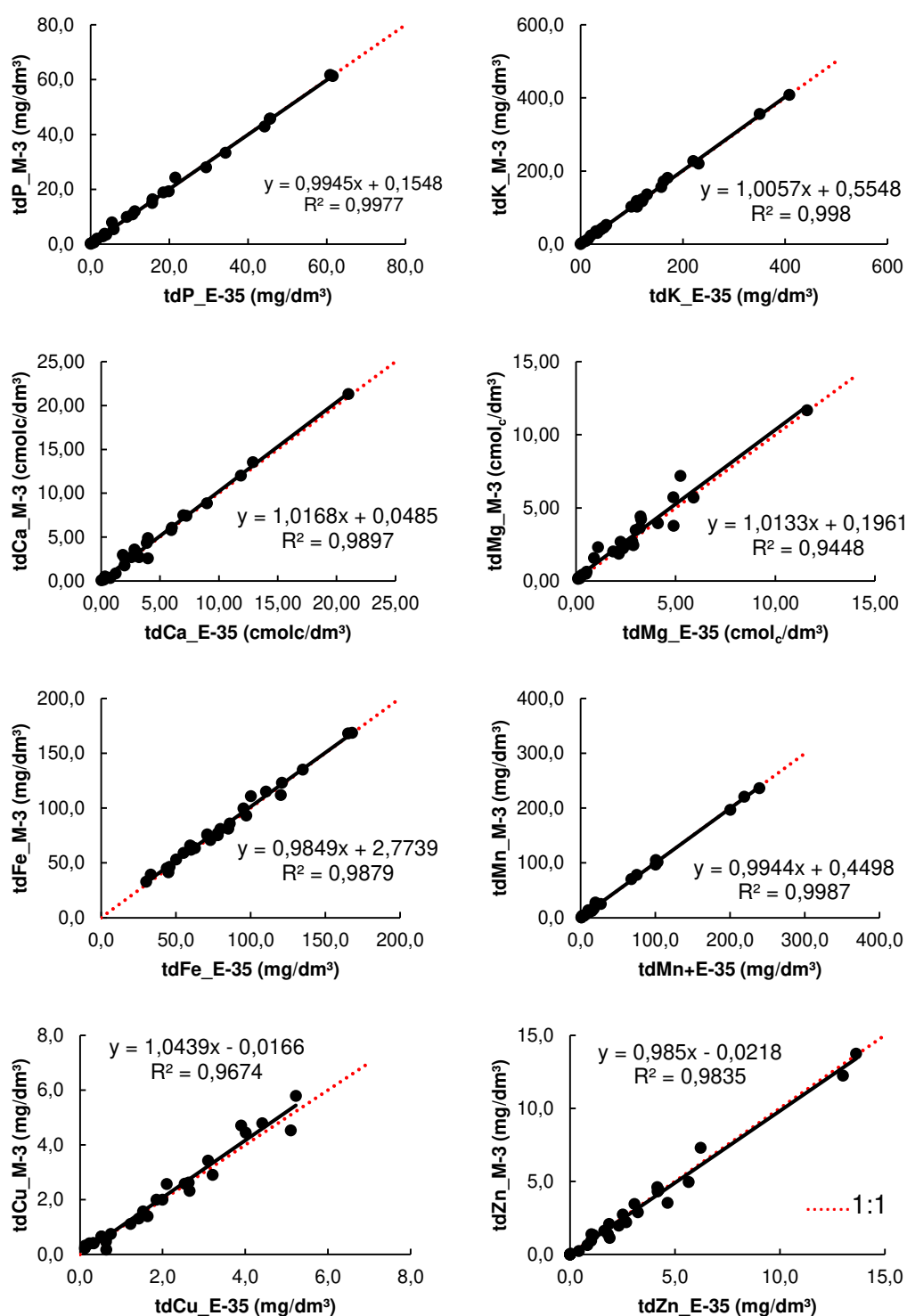


Figura 9. Regressão linear entre os teores dos nutrientes em Mehlich-3 (M-3) e E-35, sendo o P medido por EAM, o K por EEC, e o Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Mn por EAA.

Tabela 26. Resultados do teste de identidade entre os extratores E-35 e Mehlich-3 (M-3), com base nos teores de P, K, Fe, Mn, Cu, Zn, Ca e Mg recuperados de 28 solos nos métodos de dosagem em espectrofotometria de absorção atômica (EAM) para P, espectrofotometria de emissão de chama (EEC) para K, espectrofotometria de emissão absorção atômica (EAA) para Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn, e espectrofotometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (EICP).

Y_j	Y_i	\bar{e}^1	t_e^2	$F_{(H_0)}^3$	$r_{y_j y_i}^4$	$1 - \bar{e} $	$r_{y_j y_i} \geq 1 - \bar{e} $	Conclusão ⁵
P (EAM), K (EEC), Ca, Mg, Fe, Cu, Zn e Mn (EAA)								
<i>tdP_E-35</i>	<i>tdP_M-3</i>	-0,0363	0,35 ^{ns}	0,12 ^{ns}	0,9988	0,9782	sim	<i>tdP_E-35</i> = <i>tdP_M-3</i>
<i>tdK_E-35</i>	<i>tdK_M-3</i>	-0,0071	0,30 ^{ns}	1,25 ^{ns}	0,9990	0,9929	sim	<i>tdK_E-35</i> = <i>tdK_M-3</i>
<i>tdCa_E-35</i>	<i>tdCa_M-3</i>	0,0614	0,73 ^{ns}	1,83 ^{ns}	0,9948	0,9386	sim	<i>tdCa_E-35</i> = <i>tdCa_M-3</i>
<i>tdMg_E-35</i>	<i>tdMg_M-3</i>	-0,0879	2,03 ^{ns}	3,32 ^{ns}	0,9720	0,9121	sim	<i>tdMg_E-35</i> = <i>tdMg_M-3</i>
<i>tdFe_E-35</i>	<i>tdFe_M-3</i>	-0,0255	1,93 ^{ns}	2,08 ^{ns}	0,9939	0,9745	sim	<i>tdFe_E-35</i> = <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdCu_E-35</i>	<i>tdCu_M-3</i>	0,0679	0,48 ^{ns}	3,17 ^{ns}	0,9836	0,9321	sim	<i>tdCu_E-35</i> = <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-35</i>	<i>tdZn_M-3</i>	0,0673	0,76 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,9917	0,9327	sim	<i>tdZn_E-35</i> = <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdMn_E-35</i>	<i>tdMn_M-3</i>	0,0242	0,53 ^{ns}	0,25 ^{ns}	0,9993	0,9758	sim	<i>tdMn_E-35</i> = <i>tdMn_M-3</i>
EICP								
<i>tdP_E-35</i>	<i>tdP_M-3</i>	-0,0190	0,33 ^{ns}	1,72 ^{ns}	0,9972	0,9810	sim	<i>tdP_E-35</i> = <i>tdP_M-3</i>
<i>tdK_E-35</i>	<i>tdK_M-3</i>	-0,0238	1,80 ^{ns}	1,61 ^{ns}	0,9991	0,9762	sim	<i>tdK_E-35</i> = <i>tdK_M-3</i>
<i>tdCa_E-35</i>	<i>tdCa_M-3</i>	0,5810	1,43 ^{ns}	2,35 ^{ns}	0,9762	0,4190	sim	<i>tdCa_E-35</i> = <i>tdCa_M-3</i>
<i>tdMg_E-35</i>	<i>tdMg_M-3</i>	0,0272	0,45 ^{ns}	3,29 ^{ns}	0,9777	0,9728	sim	<i>tdMg_E-35</i> = <i>tdMg_M-3</i>
<i>tdFe_E-35</i>	<i>tdFe_M-3</i>	0,0375	1,63 ^{ns}	2,90 ^{ns}	0,9863	0,9625	sim	<i>tdFe_E-35</i> = <i>tdFe_M-3</i>
<i>tdCu_E-35</i>	<i>tdCu_M-3</i>	0,0578	1,17 ^{ns}	1,89 ^{ns}	0,9970	0,9422	sim	<i>tdCu_E-35</i> = <i>tdCu_M-3</i>
<i>tdZn_E-35</i>	<i>tdZn_M-3</i>	-0,1626	1,96 ^{ns}	0,18 ^{ns}	0,9926	0,8374	sim	<i>tdZn_E-35</i> = <i>tdZn_M-3</i>
<i>tdMn_E-35</i>	<i>tdMn_M-3</i>	-0,0498	1,69 ^{ns}	1,32 ^{ns}	0,9998	0,9502	sim	<i>tdMn_E-35</i> = <i>tdMn_M-3</i>

Número de observações: 28; ¹ erro médio; ² estatística *t* para o erro médio; ³ Estatística *F* para ($\beta_0 = 0$ e $\beta_1 = 1$); ⁴ Correlação linear entre y_j e y_i . ns, *, não significativo e significativo a 5%. P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em mg/dm³; Ca²⁺ e Mg²⁺ em cmol_c/dm³; ⁵ Condições para a igualdade $y_j = y_i$: $F(H_0)$ ns; t_e ns e $r_{y_j y_i} \geq (1 - |\bar{e}|)$.

Na comparação dos métodos de dosagem, foi evidente que para todos os nutrientes analisados, os teores obtidos com os métodos padrões (EAM, EAA e EEC) relacionaram-se linearmente com os respectivos teores em EICP, com coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,80 (Figura 10), sendo este menor valor para magnésio.

Para os elementos P, K, Ca, Fe, Mn, Zn e Cu a relação funcional linear entre os teores obtidos pelos métodos padrões e EICP alcançaram correlação na ordem de 0,90 (Figura 10). P resultou em R^2 de 0,99, sendo este o maior valor obtido, seguido de Mn e Zn (0,98), Ca (0,95) K e F (0,94) e Ca (0,93) (Figura 10). No entanto, apenas P, K e Ca foram estatisticamente equivalentes na comparação entre métodos de dosagem, segundo o teste de identidade de Leite e Oliveira (2002) (Tabela 27).

Estes resultados sugerem que os modelos funcionais estabelecidos para teores de P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn e Cu poderão ser utilizados para converter os teores limites das classes de interpretação para P por EAM, K por EEC e Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu por EAA, em limites para classes de interpretação dos teores obtidos por EICP.

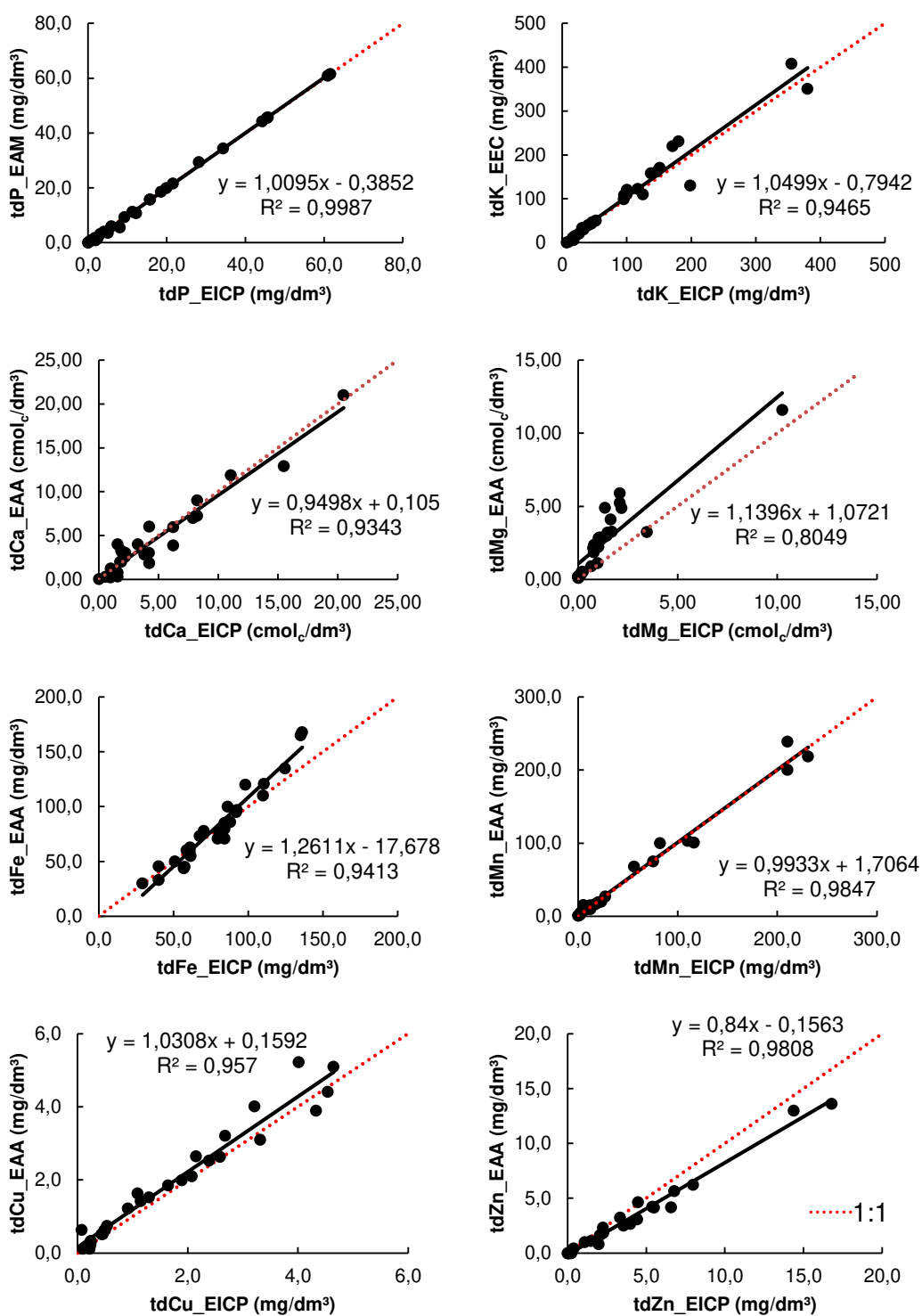


Figura 10. Regressão linear entre os teores dos nutrientes em E-35, sendo o P medido por EAM, o K por EEC, e o Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Mn por EAA, e EICP para dosagem simultânea.

Tabela 27. Resultados do teste de identidade entre os teores (*td*) dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (EICP) e por espectrofotometria de absorção molecular (EAM) (P), espectrofotometria de emissão de chama (EEC) (K), espectrofotometria de absorção atômica (EAA) (Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn), em extratos do extrator E-35

Y_j	Y_i	\bar{e}^1	$t_{\bar{e}}^2$	$F_{(H_0)}^3$	r^4	$1 - \bar{e} $	$ryjyl \geq 1 - \bar{e} $	Conclusão ⁵
<i>tdP</i> _EICP	<i>tdP</i> _EAM	0,1362	1,99 ^{ns}	2,66 ^{ns}	0,9994	0,8638	sim	<i>tdP</i> _EICP = <i>tdP</i> _EAM
<i>tdK</i> _EICP	<i>tdK</i> _EEC	3,2902	1,13 ^{ns}	3,25 ^{ns}	0,9729	-2,2902	sim	<i>tdK</i> _EICP = <i>tdK</i> _EEC
<i>tdCa</i> _EICP	<i>tdCa</i> _EAA	0,4565	1,74 ^{ns}	0,18 ^{ns}	0,9666	0,5435	sim	<i>tdCa</i> _EICP = <i>tdCa</i> _EAA
<i>tdMg</i> _EICP	<i>tdMg</i> _EAA	-0,6184	11,03*	38,57*	0,8971	0,3816	sim	<i>tdMg</i> _EICP \neq <i>tdMg</i> _EAA
<i>tdFe</i> _EICP	<i>tdFe</i> _EAA	-0,0172	0,54 ^{ns}	26,52*	0,9702	0,9828	sim	<i>tdFe</i> _EICP \neq <i>tdFe</i> _EAA
<i>tdCu</i> _EICP	<i>tdCu</i> _EAA	-0,2135	5,18*	8,12*	0,9783	0,7865	sim	<i>tdCu</i> _EICP \neq <i>tdCu</i> _EAA
<i>tdZn</i> _EICP	<i>tdZn</i> _EAA	0,7411	1,73 ^{ns}	36,91*	0,9904	0,2589	sim	<i>tdZn</i> _EICP \neq <i>tdZn</i> _EAA
<i>tdMn</i> _EICP	<i>tdMn</i> _EAA	-0,1914	2,67*	0,43 ^{ns}	0,9923	0,8086	sim	<i>tdMn</i> _EICP \neq <i>tdMn</i> _EAA

Número de observações: 56; ¹ Erro médio; ² Estatística *t* de Student para o erro médio; ³ Estatística *F* para ($\beta_0 = 0$ e $\beta_1 = 1$); ⁴ Correlação linear entre *y* e *x*. ns, *, não significativo e significativo a 5%. P, K, Fe, Mn, Zn e Cu em mg/dm³; Ca e Mg em cmol/dm³; *td* – teor disponível; ⁵ Condições para a igualdade $y_j = y_i$: $F(H_0)$ ns; $t_{\bar{e}}$ ns e $ryjyl \geq (1 - |\bar{e}|)$.

4.3.3. Validação do extrator E-35

Os resultados obtidos na etapa 6 indicam que o extrator E-35 produz resultados equivalentes aos do Mehlich-3, destacando, inclusive, o seu caráter multielementar. Para validar este novo extrator para as condições de solos brasileiros estabeleceram-se comparações com resultados de P, K, Fe, Mn, Cu e Zn recuperados pelo extrator em Mehlich-1 e de Ca e Mg trocáveis extraídos em KCl 1 mol/L, considerando que são métodos amplamente utilizados no Brasil (Ribeiro et al, 1999, SBCS/NRS, 2016, SBCS/NEPAR, 2017).

Os 54 solos utilizados nesta validação apresentaram cP_{rem} entre 2 e 57 mg/L, com média de 26 mg/L e mediana de 25 mg/L (Tabela 28). Observa-se na tabela 25 a distribuição dos valores de cP_{rem} nos percentis 25, 50 e 75 %. A distribuição dos valores de cP_{rem} apresentou boa simetria, considerando que 48 % dos valores ocorrem no intervalo interquartil ($Q3 - Q1$) e que a mediana ($Q2$) correspondeu próximo do valor médio deste intervalo. Desta forma, quanto ao fator capacidade a população de solo considerada foi bem representativa.

O teor de P em Mehlich-1 (P-M1) variou entre 0,1 e 80 mg/dm³ com teor médio de 5,8 mg/dm³. O $Q2$ (mediana) foi de 1,7 mg/dm³ e 50 % dos teores foram compreendidos no intervalo interquartil (Tabela 28). Apesar disto, considerando que a mediana ($Q2$) está mais próxima de $Q1$ há uma assimetria positiva na população de teores de P-M1.

Os teores de K-M1 variaram entre 0 e 248 mg/dm³ e com teor médio e mediana de 57 e 39 mg/dm³, respectivamente. A distribuição da população de dados de K-M1 seguiu a mesma tendência de assimetria positivas do P-M1, considerando que a mediana ($Q2$) está mais próxima do teor correspondente a $Q1$ (Tabela 28).

Os teores de P e K recuperados pelo extrator E-35 não foram equivalentes àqueles recuperados pelo extrator Mehlich-1 (Tabela 29), o que, de certa forma, era esperado diante das características de cada extrator. Porém, constatou-se que as correlações entre os teores de P e K recuperados pelo E-35 e Mehlich-1 foram da ordem de 0,97 (Tabela 29). A correlação é uma medida eficaz da consistência ou coerência entre duas populações de dados, mesmo que não sejam atendidos os preceitos da equivalência entre elas. Assim, a correlação muito forte obtida entre E-35 e M-1 nos permite inferir que o extrator E-35 tem capacidade preditiva da disponibilidade de P e K.

Tanto os teores de P com de K em E-35 relacionaram-se linearmente com os respectivos teores em M-1, com coeficiente de determinação (R^2) da ordem de 0,94 (Figura 11a). Dois solos com valores extremos de P (66 e 83 mg/L) e três solos com valores extremos de K (157, 165 e 248 mg/dm³) se destacaram do grupo (Figura 11a, b), mas não comprometeram o grau do ajuste. Os coeficientes angulares dos ajustes foram inferiores a 1,0 (Figura 11a, b), indicam que o E-35 recupera teores de P e K inferiores aos do Mehlich-1.

Os teores médios de Fe, Mn, Cu e Zn em Mehlich-1 para estes solos foram 88, 30, 0,8 e 1,0 mg/dm³, respectivamente, com uma grande amplitude de variação para os teores de Fe e Mn (Tabela 28). De 48 a 50 % dos teores destes micronutrientes em M-1 enquadram-se nos respectivos interquartis, mas para todos a tendência de uma assimetria positiva na distribuição dos teores, considerando que o teor em Q2 está mais próximo ao de Q1, ou seja a tendência de uma prevalência de teores mais baixos.

Os teores de Fe, Mn, Cu e Zn recuperados pelo E-35 também não foram equivalentes aos recuperados pelo extrator M-1 (Tabela 29). No entanto, assim como para P e K, os teores de Mn, Cu e Zn recuperados pelos dois extratores alcançaram correlação da ordem de 0,90 (Tabela 29). A relação funcional linear entre os teores de Mn, Cu e Zn pelo E-35 e pelo Mehlich-1 apresentaram R^2 entre 0,82 e 0,93 (Figura 11f, g, h). Dois solos com teores de Cu extremos (2,2 e 2,5 mg/dm³) foram os com maior afastamento do ajuste linear (Figura 11g). De acordo com a magnitude dos valores dos coeficientes angulares o extrator E-35 recupera maiores teores de Cu (1,352) e Zn (1,354) e menores de Mn (0,866), do que o extrator Mehlich-1 (Figura 11 g, h). Por outro lado, os teores de Fe em E-35 e Mehlich-1 apresentaram a menor correlação (0,75) (Tabela 29), e uma relação funcional linear com o menor R^2 (0,57) (Figura 11e).

Os teores de Ca²⁺ em KCl apresentaram maior variação do que os teores de Mg²⁺ (Tabela 28). Como para os outros nutrientes 50 % dos teores ocorreram no intervalo interquartil, com tendência de distribuição assimétrica positiva, ou seja, mediana (Q2) mais próxima de Q1. Os teores destas frações trocáveis pelo E-35 não foram equivalentes àqueles recuperados pelo M-1, porém, assim como para os demais nutrientes, foram altamente correlacionados (Tabela 29). Pode se inferir, portanto, que o extrator E-35 é eficaz para extrair as frações trocáveis de Ca e Mg. A relação funcional entre os teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ em E-35 e M-1 foram lineares com

R^2 superior a 0,90 (Figura 11c, d). De acordo com os valores dos coeficientes angulares o extrator E-35 é mais eficaz do que o M-1 na recuperação de frações trocáveis de Ca e Mg.

Considerando a correlação entre os teores recuperados pelos extratores E-35 e Mehlich-1, e a forte correlação resultada (Callegari-Jacques, 2009) na comparação dos extratores, os modelos funcionais estabelecidos para teores de P, K, Mn, Cu e Zn poderão ser utilizados para converter os teores limites das classes de interpretação para Mehlich-1 em limites para classes de interpretação dos teores obtido pelo extrator E-35, à exemplo do que foi realizado por Reis et al. (2020) para o extrator Mehlich-3. Procedimento semelhante poderá ser feito para estabelecer os critérios de interpretação de Ca e Mg trocáveis.

Tabela 28. Estatísticas da população de 54 solos quanto aos teores de P, K, Fe, Mn, Cu e Zn disponíveis extraídos em Mehlich-1 e Ca e Mg trocáveis extraídos em KCl 1 mol/L, utilizados na validação do extrator E-35.

Estatística	cP_rem	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	Mn	Cu	Zn
	mg/L	mg/dm ³		cmol _c /dm ³			mg/dm ³		
Valor mínimo	1,6	0,1	0,0	0,0	0,0	12,5	0,4	0,0	0,0
Valor máximo	57,5	80,3	248,0	9,3	3,3	261,2	175,0	4,0	7,3
Média	26,1	5,8	56,6	1,1	0,5	88,3	29,6	0,8	1,0
Q1 ¹	13,7	0,9	27,3	0,15	0,07	45,7	2,7	0,2	0,4
Q2 ²	25,0	1,7	39,5	0,28	0,20	77,9	11,3	0,4	0,6
Q3 ²	36,1	3,8	71,0	1,19	0,62	131,5	35,9	1,1	1,1
					%				
fQ1Q3 ³	48	50	48	50	48	48	48	50	50

^{1, 2, 3} Quartil um, dois e três, correspondendo aos percentis 25, 50 e 75 %

² Quartil 2 (percentil 50%) corresponde a mediana

³ Frequência relativa de teores compreendidos no intervalo interquartil, definido por Q3 – Q1.

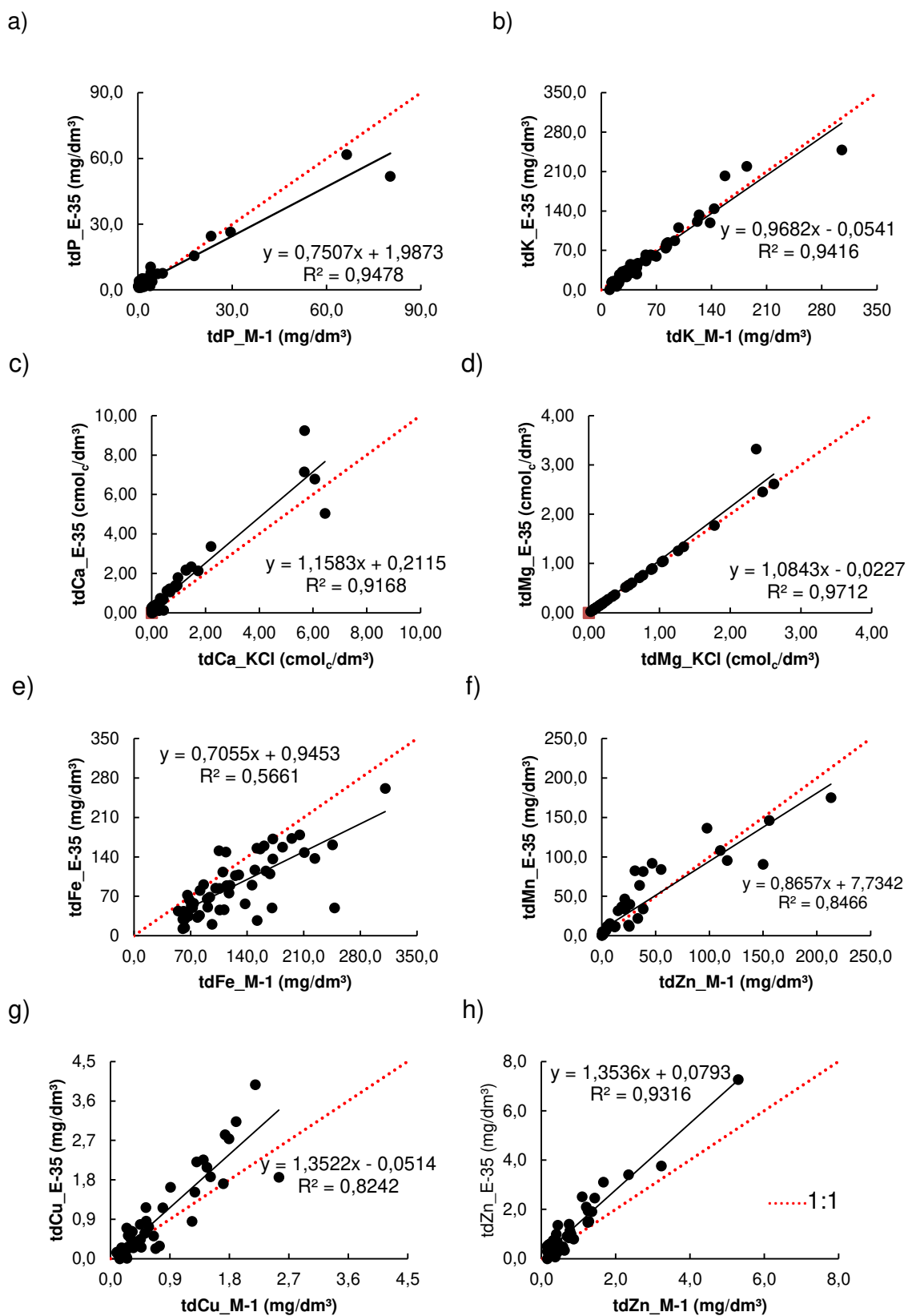


Figura 11. Regressões lineares entre os teores dos nutrientes em Mehlich-1 (M-1) e KCl e E-35, sendo o P medido por EAM, o K por EFC, e o Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Mn por EAA.

Tabela 29. Teste de identidade entre os teores (*td*) de P, K, Fe, Mn, Cu e Zn pelo extrator Mehlich-1 (M1) e Ca e Mg trocáveis por KCl 1 mol/L, e os teores recuperados pelo extrator E-35 de 54 solos, com dosagem EAM (P), EAA (Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn) e EEC (K)

Y_j	Y_i	\bar{e}^1	t_e^2	$F_{(H_0)}^3$	$r_{y_j y_i}^4$	$1 - \bar{e} $	$r_{y_j y_i} \geq 1 - \bar{e} $	Conclusão ⁵
<i>tdP_E-35</i>	<i>tdP_M1</i>	1,7778	3,32*	52,08*	0,9735	-0,7778	sim	<i>tdP_E-35</i> ≠ <i>tdP_M1</i>
<i>tdK_E-35</i>	<i>tdK_M1</i>	0,1928	2,59*	0,95 ^{ns}	0,9703	0,8072	sim	<i>tdK_E-35</i> ≠ <i>tdK_M1</i>
<i>tdCa_E-35</i>	<i>tdCa_KCl</i>	-0,2287	2,15*	33,23	0,9568	0,7713	sim	<i>tdCa_E-35</i> ≠ <i>tdCa_M1</i>
<i>tdMg_E-35</i>	<i>tdMg_KCl</i>	0,2433	1,69 ^{ns}	8,05*	0,9425	0,7567	sim	<i>tdMg_E-35</i> ≠ <i>tdMg_M1</i>
<i>tdFe_E-35</i>	<i>tdFe_M1</i>	0,9673	4,53*	25,26*	0,7524	0,0327	sim	<i>tdFe_E-35</i> ≠ <i>tdFe_M1</i>
<i>tdMn_E-35</i>	<i>tdMn_M1</i>	-0,3450	4,12*	1,66 ^{ns}	0,9201	0,6550	sim	<i>tdMn_E-35</i> ≠ <i>tdMn_M1</i>
<i>tdCu_E-35</i>	<i>tdCu_M1</i>	0,8397	1,29 ^{ns}	61,22*	0,9076	0,1603	sim	<i>tdCu_E-35</i> ≠ <i>tdCu_M1</i>
<i>tdZn_E-35</i>	<i>tdZn_M1</i>	-0,1028	0,75 ^{ns}	128,88*	0,9656	0,8972	sim	<i>tdZn_E-35</i> ≠ <i>tdZn_M1</i>

Número de observações: 56; ¹ Erro médio; ² Estatística *t* de Student para o erro médio; ³ Estatística *F* para ($\beta_0 = 0$ e $\beta_1 = 1$); ⁴ Correlação linear entre *y* e *x*. ns, *, **, não significativo e significativo a 5%. P em mg/dm³; *td* – teor disponível; ⁵ Condições para a igualdade $y_j = y_i$: $F(H_0)$ ns; t_e ns e $r_{y_j y_i} \geq (1 - |\bar{e}|)$.

4.4 Considerações quanto às especificidades observadas nos extratores

Em um ensaio comparando o efeito do tempo de armazenamento do extrator concentrado, o E-35 apresentou um grande benefício operacional (Figura 12). Após um mês de armazenamento, o Mehlich-3 apresentou precipitados observados no fundo do recipiente. Isto pode ter sido resultado do fato de que o extrator é uma solução altamente concentrada em íons, com uma condutividade elétrica de $46,6 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$. No entanto, após o período de um mês, não foi observado esta ocorrência no Extrator-35, mantendo-se semelhante ao preparo no tempo zero. Ao contrário do Mehlich-3, o Extrator-35 não é uma solução altamente concentrada pois possui menos sais diluídos em solução e uma condutividade elétrica menor ($3,0 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$).

Além disso, notou-se que a solução E-35 apresentava melhor fluidez nos capilares dos equipamentos de dosagem durante a aspiração. Por outro lado, a solução Mehlich-3 não apresentou a mesma facilidade, chegando a causar entupimentos dos capilares dos equipamentos de dosagem em algumas ocasiões. Essa característica pode ser atribuída à menor viscosidade da solução E-35, em razão da menor concentração de EDTA.

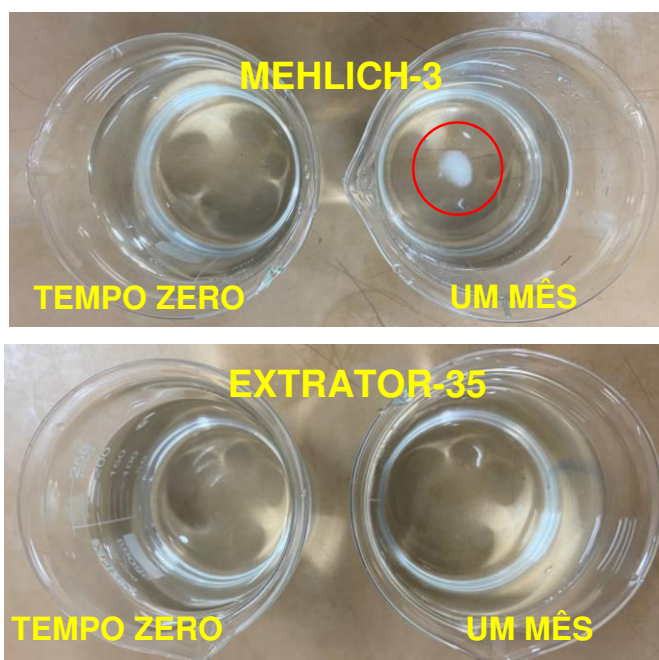


Figura 12. Avaliação do efeito do tempo de armazenamento na formação de precipitados no extrator Mehlich-3 (figura superior) e no Extrator-35 (figura inferior) no tempo zero de armazenamento (lado esquerdo) e após um mês de armazenamento (lado direito).

Ao avaliar a possibilidade de tamponamento das soluções M-3 e E-35 durante o processo de extração, notou-se que o E-35 manteve-se efeito semelhante ao Mehlich-3, com um pH médio dos extratos de 28 de 3,2, enquanto que o pH médio dos extratos do Mehlich-3 foi de 3,1 (Figura 13).

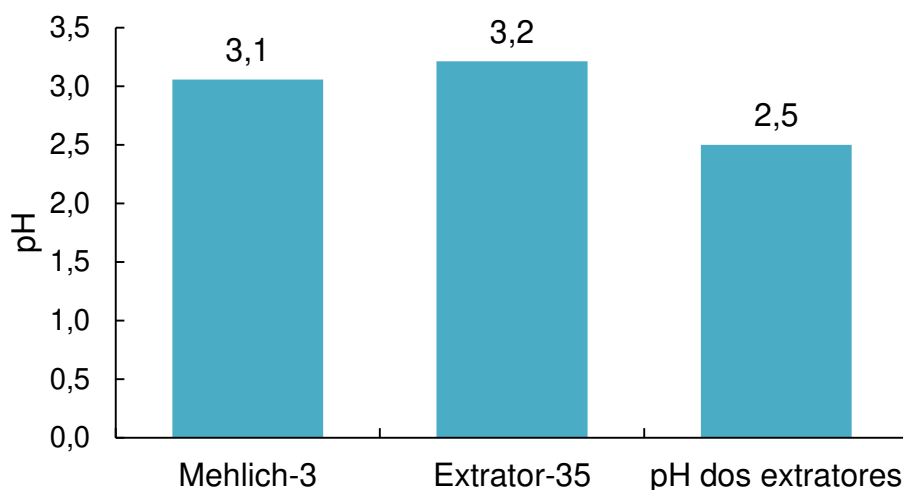


Figura 13. Média do pH de extratos de 28 solos dos extratores Mehlich-3 e Extrator-35, em comparação ao pH dos extratores

Levando em conta que o NH_4NO_3 , que é o reagente em maior concentração no Mehlich-3, foi excluído na formulação do Extrator-35, realizou-se uma análise de custo para avaliar a economia proporcionada pelo E-35 com a remoção do NH_4NO_3 . Utilizou-se o preço médio do nitrato de amônio da marca Merck® em 2020 como referência. Constatou-se que para preparar 1 000 mL de Mehlich-3, quantidade suficiente para 10 amostras, o custo médio de NH_4NO_3 (250 mmol/L) é de R\$ 56,94. Com a exclusão deste reagente no E-35, esse custo foi significativamente reduzido.

Essa economia torna o processo de análise de solo mais acessível e eficiente. Importante ressaltar que essa redução de custos não compromete a eficácia do método, pois o Extrator-35 demonstrou ser estatisticamente equivalente ao Mehlich-3. Portanto, o Extrator-35 surge como uma alternativa viável e econômica ao Mehlich-3, mantendo a qualidade das análises.

4.5 Mehlich-3BR

Considerando a eficácia do Extrator-35, ele possui um potencial significativo para substituir o Mehlich-3 nos protocolos de análise de solo. Em reconhecimento a essa equivalência e ao potencial inerente ao Extrator-35, optou-se por denominá-lo como Mehlich-3BR. Este nome não apenas reflete seu desempenho comparável ao Mehlich-3, mas também enfatiza sua relevância específica para o contexto dos solos brasileiro.

O método analítico de extração e dosagem de nutrientes pelo extrator Mehlich-3BR engloba uma série de etapas, desde o preparo das soluções *stock* até a obtenção dos nutrientes.

Mehlich-3BR (NH_4F 20 mmol/L, CH_3COOH 200 mmol/L, HNO_3 17,32 mmol/L e EDTA 0,6 mmol/L)

Reagentes (R)

- R1 Fluoreto de Amônio (NH_4F) mM 37,04 g/mol;
- R2 Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético Bissódico- EDTA. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mM 372,24 g/mol;
- R3 Ácido Nítrico (HNO_3) 65-70%, mM 63,01 g/mol, 1,41 kg/L;
- R4 Ácido Acético Glacial (CH_3COOH) 99,5%, mM 60,04 g/mol, 1,0 kg/L;

O preparo do extrator Mehlich-3BR envolve inicialmente o preparo de soluções *stock*. Estas são soluções que contêm os reagentes de interesse em uma concentração mais alta (X vezes concentrado) e água. Normalmente, esses reagentes estão presentes em uma baixa concentração em sua composição original (1X), e que, na medição de volumes e pesagem dos reagentes, poderiam acarretar erros decorrentes deste processo. A primeira solução *stock* a ser preparada é a de EDTA e NH_4F . A concentração desses reagentes deve ser multiplicada pela quantidade desejada e a solução deve ser armazenada em um recipiente plástico. A segunda solução *stock* é a de ácido nítrico, que também deve estar em uma concentração multiplicada.

É crucial atentar-se aos cálculos das alíquotas a serem utilizadas de cada solução *stock*. Isso garante que, ao preparar o extrator Mehlich-3BR (1x), todos os reagentes estejam presentes em suas concentrações originais.

Após a preparação das soluções *stock*, o próximo passo é o preparo da solução extratora Mehlich-3BR. Este processo envolve a adição da solução *stock* de EDTA + NH₄F em água destilada a um balão volumétrico. Em seguida, adiciona-se o ácido acético glacial. Após a homogeneização da solução, a solução *stock* de HNO₃ é adicionada. O volume do balão é então completado com água destilada.

O método de extração envolve o uso de uma proporção solo:extrator de 10:100. Isso significa que são utilizados 10cm³ de solo para cada 100 mL de extrator. Para medir o volume de solo, utiliza-se um cachimbo volumétrico de 10 cm³. Este volume de solo é então adicionado a um Erlenmeyer de 125 mL, ao qual se adiciona o volume de 100 mL do extrator Mehlich-3BR. A solução de solo e extrator é agitada por 5 minutos em uma mesa agitadora vertical a 200 rpm. Após a agitação, a solução é deixada em repouso por 16 horas. Após este período de repouso, os extratos são coletados para a dosagem subsequente.

Para a dosagem de P por espectrofotometria de absorção atômica (EAM), utiliza-se a solução de leitura de 10 mL adotando-se o método (5 + 5), isto é: alíquotas de 5 mL do extrato e 5 mL de reagente de trabalho (RT) de Braga & Defelipo (1974) modificado por Alvarez V. et al. s.d. O RT é composto por 1,6 g de ácido ascórbico mais 200 mL da solução 725m, diluídos para 1 L. A solução 725m é composta de 2,0 g de subcarbonato de bismuto, 30,0 g de molibdato de amônio, 138 mL de ácido sulfúrico diluídos em 1 L de solução. Para obter as concentrações crescentes de P na curva de calibração é utilizado solução padrão estoque diluídas para obter a concentração de P em cada ponto da curva, até atingir o limite superior de 1,0 mg/L de P. As leituras de absorvância são realizadas utilizando o EAM no comprimento de onda (λ) de 725 nm.

Para a dosagem de K por espectrofotômetro de emissão de chama (EEC) utiliza-se uma solução padrão de 40 mg/L de K para compor a curva de calibração com limite superior de 20 mg/L de K. O volume da solução de leitura (20 mL) da curva de calibração é composto pelas alíquotas da solução padrão de K (recomenda-se o uso de solução padrão comercial), acrescida de 10 mL do extrator com concentração dobrada, para preservar a matriz e completando-se o volume com água. A leituras da

intensidade de emissão no EEC são feitas diretamente em alíquotas de cerca de 10 mL dos extratos.

Para dosagem de Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atômica utiliza-se a solução de leitura de 21 mL composta por 1 mL do extrato mais 20 mL do reagente de trabalho (RT), composto de 6 389,87 mg/L de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A curva de calibração é composta por alíquotas da solução padrão mista de Ca e Mg para atingir 5,0 e 0,5 mg/L do limite superior da curva de calibração, do extrator com concentração dobrada, do RT e água. E para Fe, Mn, Zn e Cu pelo mesmo método de dosagem, as leituras são feitas diretamente em alíquotas de cerca de 10 mL dos extratos. Os 20 mL da solução de leitura da curva de calibração mista são compostas de alíquotas da solução padrão complexa, 10 mL do extrator com concentração dobrada e alíquotas de água.

Para dosagem multielementar (P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu) por meio do espectrofotômetro emissão ótica em plasma indutivamente acoplado, são feitas leituras diretamente no extrato. Para a curva de calibração, é utilizado as soluções padrão multielementar preparada pela diluição de alíquotas das soluções estoques de cada nutriente. O volume de 30 mL da solução de leitura da curva padrão multielementar é preparada por alíquotas da solução padrão multielementar, 15 mL do extrator com concentração dobrada e alíquotas de água. Pensando na possibilidade do equipamento trabalhar em uma ampla faixa de trabalho, os limites superiores da curva de calibração para o EICP são compostas por 2,0 mg/L de P, 20,0 mg/L de K, 100,0 mg/L de Ca, 16,0 mg/L de Mg, 20,0 mg/L de Fe, 10,0 mg/L de Mn, 1,0 mg/L de Zn e 0,4 mg/L de Cu.

5 CONCLUSÃO

Os resultados alcançados com este trabalho permitem concluir que:

- A omissão do NH_4NO_3 na composição do extrator Mehlich-3 compromete a sua eficácia na avaliação da disponibilidade de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e Zn.
- O extrator Mehlich-3BR composto por 20 mmol/L de NH_4F , 200 mmol/L de CH_2COOH , 17,32 mmol/L de HNO_3 e 0,60 mmol/L de EDTA recupera teores de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn Cu e Zn equivalentes aos recuperados pelo extrator Mehlich-3.
- Os teores de P, K, Mn, Cu e Zn recuperados pelo Mehlich-3BR apresentaram forte correlação positiva com os teores destes nutrientes recuperados pelo extrato Mehlich-1
- Os teores de Ca e Mg recuperados pelo Mehlich-3BR apresentaram forte correlação positiva com os teores recuperados pelo extrator KCl 1 mol/L
- O Extrator Mehlich-3BR é equivalente ao Mehlich-3 e tem potencial para substituir os protocolos dos extratores Mehlich-1 e KCl 1 mol/L adotados nos laboratórios brasileiros de análises para fertilidade do solo.
- A espectrofotometria ótica em plasma indutivamente acoplado produz resultados equivalentes à espectrofotometria de absorção molecular para a dosagem de P, à espectrofotometria de emissão de chama para a dosagem de K e a espectrofotometria de absorção atômica para a dosagem de Ca.
- Há a possibilidade de ocorrer magnésio no NH_4NO_3 , decorrente do processo de produção do reagente, dependendo do fabricante ou lote.
- O NH_4NO_3 contendo magnésio compromete o uso do extrator Mehlich-3 na avaliação do magnésio trocável.
- A solução do extrator Mehlich-3BR com concentração dobrada, é estável dentro do período de 30 dias sem ocorrer precipitação, o que facilita a operacionalização no laboratório, ao contrário do extrator Mehlich-3.

- A menor viscosidade do extrator Mehlich-3BR evita problemas com entupimento dos capilares nos equipamentos de dosagem.
- A composição do extrator Mehlich-3BR é mais favorável às condições operacionais dos laboratórios brasileiros, além de ser de menor custo em relação ao Mehlich-3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANO, F. de M.; RAYA-RODRIGUEZ, Maria Teresa. Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais. Porto Alegre: **Rede Metrológica RS**, 2009.

ALVA, A. K. Micronutrients status of Florida soils under citrus production. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 23, n. 17-20, p. 2493-2510, 1992.

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.

ALVAREZ, V. H. Efecto de los factores cantidad, intensidad y capacidad amortiguadora de fosfato en la evolución del fósforo disponible, de suelos derivados de cenizas volcánicas de La Meseta Tarasca, Edo. Michoacán. 1982. 300 p. Tese (Doutorado) - Colegio de Potsgrado, Chapingo.

BABRAUSKAS, V. Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents. **Journal of hazardous materials**, v. 304, p. 134-149, 2016.

BABRAUSKAS, V.; LEGGETT, D. Thermal decomposition of ammonium nitrate. **Fire and Materials**, v. 44, p. 250, 2020.

BAHIA FILHO, A. F. C. Índice de disponibilidade de fósforo em Latossolos do Planalto Central com diferentes características texturais e mineralógicas. 1982. 179 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M.; RIBEIRO, A. C.; NOVAIS, R. F. Sensibilidade de extratores químicos à capacidade de tampão de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 7, n. 3, p. 243-249, 1983.

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.

BORTOLON, Leandro. Métodos de avaliação da disponibilidade de nutrientes para as plantas em solos do Rio Grande do Sul. 2006. Tese (Doutorado).

BORTOLON, Leandro; SCHLINDWEIN, Jairo André; GIANELLO, Clesio. Métodos de extração de fósforo e potássio no solo sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 39, p. 2400-2407, 2009.

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. Ministério da Defesa. Comando Logístico. Portaria nº147, de 21 de novembro de 2019. Brasília, 2019.

BRAY, R.H.; KURTZ, L.T. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. **Soil Science**, Baltimore, v.59, n.1, p.39-45, 1945.

BRITO, N. M., et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, 2003.

CAJUSTE, L. J.; ALVAREZ, V. H.; LAIRD, R. J. Evaluation of chemical extractants for assessing phosphate availability in volcanic ash soils. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 23, p. 2189-2206, 1992.

CALLEGARI-JACQUES, Sidia M. Bioestatística: princípios e aplicações. **Artmed Editora**, 2009.

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.

CHATURVEDI, S.; PRAGNESH, N. D. Review on thermal decomposition of ammonium nitrate. **Journal of Energetic Materials**, v. 31, n. 1, p. 1-26, 2013.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFS RS/SC. Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 1. ed. Porto Alegre: SBCS/NR, 2016. 376 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).

DONAGEMMA, Guilherme Kangussú et al. Fósforo remanescente em argila e silte retirados de Latossolos após pré-tratamentos na análise textural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1785-1791, 2008.

EL HADDAD, Josette; CANIONI, Lionel; BOUSQUET, Bruno. Good practices in LIBS analysis: Review and advices. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 101, p. 171-182, 2014.

EL SAYED, M. J. Beirut ammonium nitrate explosion: a man-made disaster in times of the COVID-19 pandemic. **Disaster medicine and public health preparedness**, v. 16, n. 3, p. 1203-1207, 2022.

EMBRAPA. Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF). Disponível em:
<<https://www.embrapa.br/solos/paqlf#:~:text=Este%20programa%20foi%20institu%C3%ADdo%20em,todas%20as%20regi%C3%B5es%20do%20pa%C3%ADs.>>.
Acesso em: 02 ago. 2022.

EURACHEM WORKING GROUP et al. The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics. Disponível em: <http://www.eurachem.org/guides/pdf/valid.pdf>. Acesso em: 08 ago. 2023.

FERNÁNDEZ, I. E. J. R. Reversibilidade de fósforo não-lábil em diferentes solos, em condições naturais e quando submetidos à redução microbiológica ou química. 1995. 94 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

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.

FREIRE, F. M.; NOVAIS, R. F.; BRAGA, J. M.; FRANCA, G. E.; SANTOS, H. L.; SANTOS, P. R. Adubação fosfatada para a cultura da soja (*Glycine max*) baseada no fósforo disponível e no fator “capacidade”. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 3, p. 105-111, 1979.

FREIRE, F. M.; PITTA, G. V. E.; ALVES, V. M. C.; de FRANÇA, G. E.; COELHO, A. M. Fertilidade de solos: interpretação de resultados de análise do solo. 2008. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/491678/4/Interpretacaor esultados.pdf>. Acesso em: 04 ago. 2023.

GATIBONI, L. C. Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas. 2003. 231 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

HAN, Z.; PASMANN, H. J.; MANNAN, M. S. Extinguishing fires involving ammonium nitrate stock with water: Possible complications. **Journal of Fire Sciences**, v. 35, n. 6, p. 457, 2017.

HARTY, M. A., et al. Reducing nitrous oxide emissions by changing N fertiliser use from calcium ammonium nitrate (CAN) to urea based formulations. **Science of the Total Environment**, v. 563, p. 576-586, 2016.

KER, J.C. Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. 1995. 181 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

KER, J. C. **Pedologia: fundamentos**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2012.

KLESTA, E. J.; BARTZ, J. K. Quality assurance and quality control. **Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods**, v. 5, p. 19-48, 1996.

LIMA, J. D. S.; PEREIRA, J. Correlação de três extratores químicos de P disponível para os solos do estado do Acre. **EMBRAPA**, 1999.

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.

MAGNUSSON, B.; ÖRNEMARK U., (eds.). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, v. 2, 2014.

MAKARIM, A.K.; COX, F.R. Evaluation of the Need for Copper with Several Soil Extractants 1. **Agronomy Journal**, v. 75, n. 3, p. 493-496, 1983.

MASSEY, C.G., SLATON, N.A., DELONG, R.E., GOLDEN, B.R., MASCHMANN, E.T. Bermudagrass forage response to nitrogen fertilization. **Arkansas Soil Fertility Studies**, v. 558, p. 24–28, 2007.

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

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ North Carolina Soil Testing Laboratories. Raleigh; 1953 (não publicado).

MEHLICH, A.; BOWLING, S. S. Advances in soil test methods for copper by atomic absorption spectrophotometry. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 6, n. 2, p. 113-128, 1975.

MELO, M. L. S.; SOUZA, J. R. Estudo do efeito de matriz na determinação de metais em óleos básicos rerrefinados por fluorescência de raios x por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 38, p. 614-621, 2015.

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 ... Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2003.

Miller, J. N. and Miller, J. C. (Ed.). Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. **Perason Education Limited** v. 6, p. 278, 2010.

MOUGHLI, L.; WESTFALL, D. G.; ALI BOUKHIAL. Use of adsorption and buffer capacity in soil testing for phosphorus. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 24, p. 1959-1974, 1993.

MUNIZ, A. S. Disponibilidade de fósforo avaliada por extratores químicos e pelo crescimento da soja (*Glycine max* (L.) Merrill) com diferentes fatores capacidade. 1983. 79 p. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

MUNIZ, A. S.; NOVAIS, R. F.; FREIRE, M. F.; NEVES, J. C. L.; BARROS, N. F. Disponibilidade de fósforo e recomendação de adubação avaliadas por meio de extratores químicos e do crescimento de soja em amostras de solos com diferentes valores do fator capacidade. **R. Ceres**, v. 34, p. 125-151, 1987.

MYLAVARAPU, R.S.; SANCHEZ, J.F.; NGUYEN, J.H.; BARTOS, J.M... Evaluation of Mehlich-1 and Mehlich-3 extraction procedures for plant nutrients in acid mineral soils of Florida. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v .33(5-6),p .807-820 ,2002 .

NELSON, W .L .; MEHLICH, A. ; WINTERS, E. The development , evaluation and use of soil tests for phosphorus availability. In :PIERRE, W .H. ; NORMAN, A .G. (Eds.)... Soil fertilizer phosphorus. **New York :Academic** ,1953. p .153-188.

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.

NOVAIS, R .F. Phosphorus supplying capacity of previously heavily fertilized soils. Raleigh , North Carolina State University ,1977. 153p. (Tese de Doutorado)

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

OSTATEK-BOCZYNSKI, Zofia A.; LEE-STEERE, Peimaneh. Evaluation of Mehlich 3 as a universal nutrient extractant for Australian sugarcane soils. **Communications in soil science and plant analysis**, v .43, n .4, p .623-630 ,2012 .

Oxley, J.C. ; Kaushik, S.M. ; Gilson, N.S. Thermal decomposition of ammonium nitrate-based composites. **Thermochimica Acta** ,1989 ,153,p .269-286 .

PAULUCIO, R. B. Dosagem multielementar em extratos de Mehlich-3, Mehlich-1 e de KCl. 2020. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG ,2020 .

PEIXOTO SOBRINHO, Tadeu José da Silva et al... Validação de metodologia espectrofotométrica para quantificação dos flavonóides de *Bauhinia cheilantha* (Bongard) Steudel. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v .44, p .683-689 ,2008 .

POPŁAWSKI, D.; HOFFMANN, J.; HOFFMANN, K. Effect of carbonate minerals on the thermal stability of fertilisers containing ammonium nitrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, p. 1561, 2016.

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. Disponível em: <http://www.profer-tmg.com.br/secao.htm?idSecao=47>. Acesso em: 2 ago. 2022.

RESENDE, J.M.A. Comparação de índices de sorção de fósforo no solo. 1983. 79 p. Tese (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

RIBEIRO, M.R.; JACOMINE, P.K.T.; LIMA, J.F.W.F. Caracterização e classificação de solos de referência do Estado de Pernambuco. Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1999.

ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; COSTA, L.M.; CORRÊA, M.M.; FERNANDES FILHO, E.I.; IBRAIMO, M.M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paraná-MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.953-964, 2004.

RON, M.M.; BUSSETTI, S.G.; LOEWY, T. Uso de un índice de sorción como complemento del fósforo extraíble para la fertilización de trigo. **Ci. Suelo**, v. 13, p. 35-37, 1995.

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. 2022.

SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; CUNHA, T.J.F.; OLIVEIRA, J.B. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5.ed., rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIAS DO SOLO - NÚCLEO DO PARANÁ (SBCS/NEPAR). **Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná**. Curitiba: [s.n], 2017.

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

SHEARON, W.H.; DUNWOODY, W.B. Ammonium nitrate. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 496-504, 1953.

SILVA, L.S.D.; RANNO, S.K.; RHODEN, A.C.; SANTOS, D.R.D.; GRAUPE, F.A. Avaliação de métodos para estimativa da disponibilidade de fósforo para arroz em

solos de várzea do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 207-216, 2008.

SILVA, M.A.G.; MUNIZ, A.S.; NODA, A.Y.; MARCHETTI, M.E.; DA MATA, J.D.V.; LOURETE, E.R.P. Metodologias e eficiências de extratores para zinco, cobre, ferro e manganês. **Acta Scient.**, v. 31, p. 537-545, 2009.

SIMÕES NETO, D.E.; OLIVEIRA, A.C.D.; FREIRE, F.J.; FREIRE, M.B.D.S.; DO NASCIMENTO, C.W.; ROCHA, A.T.D. Extração de fósforo em solos cultivados com cana-de-açúcar e suas relações com a capacidade tampão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, p. 840-848, 2009.

SIMPLICIO, S.S.; SANTOS, V.L.A.; CAMPOS, W.R.A.; GUIMARÃES, D.G.; GON-SALVES, A.A.; ARAÚJO, C.R.M. Nitrato de Amônio: mocinho ou vilão. **Revista Virtual de Química**, v. 13, n. 1, p. 156-166, 2021.

SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; MONTEIRO, M.I.C.; PONTES, F.V.M.; SANTELLI, R.E; BERNARDI, A.C.D.C. Uso de ICP OES e titrimetria para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1553-1559, 2010.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DE SOLO - NÚCLEO REGIONAL SUL (SBCS/NRS). **Manual de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC. 11.ed., 2016.

SOLTANPOUR, P.N.; JONES JR., J.B.; WORKMAN, S.M. Optical emission spectrometry. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R., eds. *Methods of soil analysis: Chemical and microbiological properties*. **Madison: Soil Science Society of America**, 1982. Part 2. p.29-65.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G., eds. *Manual de métodos de análise de solo*. 3.ed., rev.e ampl. Brasília: Embrapa, 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1085209/manual-de-metodos-de-analise-de-solo>. Acesso em: 15 abr. 2022.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G., eds. **Manual de métodos de análise de solo**. 3.ed., rev.e ampl. Brasília: Embrapa, 2017.

THOMAS, G.W.; PEASLEE, D.E. Testing soils for phosphorus. In: WALSH, L.M.; BEATON, J.D., eds. *Soil testing and plant analysis*. **Madison: Soil Science Society of America**, 1973. p.115-129.

THOMAS, G.W.; PEASLEE, D.E. Testing soils for phosphorus. In: WALSH, L.M.; BEATON, J.D., eds. Soil testing and plant analysis. **Madison: Soil Science Society of America**, 1973. p.115-132.

TRAN, T.S.; GIROUX, M.; GUILBEAULT, J.; AUDESSE, P. Evaluation of Mehlich-III extractant to estimate the available P in Quebec soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 21, n. 1-2, p.1-28, 1990.

VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; DOS ANJOS, L.H.C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, v. 62, p. 111-118, 2003.

VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; SOUZA, J.M.P.; PÉREZ, D.V.; ANJOS, L.H.C. Comparação entre os teores de nutrientes extraídos por três métodos em amostras de solos do Rio de Janeiro. **R. Bras. Agroci.**, v. 7, p. 137-141, 2001.

VAN NIEUWENHUYSE, A.E. Production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate. **European Fertilizer Manufacturers Association**, Cartilha, n. 6, p. 12, 2000.

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

ZIADI, N.; TRAN, S.T. Mehlich 3-extractable elements. In: CARTER, M.R.; GREGORICH, E.G., eds. Soil Sampling and Methods of Analysis. Boca Raton: **Canadian Society of Soil Science**, Lewis Publishers, p. 81-88, 2007.

APÊNDICE A

Tabela A1 – Teores trocáveis de Mg^{2+} obtidos por meio da leitura em espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido utilizando o extrator Contaminado por Mg e o Não Contaminado

Solo	Mg^{2+}	
	Contaminado	Não Contaminado
	cmol _c /dm ³	
PVAe1	0,10	2,71
MTv1	0,55	4,43
MTr	0,00	7,20
LVe	0,00	2,24
CX1	0,02	0,23
RLe1	0,47	11,69
LVdf	0,13	0,45
LA	0,18	3,78
LAd1	0,53	1,87
LApf	0,17	0,63
LVAAd2	0,06	0,23
LVAh	0,77	2,03
LVAAd3	0,12	0,35
LVAAd4	0,03	0,18
LAe	0,07	2,52
LVAAd5	0,05	0,15
LAd2	0,14	0,51
LAe1	0,73	1,96
PVAe2	0,14	3,48
PVAe3	0,15	3,97
LAe2	0,04	2,46
MTv2	0,12	3,65
TPo	0,19	4,22
NVe	0,13	5,72
CX2	0,49	5,72
PVAe4	0,52	1,57
RLe2	0,04	2,33
TCo	0,10	2,69

Tabela A2- Teores de Fe de 15 solos dos extratores E-28 (1,33 mmol/L EDTA), E-29 (1,00 mmol/L EDTA), E-30 (0,40 mmol/L EDTA), E-31 (0,00 mmol/L EDTA), E-32 (0,50 mmol/L EDTA), E-33 (0,80 mmol/L EDTA), E-34 (0,70 mmol/L EDTA) e E-35 (0,60 mmol/L EDTA), sendo a concentração dos demais componentes: 20,0 mmol/L NH_4F , 17,32 mmol/L HNO_3 e 200,0 mmol/L de ácido acético.

Solo	Concentração de EDTA (mmol/L)							
	1,33	1,00	0,40	0,00	0,50	0,80	0,70	0,60
	Fe (mg/dm ³)							
PVAe1	172,4	132,5	107,3	11,4	110,8	122,1	100,2	99,1
MTv1	300,1	200,2	201,1	56,1	204,8	204,0	170,2	165,4
MTr	145,9	103,5	83,0	0,0	85,4	120,2	97,2	104,2
LVe	111,5	81,7	64,8	4,0	65,2	69,5	67,6	65,0
CX1	82,8	59,3	46,5	21,1	56,1	58,6	56,6	46,2
RLe1	300,2	251,5	182,7	21,5	195,2	200,2	197,9	171,2
LVdf	145,2	105,5	89,9	10,7	90,3	97,9	80,2	74,5
LA	300,2	200,2	166,7	23,0	198,2	183,4	163,9	136,0
LAd1	124,3	91,3	77,1	1,5	81,3	85,0	75,2	69,9
LApf	112,3	67,2	45,2	8,0	50,2	70,2	61,3	57,1
LVAd2	59,7	41,3	32,9	0,0	40,2	43,6	42,5	33,3
LVAh	300,1	200,3	201,8	63,7	50,2	216,1	219,5	124,0
LAe	266,9	143,9	111,9	40,1	91,2	131,4	110,2	107,2
LVAd5	112,2	87,0	76,5	50,4	88,4	102,6	83,1	42,6
LAd2	103,3	88,0	84,8	56,5	94,1	118,9	93,4	40,2

Tabela A3- Teores de Mn de 15 solos dos extratores E-28 (1,33 mmol/L EDTA), E-29 (1,00 mmol/L EDTA), E-30 (0,40 mmol/L EDTA), E-31 (0,00 mmol/L EDTA), E-32 (0,50 mmol/L EDTA), E-33 (0,80 mmol/L EDTA), E-34 (0,70 mmol/L EDTA) e E-35 (0,60 mmol/L EDTA), sendo a concentração dos demais componentes: 20,0 mmol/L NH_4F , 17,32 mmol/L HNO_3 e 200,0 mmol/L de ácido acético.

Solo	Concentração de EDTA (mmol/L)							
	1,33	1,00	0,40	0,00	0,50	0,80	0,70	0,60
	Mn (mg/dm ³)							
PVAe1	634,8	400,2	110,2	100,4	160,8	320,2	320,1	250,2
MTv1	587,4	495,6	32,1	20,3	38,0	36,9	40,9	71,6
MTr	132,2	160,2	160,2	78,5	54,2	150,2	89,7	79,6
LVe	24,7	18,9	18,9	13,5	16,4	12,9	17,4	21,4
CX1	15,5	11,4	11,4	9,5	10,3	7,9	10,6	12,2
RLe1	400,2	401,2	120,2	98,2	163,1	351,0	250,2	231,2
LVdf	150,2	100,2	45,2	50,3	103,3	198,2	145,2	105,2
LA	521,1	405,2	32,1	94,4	157,4	50,2	220,1	192,2
LAd1	4,4	3,4	3,4	3,5	3,5	7,7	3,3	3,2
LApf	32,4	20,9	20,9	18,1	22,6	21,7	110,2	24,5
LVAAd2	0,9	0,8	0,8	0,6	0,7	1,1	0,8	0,4
LVAh	8,8	7,1	7,1	6,4	7,1	10,3	6,8	11,5
LAe	5,0	3,6	3,6	3,0	3,5	19,0	3,5	4,2
LVAAd5	4,2	3,4	3,4	3,3	3,5	3,1	3,2	2,0
LAd2	13,5	10,2	10,2	9,0	10,5	8,3	10,2	10,1

Tabela A4- Teores de Zn de 15 solos dos extratores E-28 (1,33 mmol/L EDTA), E-29 (1,00 mmol/L EDTA), E-30 (0,40 mmol/L EDTA), E-31 (0,00 mmol/L EDTA), E-32 (0,50 mmol/L EDTA), E-33 (0,80 mmol/L EDTA), E-34 (0,70 mmol/L EDTA) e E-35 (0,60 mmol/L EDTA), sendo a concentração dos demais componentes: 20,0 mmol/L NH_4F , 17,32 mmol/L HNO_3 e 200,0 mmol/L de ácido acético.

Solo	Concentração de EDTA (mmol/L)							
	1,33	1,00	0,40	0,00	0,50	0,80	0,70	0,60
	Zn (mg/dm ³)							
PVAe1	3,4	2,5	1,9	1,5	2,3	3,8	2,6	1,6
MTv1	2,9	2,0	1,7	0,7	1,6	1,9	1,8	1,4
MTr	1,7	1,3	0,9	0,3	1,1	1,1	1,3	1,6
LVe	0,8	0,5	0,3	0,1	0,4	0,5	0,5	0,9
CX1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1
RLe1	11,1	10,7	3,3	2,2	7,0	9,8	8,9	8,4
LVdf	1,1	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,6
LA	7,8	8,2	4,1	2,2	4,9	7,8	7,3	5,5
LAd1	2,3	1,6	1,6	1,0	1,3	1,6	1,4	1,1
LApf	3,3	2,1	2,1	1,2	2,1	2,0	2,2	3,3
LVAAd2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	0,1	0,1
LVAh	2,4	1,6	1,6	0,7	1,4	1,6	1,6	1,4
LAe	6,9	5,4	5,4	2,6	4,6	5,0	5,2	5,5
LVAAd5	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3
LAd2	0,6	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4	0,4

Tabela A5- Teores de Cu de 15 solos dos extratores E-28 (1,33 mmol/L EDTA), E-29 (1,00 mmol/L EDTA), E-30 (0,40 mmol/L EDTA), E-31 (0,00 mmol/L EDTA), E-32 (0,50 mmol/L EDTA), E-33 (0,80 mmol/L EDTA), E-34 (0,70 mmol/L EDTA) e E-35 (0,60 mmol/L EDTA), sendo a concentração dos demais componentes: 20,0 mmol/L NH_4F , 17,32 mmol/L HNO_3 e 200,0 mmol/L de ácido acético.

Solo	Concentração de EDTA (mmol/L)							
	1,33	1,00	0,40	0,00	0,50	0,80	0,70	0,60
	Cu (mg/dm ³)							
PVAe1	0,8	0,6	0,6	0,0	0,6	0,5	0,5	0,6
MTv1	10,2	9,6	4,8	0,1	3,7	4,3	3,9	2,4
MTr	3,1	2,3	2,3	0,0	2,1	2,2	2,2	2,4
LVe	2,1	1,6	1,6	0,0	1,3	1,4	1,4	1,2
CX1	0,9	0,7	0,7	0,1	0,6	0,6	0,6	0,6
RLe1	9,2	8,9	5,6	0,2	6,6	8,8	8,2	7,8
LVdf	5,3	4,4	4,4	0,5	3,5	4,0	1,1	0,7
LA	3,5	2,5	2,5	0,1	2,2	2,4	2,1	5,5
LAd1	1,7	1,4	1,4	0,0	1,0	1,2	1,0	1,2
LApf	0,5	0,5	0,5	0,0	0,4	0,3	0,4	0,3
LVAAd2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2
LVAh	0,8	0,7	0,7	0,0	0,6	0,5	0,5	0,4
LAe	8,5	7,5	1,1	0,1	1,0	7,1	0,9	5,6
LVAAd5	0,5	0,4	0,4	0,1	0,4	0,3	0,4	0,3
LAd2	0,9	0,6	0,6	0,0	0,6	0,6	0,6	0,5

Tabela A6- Teores de P, K, Ca^{2+} e Mg^{2+} do extrator E-35 (0,60 mmol/L EDTA, 20,0 mmol/L NH_4F , 17,32 mmol/L HNO_3 e 200,0 mmol/L de ácido acético) em 15 solos.

Solo	P	K	Ca^{2+}	Mg^{2+}
	mg/dm ³		cmol _c /dm ³	
PVAe1	1,6	31,9	2,16	2,08
MTv1	3,6	44,2	11,54	4,15
MTr	5,5	150,2	22,37	7,26
LVe	1,7	112,5	8,43	2,11
CX1	0,1	22,8	0,74	0,14
RLe1	66,4	350,2	13,49	11,58
LVdf	19,9	40,8	0,31	0,42
LA	36,4	400,9	4,08	4,59
LAd1	9,2	45,5	2,81	1,32
LApf	0,6	6,3	2,19	0,53
LVAAd2	0,0	2,6	0,15	0,22
LVAh	5,3	48,2	1,82	2,07
LAe	11,3	150,3	3,02	2,03
LVAAd5	1,2	8,2	0,01	0,20
LAd2	10,7	29,4	0,82	0,35

Tabela A7 – Teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu com dosagem em espectrofotômetro de emissão ótica em plasma induzido, em extratos de Mehlich-3 (M-3) e Extrator-35(E-35) em 28 solos

Solo	P		K		Ca		Mg		Fe		Mn		Zn		Cu	
	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3
	mg/dm ³				cmol _c /dm ³				mg/dm ³							
PVAe1	2,4	2,5	32,0	35,4	3,82	3,93	1,04	1,14	92,0	90,8	230,8	229,6	2,3	2,7	0,4	0,4
MTv1	5,0	5,5	45,2	49,2	11,05	12,90	3,45	6,33	135,2	134,0	56,3	59,9	1,9	1,7	3,2	3,3
MTr	8,1	8,4	198,2	207,8	20,48	20,13	2,10	2,98	86,3	81,8	75,2	73,0	1,1	1,2	2,1	1,9
LVe	1,7	3,7	125,1	126,4	8,24	9,46	0,81	0,94	58,8	60,2	20,4	20,2	0,4	0,6	1,3	1,3
CX1	0,1	0,4	26,1	26,3	1,01	0,93	0,00	0,00	40,2	41,6	12,5	12,4	0,1	0,3	0,5	0,4
RLe1	61,6	61,7	380,1	381,6	15,48	15,15	10,25	4,91	136,2	135,1	210,2	212,4	8,0	6,3	4,0	4,2
LVdf	19,9	16,4	40,2	42,7	1,59	0,51	0,14	0,09	80,4	77,9	110,1	109,5	2,0	1,1	4,5	4,5
LA	34,3	40,0	355,1	349,0	6,24	4,95	1,35	1,62	124,7	128,6	210,3	211,1	5,4	5,8	2,2	2,0
LAd1	9,2	9,2	46,2	45,4	1,89	2,98	0,78	0,74	67,6	62,6	2,3	2,8	1,5	1,9	1,1	1,0
LApf	0,6	0,9	17,9	15,9	1,59	3,00	0,25	0,19	51,0	51,9	27,2	26,5	2,3	2,6	0,2	0,3
LVAAd2	0,0	0,1	10,2	11,7	1,59	0,37	0,00	0,00	29,4	30,9	0,5	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1
LVAh	4,0	6,4	52,1	52,0	1,79	2,13	0,80	0,91	110,6	113,3	5,1	7,8	2,2	2,1	0,5	0,4
LVAAd3	0,7	0,9	19,9	20,1	0,59	0,24	0,08	0,00	60,9	62,9	23,2	23,9	0,0	0,1	1,1	1,1
LVAAd4	0,8	1,2	7,1	8,2	0,98	0,12	0,01	0,00	40,2	39,3	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1
L Ae	11,3	15,1	137,5	138,4	2,02	3,39	1,03	1,07	98,2	97,4	2,8	3,2	5,5	5,6	0,9	0,9
LVAAd5	2,0	1,2	16,2	15,5	0,04	0,05	0,02	0,00	56,9	43,6	2,1	2,4	0,2	0,2	0,2	0,2
LAd2	12,2	13,2	30,8	31,7	0,79	0,57	0,18	0,15	57,5	43,0	9,7	10,0	0,2	0,4	0,5	0,4
L Ae1	28,1	37,8	170,8	179,5	2,20	3,26	0,76	0,87	110,0	105,0	82,1	83,8	2,0	2,3	2,7	2,5
PVAe2	3,1	9,8	95,8	98,4	2,24	3,26	1,43	1,56	84,3	82,8	6,0	8,0	2,3	2,9	0,2	0,2
PVAe3	15,8	21,4	180,2	179,2	3,27	5,58	1,64	1,76	70,3	68,6	6,0	6,8	6,8	6,7	0,5	0,5
L Ae2	5,9	11,5	100,2	104,6	1,90	2,93	1,09	1,08	84,3	83,4	3,2	4,4	4,0	3,3	0,2	0,2
MTv2	60,9	67,8	151,0	151,2	4,24	6,81	1,48	1,52	79,6	71,7	12,1	12,1	14,4	14,8	4,6	4,3
TPo	45,7	53,7	99,8	90,9	6,24	6,53	1,70	1,83	59,5	59,0	12,2	13,7	16,8	16,9	4,3	4,4

Continua

Tabela A7 – Teores disponíveis de P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn e Cu com dosagem em espectrofotômetro de emissão ótica em plasma induzido, em extratos de Mehlich-3 (M-3) e Extrator-35(E-35) em 28 solos

Solo	P		K		Ca		Mg		Fe		Mn		Zn		Cu	
	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3	E-35	M-3
	mg/dm ³	cmol _c /dm ³	mg/dm ³		mg/dm ³		cmol _c /dm ³		mg/dm ³		mg/dm ³		mg/dm ³		mg/dm ³	
NVe	18,5	21,9	100,2	111,1	7,89	8,41	2,18	2,59	61,6	60,4	18,4	17,2	4,4	5,0	1,9	1,9
CX2	21,5	28,0	117,0	118,5	8,24	8,38	2,10	2,62	61,1	63,4	16,2	16,0	3,3	4,0	1,6	1,7
PVAe4	15,7	18,0	95,2	96,4	4,24	3,45	0,66	0,69	88,0	90,3	11,2	10,0	6,6	6,1	2,4	2,4
RLe2	44,3	53,3	33,3	36,1	2,15	3,60	0,98	1,07	84,3	77,0	9,4	10,8	3,6	3,7	2,6	2,3
TCo	45,5	59,3	146,9	146,2	4,21	3,93	1,02	1,22	92,5	99,4	116,2	115,2	4,5	4,8	3,3	3,2

Tabela A8 – Teores disponíveis de P em espectrofotometria de absorção molecular, K em espectrofotometria de emissão de chama e Ca, Mg, Fe, Zn e Cu em espectrofotometria de absorção atômica utilizando o extrator E-35

Solo	pH	P-rem	MO	Al ³⁺	H+Al	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu	Mn	Fe	Zn
		mg/L	g/kg	cmol _c /dm ³		--- mg/dm ³ ---		-- cmol _c /dm ³ --		----- mg/dm ³ -----			
1	4,85	2,6	12,0	3,61	32,8	1,2	26	0,06	0,06	0,1	0,5	300,9	0,4
2	4,64	1,6	49,3	1,29	20,0	1,0	39	0,10	0,07	0,2	0,3	156,0	0,2
3	4,35	3,9	33,8	1,03	17,5	1,1	37	0,12	0,07	0,4	0,6	122,1	0,3
4	5,23	4,0	24,2	0,53	14,9	1,2	35	0,24	0,06	0,3	1,2	77,9	0,2
5	5,17	4,0	22,8	0,94	15,7	1,6	37	0,23	0,07	0,5	1,2	81,9	0,2
6	5,09	4,3	26,8	1,19	13,9	3,0	61	0,04	0,09	0,4	2,3	111,8	0,3
7	5,07	4,4	31,8	0,98	15,1	2,6	53	0,00	0,06	0,3	0,6	68,8	0,3
8	5,34	6,1	27,6	0,64	11,9	2,2	59	0,05	0,06	0,2	0,5	61,7	0,2
9	5,13	9,6	9,7	0,66	11,0	1,6	62	0,25	0,18	0,5	6,1	110,3	0,2
10	5,09	9,8	11,6	0,90	11,8	2,0	33	0,27	0,07	0,3	0,6	113,7	0,2
11	4,65	9,8	2,4	0,78	5,7	1,3	30	0,16	0,46	0,4	1,8	147,9	0,3
12	4,38	12,3	3,2	0,84	7,0	1,6	23	0,12	0,03	0,5	4,7	92,4	0,2
13	6,4	13,2	0,9	0,00	1,5	1,8	45	2,13	0,53	2,2	142,0	67,1	1,6
14	6,6	13,4	3,6	0,00	2,7	26,4	79	5,04	1,29	2,4	18,3	61,2	5,7
15	6,13	14,6	3,5	0,00	5,4	24,5	202	9,25	3,31	1,4	21,0	127,4	1,4
16	4,35	15,1	7,3	1,46	10,9	4,0	51	0,24	0,10	0,3	5,6	214,3	0,4
17	4,25	15,6	9,7	2,55	17,1	6,1	62	0,10	0,12	0,2	1,1	247,2	0,7

Continua

Tabela A8 – Teores disponíveis de P em espectrofotometria de absorção molecular, K em espectrofotometria de emissão de chama e Ca, Mg, Fe, Zn e Cu em espectrofotometria de absorção atômica utilizando o extrator E-35

Solo	pH	P-rem	MO	Al ³⁺	H+Al	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu	Mn	Fe	Zn
		mg/L	g/kg	cmolc/dm ³		--- mg/dm ³ ---		-- cmolc/dm ³ --		----- mg/dm ³ -----			
18	5,35	16,8	1,9	0,00	2,9	2,8	87	1,06	0,36	1,7	36,3	54,6	1,1
19	5,95	17,3	11,3	0,00	6,8	51,8	219	6,79	2,63	0,6	37,4	77,5	1,3
20	4,49	19,0	0,5	1,23	3,4	1,3	84	0,37	0,26	0,2	1,2	67,4	0,2
21	4,59	22,4	2,3	0,67	5,6	3,3	74	0,73	0,73	0,7	6,7	127,3	0,5
22	5,98	22,9	11,2	0,00	7,2	61,7	144	7,15	2,77	0,7	35,8	81,8	1,4
23	4,83	23,7	0,9	1,25	4,0	2,3	133	0,56	0,34	0,4	1,4	91,8	0,2
24	4,73	23,8	2,0	1,02	5,2	1,9	20	1,39	0,93	1,2	7,2	78,4	0,3
25	3,42	24,0	5,3	2,53	11,1	5,0	27	0,23	0,07	0,2	0,5	132,4	0,5
26	3,47	24,5	5,1	2,53	11,0	5,0	27	0,15	0,06	0,1	0,1	213,6	0,2
27	3,37	24,7	6,5	2,38	11,7	3,1	31	0,23	0,24	0,1	1,6	187,2	0,4
28	3,61	25,2	2,8	2,09	8,8	2,9	30	0,56	0,33	0,1	1,1	162,7	0,2
29	5,71	26,4	2,1	0,00	3,8	7,5	110	2,16	0,99	1,6	54,1	119,5	1,2
30	3,37	26,5	5,8	2,69	11,3	5,0	32	0,27	0,11	0,2	0,7	230,7	0,3
31	3,50	26,6	6,7	2,42	11,3	4,6	38	0,21	0,08	0,1	2,1	181,6	0,3
32	3,62	26,7	6,5	2,75	12,3	5,0	32	0,22	0,18	0,2	1,2	145,4	0,3
33	3,59	26,9	4,9	2,25	9,1	3,9	34	0,20	0,14	0,3	1,4	170,7	0,7
34	3,83	27,8	4,3	1,82	9,7	4,8	44	0,34	0,11	0,3	3,3	168,1	0,3

Continua

Tabela A8 – Teores disponíveis de P em espectrofotometria de absorção molecular, K em espectrofotometria de emissão de chama e Ca, Mg, Fe, Zn e Cu em espectrofotometria de absorção atômica utilizando o extrator E-35

Solo	pH	P-rem	MO	Al ³⁺	H+Al	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu	Mn	Fe	Zn
		mg/L	g/kg	cmol _c /dm ³		--- mg/dm ³ ---		-- cmol _c /dm ³ --		----- mg/dm ³ -----			
35	5,32	28,9	1,4	0,23	3,9	1,4	82	1,11	1,04	1,9	120,5	100,9	0,5
36	5,24	30,6	2,1	0,40	5,1	4,2	47	1,79	1,66	1,8	36,1	120,7	1,4
37	5,12	30,8	3,6	0,15	4,9	4,2	119	2,18	0,65	0,5	14,7	116,5	0,7
38	5,98	31,0	2,0	0,00	2,9	7,3	42	3,36	1,22	1,8	97,5	93,6	2,4
39	6,02	33,8	1,3	0,00	1,8	3,8	43	1,39	0,53	0,9	215,1	117,9	1,5
40	4,93	35,1	1,1	0,25	2,4	2,3	12	0,43	0,20	1,3	154,7	62,4	0,3
41	4,98	36,4	1,3	0,35	2,3	2,1	19	0,23	0,13	1,5	111,8	68,3	0,4
42	5,72	38,0	0,3	0,21	1,0	1,0	40	0,69	0,19	0,7	0,1	64,7	0,2
43	5,79	40,1	1,8	0,00	2,3	15,4	121	2,33	1,20	1,5	26,7	111,0	3,5
44	5,51	41,4	1,3	0,12	3,1	3,6	248	1,22	0,93	0,6	35,4	247,9	0,6
45	5,35	43,6	1,6	0,29	2,3	3,7	77	0,61	0,11	0,4	22,8	168,0	0,7
46	4,21	44,2	1,9	0,20	3,0	0,0	14	0,07	0,24	0,2	11,2	81,7	0,3
47	4,40	49,6	1,1	0,49	3,1	7,9	6	0,49	0,11	0,5	0,6	96,9	0,4
48	4,96	50,9	0,4	0,06	1,1	2,7	0	0,29	0,05	0,3	0,1	171,8	0,4
49	5,35	51,8	0,9	0,21	2,1	10,4	28	0,31	0,33	0,3	1,5	157,3	0,9
50	6,53	51,9	0,1	0,00	0,0	1,7	7	0,12	0,21	0,2	13,3	113,5	0,5
51	5,45	52,1	2,5	0,06	2,9	6,4	45	1,31	1,12	0,1	46,7	190,5	0,6
52	5,52	56,9	0,1	0,02	1,3	1,4	14	0,25	0,89	0,2	8,9	73,7	0,3
53	5,56	57,5	0,12	0,00	1,2	3,5	15	0,03	0,07	0,1	25,3	62,3	0,5
54	5,12	59,1	0,18	0,00	1,4	3,4	13	0,02	0,07	0,1	24,6	65,4	0,4

pH em água (relação 1:2,5 de solo:água); HAl (Acidez Potencial) por (CH₃COOH)₂Ca 0,5 mol/L a pH 7; MO (Matéria Orgânica do Solo) pelo método Walkley-Black; P-rem – Fósforo remanescente (ALVAREZ V. et al., 2000).

Tabela A9 – Teores disponíveis de P em espectrofotometria de absorção molecular, K em espectrofotometria de emissão de chama e Ca, Mg, Fe, Zn e Cu em espectrofotometria de absorção atômica utilizando o extrator Mehlich-1 para P, K, Fe, Mn, Zn e Cu, e KCl para Ca²⁺ e Mg²⁺

Solo	pH	P-rem mg/L	MO g/kg	Al ³⁺ cmol _c /dm ³	H+Al	P mg/dm ³	K	Ca ²⁺ cmol _c /dm ³	Mg ²⁺ cmol _c /dm ³	Cu	Mn	Fe	Zn
1	4,85	2,6	12,0	3,61	32,8	1,2	26	0,06	0,06	0,1	5,0	261,2	1,4
2	4,64	1,6	49,3	1,29	20,0	0,6	39	0,10	0,07	0,2	1,5	154,1	0,6
3	4,35	3,9	33,8	1,03	17,5	1,0	37	0,12	0,07	0,3	1,7	155,2	0,8
4	5,23	4,0	24,2	0,53	14,9	1,2	35	0,24	0,06	0,3	3,4	53,2	0,5
5	5,17	4,0	22,8	0,94	15,7	1,0	37	0,23	0,07	0,4	4,5	90,7	0,6
6	5,09	4,3	26,8	1,19	13,9	2,6	61	0,04	0,09	0,3	4,5	83,7	0,9
7	5,07	4,4	31,8	0,98	15,1	2,3	53	0,00	0,06	0,3	1,6	41,4	0,8
8	5,34	6,1	27,6	0,64	11,9	2,5	59	0,05	0,06	0,3	1,4	43,5	0,5
9	5,13	9,6	9,7	0,66	11,0	0,1	62	0,25	0,18	1,2	13,6	113,0	0,6
10	5,09	9,8	11,6	0,90	11,8	0,3	33	0,27	0,07	0,4	2,4	148,5	0,6
11	4,65	9,8	2,4	0,78	5,7	0,6	30	0,16	0,46	0,8	4,6	89,9	0,6
12	4,38	12,3	3,2	0,84	7,0	0,2	23	0,12	0,03	0,9	11,3	65,2	0,3
13	6,40	13,2	0,9	0,00	1,5	3,9	45	2,13	0,53	4,0	90,5	72,2	3,1
14	6,60	13,4	3,6	0,00	2,7	29,5	79	5,04	1,29	1,9	36,6	29,4	7,3
15	6,13	14,6	3,5	0,00	5,4	23,3	202	9,25	3,31	0,9	46,6	56,7	1,5
16	4,35	15,1	7,3	1,46	10,9	0,4	51	0,24	0,10	0,5	11,2	178,8	0,3
17	4,25	15,6	9,7	2,55	17,1	4,5	62	0,10	0,12	0,2	4,2	161,1	1,4
18	5,35	16,8	1,9	0,00	2,9	1,7	87	1,06	0,36	3,1	33,8	43,8	2,5
19	5,95	17,3	11,3	0,00	6,8	80,3	219	6,79	2,63	0,3	81,4	32,2	1,9
20	4,49	19,0	0,5	1,23	3,4	1,1	84	0,37	0,26	0,7	2,7	63,6	0,5

Continua

Tabela A9 – Teores disponíveis de P em espectrofotometria de absorção molecular, K em espectrofotometria de emissão de chama e Ca, Mg, Fe, Zn e Cu em espectrofotometria de absorção atômica utilizando o extrator Mehlich-1 para P, K, Fe, Mn, Zn e Cu, e KCl para Ca²⁺ e Mg²⁺

Solo	pH	P-rem mg/L	MO g/kg	Al ³⁺ cmol _c /dm ³	H+Al	P mg/dm ³	K	Ca ²⁺ cmol _c /dm ³	Mg ²⁺	Cu	Mn	Fe	Zn
21	4,59	22,4	2,3	0,67	5,6	2,4	74	0,73	0,73	1,2	13,5	106,5	1,1
22	5,98	22,9	11,2	0,00	7,2	66,4	144	7,15	2,77	0,2	82,3	35,8	2,1
23	4,83	23,7	0,9	1,25	4,0	2,1	133	0,56	0,34	0,6	2,8	50,4	0,7
24	4,78	23,8	2,0	1,20	4,2	1,2	20	1,39	0,93	2,2	15,4	49,5	0,4
25	3,42	24,0	5,3	2,53	11,1	3,8	27	0,23	0,07	0,2	1,9	108,0	0,3
26	3,47	24,5	5,1	2,53	11,0	1,3	27	0,15	0,06	0,1	1,1	137,3	0,4
27	3,37	24,7	6,5	2,38	11,7	0,5	31	0,23	0,24	0,1	3,4	157,2	0,4
28	3,61	25,2	2,8	2,09	8,8	1,0	30	0,56	0,33	0,2	2,7	159,2	0,3
29	5,71	26,4	2,1	0,00	3,8	7,9	110	2,16	0,99	2,3	83,8	88,8	2,5
30	3,37	26,5	5,8	2,69	11,3	1,6	32	0,27	0,11	0,2	2,0	147,4	0,4
31	3,50	26,6	6,7	2,42	11,3	1,8	38	0,21	0,08	0,2	4,5	136,4	0,5
32	3,62	26,7	6,5	2,75	12,3	2,6	32	0,22	0,18	0,3	3,0	116,7	0,3
33	3,59	26,9	4,9	2,25	9,1	1,0	34	0,20	0,14	0,2	4,3	171,9	0,5
34	3,83	27,8	4,3	1,82	9,7	2,4	44	0,34	0,11	0,3	6,4	115,0	0,4
35	5,32	28,9	1,4	0,23	3,9	0,5	82	1,11	1,04	2,8	95,3	84,1	0,7
36	5,24	30,6	2,1	0,40	5,1	3,8	47	1,79	1,66	2,1	63,8	89,5	1,9
37	5,12	30,8	3,6	0,15	4,9	1,8	119	2,18	0,65	0,6	31,7	75,5	0,9
38	5,98	31,0	2,0	0,00	2,9	6,2	42	3,36	1,22	2,7	136,2	68,4	3,4
39	6,02	33,8	1,3	0,00	1,8	4,5	43	1,39	0,53	1,6	175,0	150,9	1,5
40	4,93	35,1	1,1	0,25	2,4	0,8	12	0,43	0,20	1,5	146,2	29,4	0,2
41	4,98	36,4	1,3	0,35	2,3	1,0	19	0,23	0,13	1,9	108,1	34,7	0,1
42	5,72	38,0	0,3	0,21	1,0	0,3	40	0,69	0,19	0,7	0,4	33,5	0,0

Continua

Tabela A9 – Teores disponíveis de P em espectrofotometria de absorção molecular, K em espectrofotometria de emissão de chama e Ca, Mg, Fe, Zn e Cu em espectrofotometria de absorção atômica utilizando o extrator Mehlich-1 para P, K, Fe, Mn, Zn e Cu, e KCl para Ca^{2+} e Mg^{2+}

Solo	pH	P-rem mg/L	MO g/kg	Al^{3+} cmol _c /dm ³	H+Al	P mg/dm ³	K	Ca^{2+} cmol _c /dm ³	Mg^{2+}	Cu	Mn	Fe	Zn
43	5,79	40,1	1,8	0,00	2,3	17,9	121	2,33	1,20	1,7	39,8	45,6	3,8
44	5,51	41,4	1,3	0,12	3,1	0,4	248	1,22	0,93	0,5	21,9	49,0	0,5
45	5,35	43,6	1,6	0,29	2,3	2,1	77	0,61	0,11	0,6	33,6	109,8	0,3
46	5,5	45,7	1,9	0,32	2,4	1,7	14	0,07	0,24	0,2	11,3	80,2	0,2
47	4,40	49,6	1,1	0,49	3,1	4,1	6	0,49	0,11	0,3	1,4	20,2	0,5
48	4,96	50,9	0,4	0,06	1,1	0,6	0	0,29	0,05	0,2	0,4	49,2	1,0
49	5,35	51,8	0,9	0,21	2,1	4,0	28	0,31	0,33	0,5	2,1	26,9	1,0
50	6,53	51,9	0,1	0,00	0,0	1,6	7	0,12	0,21	0,0	11,7	46,1	0,3
51	5,45	52,1	2,5	0,06	2,9	4,0	45	1,31	1,12	0,1	91,9	172,6	0,8
52	6,64	52,5	0,1	0,00	0,0	2,0	7	0,11	0,20	0,0	12,6	57,3	0,3
53	5,52	56,9	0,1	0,00	0,3	0,6	1	0,02	0,05	0,0	11,7	12,5	0,5
54	5,63	57,5	0,2	0,00	0,4	0,8	1	0,00	0,05	0,0	13,4	14,1	0,3