

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS CONVENCIONAL E ALTERNATIVO PARA DETERMINAR Cu, Fe, Mn E Zn EM EXTRATOS DE SOLOS OBTIDOS COM SOLUÇÃO DE MEHLICH-1⁽¹⁾

Ricardo Soares⁽²⁾, Viviane Escaleira⁽³⁾, David Vilas Boas de Campos⁽⁴⁾, Maria Inês Couto Monteiro⁽⁵⁾, Ricardo Erthal Santelli⁽⁶⁾ & Alberto Carlos de Campos Bernardi⁽⁷⁾

RESUMO

Nos laboratórios brasileiros, a determinação de micronutrientes para estudos de fertilidade de solos é realizada por extração com solução de Mehlich-1 (M-1), utilizando-se uma razão solo: extrator de 1:5 m/v e posterior quantificação por espectrometria de absorção atômica (AAS). No entanto, muitos laboratórios também empregam razão solo:extrator M-1 de 1:10 m/v para determinar macronutrientes e, ou, quantificar por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), em substituição ao AAS. Como estudos comparativos entre as concentrações de micronutrientes obtidos por esses métodos alternativos são escassos, o objetivo deste trabalho foi investigar se essas diferentes condições experimentais gerariam diferentes resultados. Os resultados foram estatisticamente tratados e revelaram que as concentrações de Fe e Mn, utilizando-se ambas as razões de solo:extrator M-1 (1:5 e 1:10 m/v) e de Zn, na razão solo:extrator M-1 de 1:10 m/v, foram estatisticamente iguais, enquanto as concentrações de Cu em ambas as razões solo:extrator M-1 e de Zn na razão solo:extrator de 1:5 m/v foram diferentes, quando as duas técnicas de quantificação (ICP OES e AAS) foram comparadas. Também, todas as concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn obtidas utilizando razão solo:extrator M-1 de 1:5 m/v foram diferentes daquelas encontradas com a razão de 1:10 m/v, independentemente da técnica de quantificação. A maioria dessas concentrações foi maior quando se usou a razão de 1:5 m/v e alterou a classe de

⁽¹⁾ Recebido para publicação em 5 de dezembro de 2011 e aprovado em 5 de março de 2013.

⁽²⁾ Analista Ambiental, Instituto Estadual do Ambiente - INEA. Rua Sacadura Cabral 103, CEP 20081-261, Saúde, Rio de Janeiro (RJ). E-mail: ricardosoaresuff@yahoo.com.br

⁽³⁾ Analista, Embrapa Solos. Rio de Janeiro (RJ). E-mail: viviane.escaleira@embrapa.br

⁽⁴⁾ Pesquisador, Embrapa Solos. Rio de Janeiro (RJ). E-mail: david.campos@embrapa.br

⁽⁵⁾ Pesquisador, Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Rio de Janeiro (RJ). E-mail: mcarneiro@cetem.gov.br

⁽⁶⁾ Professor do Departamento de Química Analítica, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. Bolsista do CNPq. Rio de Janeiro (RJ). E-mail: santelli@iq.ufrj.br

⁽⁷⁾ Pesquisador, Embrapa Pecuária Sudeste. Bolsista do CNPq. Rod. Washington Luiz, km 234, CEP 13560-970 São Carlos (SP). E-mail: alberto.bernardi@embrapa.br

interpretação dos teores. Portanto, não recomenda-se o uso da razão solo:extrator de 1:5 para as extrações dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn com solução M-1 de amostras de solo.

Termos de indexação: análise de solo, teste de identidade, validação analítica.

SUMMARY: COMPARISON OF CONVENTIONAL AND ALTERNATIVE DETERMINATION METHODS FOR COPPER, IRON, MANGANESE AND ZINC IN MEHLICH-1 EXTRACTED SOIL SOLUTION

In Brazilian laboratories, the determination of micronutrient contents for soil fertility analyses is based on extraction with Mehlich-1 solution (M-1), at a 1:5 w/v soil:extractant ratio, with subsequent quantification by atomic absorption spectrometry (AAS). However, many laboratories also use a 1:10 w/v soil:extractant M-1 ratio for the determination of macronutrients, and/or quantification by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES), instead of AAS. As comparative studies between the micronutrient concentrations obtained by these alternative methods are scarce, the aim of this work was to investigate significant differences in results from these different extraction and quantification methods. In this work, statistical analysis showed that the Fe and Mn concentrations using both soil:extractant M-1 ratios (1:5 and 1:10) and Zn concentrations at 1:10 w/v soil:extractant M-1 ratio were similar regardless the quantification equipment. However, the Cu concentrations using both soil:extractant M-1 ratios and the Zn concentrations at 1:5 w/v soil:extractant M-1 ratio differed according to the equipment used to quantify these nutrients. Also, all Cu, Fe, Mn and Zn concentrations determined at 1:5 w/v differed from those at 1:10 w/v soil:extractant M-1 ratio, regardless of the quantification technique. Most of these concentrations were higher at a ratio of 1:5 w/v and affected the classification of the contents. It is therefore not recommended to use a soil:extractant ratio of 1:5 for the extraction of the micronutrients Cu, Fe, Mn and Zn from soil samples.

Index terms: soil analyses, identity test, analytical validation.

INTRODUÇÃO

Em estudos de fertilidade de solos, a solução extratora Mehlich-1 (M-1) (H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1} + HCl 0,05 mol L^{-1}) tem sido empregada pela maioria dos laboratórios brasileiros para determinar a disponibilidade de macro e micronutrientes, como Cu, Fe, Mn e Zn, para as plantas (Bernardi et al., 2002; Bortolon et al., 2009; Bortolon & Gianello, 2010; Soares et al., 2012). O valor do pH (entre 2 e 3) dessa solução solubiliza os compostos contendo os macros e micronutrientes, enquanto Cl^- restringe a adsorção dos fosfatos recém-extraídos (Mehlich, 1953; Silva et al., 1998). Para os micronutrientes, a relação recomendada de solo:extrator é de 1:5, enquanto para os macronutrientes, de 1:10 m/v (Mehlich, 1953; Silva et al., 1998). Entretanto, muitos laboratórios utilizam a razão solo:extrator M-1 de 1:10 ou de 1:5 m/v, tanto para especificar macro como micronutrientes (Bernardi et al., 2002).

Na maioria dos laboratórios de análises de solos, as concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn nos extratos são definidas por espectrofotometria de absorção atômica (AAS) (Bernardi et al., 2002; Milagres et al., 2007; Bortolon & Gianello, 2010). Nessa caracterização, é

utilizada uma chama de ar/acetileno, que pode atingir temperaturas da ordem de 2.450 K (Soares et al., 2012; Lajunen, 1992). Essa temperatura é menor que aquela utilizada pela espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (10.000 K), que pode ser um método alternativo de determinação elementar nos extratos de solos por apresentar vantagens como maior sensibilidade, repetibilidade e reprodutibilidade (Soares et al., 2012).

Na última década, a técnica de ICP OES tem sido amplamente implementada em instituições de pesquisa e laboratórios privados para a determinação de analitos em diferentes extratos de solos e plantas (Bernardi et al., 2002; Soares et al., 2010, 2012). Entretanto, poucos trabalhos sobre a especificação de micronutrientes em extratos de solos obtidos com M-1 por ICP OES são encontrados na literatura. Milagres et al. (2007) determinaram Cu, Fe, Mn e Zn nesses extratos por AAS e ICP OES e concluíram que os resultados por ambas as técnicas foram precisos e reprodutíveis, mas diferiram estatisticamente, comprometendo a interpretação dos resultados gerados por ICP OES, com base nos níveis críticos gerados por AAS. Bortolon & Gianello (2010) compararam os resultados de Cu e Zn em extratos de solos obtidos

com M-1, utilizando ICP OES e AAS. Os autores observaram que os resultados por ICP OES foram, na média, 35 % maiores que aqueles encontrados por AAS e atribuíram esse fato à maior energia do plasma em comparação à da chama, que pode desprender Cu e Zn, em solução, complexado com moléculas orgânicas. Em face disso, esses autores recomendaram a utilização de um fator de conversão para determinar o índice de disponibilidade de Cu e Zn no solo, quando determinados por ICP OES.

Como ainda são escassos os trabalhos realizados para testar a eficiência do ICP OES para a determinação de nutrientes em extratos de solos brasileiros (Milagres et al., 2007; Bortolon&Gianello, 2010; Soares et al., 2010, 2012), mais estudos fazem-se necessários.

Em face do exposto, este trabalho teve como objetivo comparar as concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn, em extratos de solos brasileiros, obtidas por método convencional (razão solo:extrator M-1 de 1:5 m/v e determinação por AAS) com aquelas encontradas utilizando ICP OES e razões solo:extrator M-1 de 1:5 e 1:10 m/v, bem com usando AAS e razão solo:extrator de 1:10 m/v.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliadas 15 amostras de solo utilizadas no “Programa de Análise da Qualidade de Laboratórios de Fertilidade” (PAQLF). Nesse programa, as amostras foram analisadas em triplicata por 82 laboratórios participantes (Bernardi et al., 2002). Utilizaram-se os métodos descritos no manual da Embrapa (Silva et al., 1998). No quadro 1, são apresentados os resultados fornecidos pelo PAQLF: valores médios, intervalos de confiança e desvios-padrão dos resultados de Cu, Fe, Mn e Zn e algumas características dos solos: granulometria, pH e capacidade de troca catiônica (CTC).

Neste trabalho, o procedimento de extração de Cu, Fe, Mn e Zn foi realizado em triplicata e idêntico àquele descrito por Silva et al. (1998), que utilizam razão solo:extrator de 1:5 m/v, agitação (120 rpm) de 10 cm³ da amostra de solo com 50 mL de M-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), por 5 min, e imediata filtração com papel-filtro da marca Whatman n° 42 com 0,45 mm de diâmetro do poro. Após essa etapa, aproximadamente 25 mL do filtrado foram transferidos para um recipiente de polietileno para determinar Cu, Fe, Mn e Zn. Esse procedimento também foi realizado utilizando-se razão solo:extrator de 1:10 m/v (100 mL de M-1).

Nos extratos, os elementos Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por um AAS marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 100 e *software* Winlab. Os comprimentos de onda, intensidade de corrente da lâmpada, energia e largura da fenda, utilizados para

cada um dos elementos em estudo, foram: 324,8 nm; 15 mA; 73 J; e 0,70 mm, para o Cu; 248,3 nm; 15 mA; 60 J; e 0,20 mm, para o Fe; 279,5 nm; 20 mA; 63 J; e 0,20 mm, para o Mn; e 213,9 nm; 15 mA; 57 J; e 0,70 mm, para o Zn, respectivamente.

Adicionalmente, os elementos Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por um ICP OES da marca Perkin-Elmer, modelo OPTIMA 3000 e *software* ICP-Winlab. As condições de trabalho do equipamento foram: 1.500 W de potência, 15 L min⁻¹ de vazão de gás de plasma, 0,5 L min⁻¹ de vazão de gás auxiliar, 0,80 L min⁻¹ para nebulização, vazão de purga do gás normal, resolução normal, em triplicata, tempo automático de medida do sinal (1 a 10 s) e 2 mL min⁻¹ de vazão da amostra. Os comprimentos de onda e alturas das janelas de observação utilizadas para cada um dos elementos em estudo foram: 324,759 nm e 8,0 mm, para Cu; 238,204 nm e 9,0 mm, para Fe; 257,611 nm e 9,0 mm, para Mn; e 213,857 nm e 9 mm, para Zn, respectivamente.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados pelas equações LD = 3 s/b e LQ = 10 s/b, em que (s) é o desvio-padrão de 10 determinações do branco e (b), a inclinação da curva de calibração (Ribeiro et al., 2008).

Foram selecionadas três amostras de solo (amostras 11, 12 e 14) que apresentaram grande amplitude nos resultados do PAQLF para avaliação da reprodutibilidade, enquanto a precisão, que diz respeito à repetibilidade, foi avaliada em todas as amostras analisadas. A reprodutibilidade, repetibilidade e comparação dos resultados, utilizando um esquema fatorial 4 x 15, disposto em blocos casualizados completos, em triplicata, foram determinadas com procedimentos idênticos àqueles apresentados anteriormente para estudo de macronutrientes (Soares et al., 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

Os LD e LQ obtidos por ICP OES para Fe e Mn foram 15 vezes menores, enquanto para Cu e Zn foram aproximadamente oito e seis vezes menores do que aqueles obtidos por AAS, respectivamente (Quadro 2). Portanto, ICP OES evidenciou ser uma técnica mais sensível (Ribeiro et al., 2008) do que AAS. Esses resultados estão de acordo com a capacidade do ICP OES em determinar baixas concentrações de diferentes analitos (Nolte, 2003; Soares et al., 2010, 2012). Em estudos anteriores utilizando essas mesmas amostras, Soares et al. (2010) verificaram que os LD e LQ para Ca, Mg e Al em extratos de KCl 1 mol L⁻¹, determinados por ICP OES, foram inferiores àqueles obtidos por titrimetria. Além disso, foram obtidos menores LD e LQ para Na, K e P em extratos de M-1 quantificados

Quadro 1. Análise granulométrica, pH, capacidade de troca catiônica (CTC), intervalo de confiança (IC), média das concentrações e desvios-padrão (σ) para Cu, Fe, Mn e Zn obtidos pelo Programa de Análise da Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF)⁽¹⁾

Solo	g kg ⁻¹			pH (H ₂ O)	CTC cmol _c dm ⁻³	Cu			Fe			Mn			Zn					
	Argila	Silte	Areia			IC	Média	σ	IC	Média	σ	IC	Média	σ	IC	Média	σ	IC	Média	σ
1	100	76	824	4,5	4,7	0,2-0,6	0,38	0,13	60-146	103,0	28,9	3,1-7,1	5,15	1,00	1,1-2,1	1,62	0,25			
2	360	120	520	5,2	7,2	0,2-0,6	0,37	0,13	24-71	47,7	23,6	28,0-86,5	57,28	19,49	1,8-3,7	2,76	0,62			
3	480	316	204	5,6	21,8	2,2-5,0	3,61	0,95	46-136	91,1	29,9	125-241	183,0	29,13	12,5-28,5	20,49	3,99			
4	340	106	554	6,5	9,3	0,2-0,7	0,49	0,17	34-85	59,6	25,8	75,2-183,2	129,2	36,02	6,9-13,4	10,15	1,64			
5	180	132	688	4,6	7,7	0,2-0,8	0,29	0,46	67-193	130,1	41,8	1,5-4,3	2,92	0,93	1,7-3,2	2,41	0,50			
6	344	140	516	4,5	9,5	0,5-1,2	0,85	0,24	46-102	73,9	18,5	4,9-10,7	7,78	1,46	0,7-1,5	1,10	0,20			
7	318	179	503	6,1	14,8	1,3-3,1	2,18	0,43	52-171	111,3	39,7	56,9-194,5	125,7	45,85	5,4-9,5	7,49	1,03			
8	527	223	250	4,7	12,3	0,1-0,5	0,34	0,15	223-486	354,5	87,4	12,6-26,0	19,2	3,37	0,9-2,05	1,49	0,29			
9	151	93	754	6,0	6,8	0,3-0,7	0,47	0,13	27-68	47,6	13,9	29,8-61,0	45,4	10,41	1,8-3,6	2,70	0,47			
10	65	38	897	5,8	2,5	0,2-0,4	0,33	0,08	34-72	52,7	9,5	29,7-79,1	54,3	16,48	2,6-4,6	3,59	0,52			
11	247	118	635	5,0	7,1	2,6-4,6	3,57	0,51	55-116	85,7	15,1	8,9-20,6	14,7	2,94	2,0-2,0	2,00	0,00			
12	227	190	583	5,6	11,6	0,3-0,7	0,52	0,15	47-131	88,8	28,1	105-291	198	61,77	6,3-12,7	9,50	2,16			
13	241	118	641	5,1	7,6	0,2-0,7	0,48	0,15	142-289	215,3	49,0	65,3-133	99,1	22,56	12,3-23,2	17,77	2,74			
14	188	89	723	5,2	4,9	0,6-1,5	1,04	0,45	27-61	44,3	11,3	11,1-21	16,1	3,3	1,6-3,2	2,40	0,50			
15	740	97	163	3,7	14,1	0,1-0,7	0,27	0,45	109-261	184,9	50,9	3,7-7,4	5,52	1,24	0,2-1,4	0,81	0,59			

⁽¹⁾Métodos Embrapa (Silva et al., 1998).

Quadro 2. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para Cu, Fe, Mn e Zn determinados por AAS e ICP OES

Técnica	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg dm ⁻³			
	LD			
AAS	0,3	0,3	0,3	0,3
ICP OES	0,03	0,02	0,02	0,04
	LQ			
AAS	0,8	0,9	0,9	0,8
ICP OES	0,09	0,06	0,06	0,12

por ICP OES, quando comparados a métodos espectroscópicos convencionais (Soares et al., 2012).

Precisão e reprodutibilidade

Para que os resultados sejam considerados precisos e reprodutíveis, o desvio-padrão relativo (DPR - %) dentro de uma série de determinações (precisão) não deve ser maior que 10 %, enquanto os DPR (%) entre as diferentes séries (reprodutibilidade) não devem ultrapassar a 20 % (Klesta & Bartz, 1996; Milagres et al., 2007). No quadro 3, são apresentados os valores médios das concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn e os respectivos DPR (%) obtidos no estudo de repetibilidade.

As concentrações de Cu variaram de abaixo do LD (<0,3 mg dm⁻³) a 5,53 mg dm⁻³. Foram obtidas concentrações de Cu menores que o LD somente

quando foi utilizado AAS. Esse fato ocorreu em 47 % das amostras (1, 2, 4, 5, 7, 8 e 10), quando a razão solo:extrator foi de 1:5; e em 60 % (1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10 e 13), quando a razão solo:extrator foi de 1:10, indicando que provavelmente a maior diluição do extrato impediu a detecção do analito, pois trata-se de técnica menos sensível que ICP OES. Foram obtidos resultados não precisos em 80 % das amostras, quando foram utilizados ICP OES e razão solo:extrator de 1:10 m/v; em 40 %, quando usaram-se AAS e razão solo:extrator de 1:5 m/v; em 33 %, quando utilizaram-se AAS e razão solo:extrator de 1:10 m/v; e em 13 %, quando empregaram-se ICP OES e razão solo:extrator de 1:5 m/v, indicando que essa última condição apresentou maior precisão.

As concentrações de Fe variaram de 20,4 a 232 mg dm⁻³. Resultados não precisos foram obtidos somente quando se utilizaram razão solo:extrator de 1:10 m/v e AAS (amostras 6, 11 e 14) e ICP OES (amostras 2, 7 e 11), em 20 % das amostras.

As concentrações de Mn variaram de 2,52 a 243 mg dm⁻³. Somente duas amostras apresentaram precisões insatisfatórias: amostra 11, em todas as condições testadas, e amostra 15, utilizando razão solo:extrator de 1:5 m/v e ambas as técnicas analíticas, indicando que a extração foi provavelmente comprometida pela forma do analito associada a essas amostras de solo.

As concentrações de Zn variaram de abaixo do LD (<0,3 mg dm⁻³) a 17,5 mg dm⁻³. Concentrações de Zn abaixo do LD foram conseguidas em 27 % das amostras (6, 7, 8 e 15) somente quando foram utilizadas AAS e

Quadro 3. Teores de Cu, Fe, Mn e Zn com os seus respectivos desvios-padrão relativos - DPR, entre parênteses, obtidos por AAS e ICP OES (n = 3)

Solo	Cu				Fe				Mn				Zn			
	AAS		ICP OES		AAS		ICP OES		AAS		ICP OES		AAS		ICP OES	
	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10
	mg dm ⁻³ (%)															
1	<LD	<LD	0,24(9)	0,22(28)	96,0(2)	94,2(4)	96,0(3)	92,0(5)	5,12(4)	3,74(6)	4,90(2)	3,59(10)	1,50(5)	1,16(5)	1,53(4)	1,20(4)
2	<LD	<LD	0,23(8)	0,19(35)	45,9(5)	33,7(10)	48,1(3)	34,3(13)	59,7(7)	45,9(4)	61,7(10)	47,7(6)	2,13(6)	1,0(2)	2,01(4)	0,99(6)
3	2,09(1)	2,01(19)	2,12(2)	1,94(12)	53,9(3)	46,6(1)	54,9(2)	44,7(4)	242(5)	222(2)	243(4)	214(1)	15,1(7)	13,2(6)	13,6(6)	13,3(6)
4	<LD	<LD	0,23(6)	0,18(18)	93,0(4)	86,3(10)	93,9(3)	83,6(6)	144(3)	153(5)	153(10)	128(3)	8,65(2)	7,07(19)	8,77(2)	7,90(17)
5	<LD	<LD	0,20(3)	0,16(42)	78,4(2)	78,7(2)	75,9(5)	75,3(7)	3,31(9)	2,80(4)	3,03(7)	2,52(1)	2,51(3)	2,19(5)	2,35(4)	2,18(21)
6	0,43(13)	0,32(12)	0,57(2)	0,54(11)	44,7(6)	41,3(12)	45,7(6)	41,5(7)	7,76(10)	6,39(2)	7,17(8)	6,27(2)	0,66(11)	<LD	0,74(11)	0,47(20)
7	<LD	<LD	1,93(8)	1,67(18)	158(3)	159(3)	141(6)	145(11)	120(1)	121(2)	117(6)	119(5)	7,54(12)	<LD	7,34(1)	7,58(6)
8	<LD	<LD	0,18(12)	0,15(16)	230(3)	201,5(3)	231(3)	211(8)	17,3(1)	16,4(2)	17,4(1)	14,3(2)	1,00(17)	<LD	0,88(5)	0,73(7)
9	0,36(15)	<LD	0,30(4)	0,34(17)	35,5(3)	22,2(10)	36,5(2)	20,4(9)	36,3(5)	19,4(5)	38,58(4)	20,7(7)	2,05(6)	0,98(1)	2,03(1)	1,14(2)
10	<LD	<LD	0,21(4)	0,19(6)	44,0(3)	31,9(9)	45,6(5)	34,9(7)	62,6(6)	41,9(4)	60,4(8)	38,4(4)	2,66(7)	1,45(1)	3,18(7)	1,65(8)
11	4,79(4)	5,53(1)	3,53(16)	3,57(14)	62,7(5)	34,1(17)	63,4(6)	38,1(15)	9,71(14)	9,28(12)	8,12(13)	8,04(10)	5,80(4)	4,08(3)	5,18(2)	3,76(17)
12	0,59(14)	0,64(11)	0,46(8)	0,66(10)	52,7(2)	46,3(4)	53,7(1)	45,4(5)	183(6)	179(8)	183(3)	182(8)	6,59(3)	6,38(19)	6,70(1)	6,76(20)
13	0,35(19)	<LD	0,29(2)	0,28(20)	232(1)	232(2)	218(3)	228(5)	83,6(9)	72,5(6)	84,7(6)	69,3(1)	17,5(1)	15,8(11)	16,2(7)	15,4(11)
14	0,53(12)	0,62(11)	0,62(9)	0,51(15)	34,3(9)	27,6(22)	37,5(7)	27,6(8)	14,7(2)	11,2(8)	15,7(10)	9,96(8)	2,12(13)	1,48(11)	2,14(5)	1,53(12)
15	0,65(14)	0,51(13)	0,84(1)	0,77(6)	160(3)	141(7)	160(3)	143(7)	4,75(18)	2,91(7)	4,97(20)	2,70(9)	0,47(14)	<LD	0,44(7)	0,32(7)

razão solo:extrator de 1:10 m/v, indicando que provavelmente a maior diluição do extrato impediu a detecção do analito. Obtiveram-se resultados não precisos em 47 % das amostras, quando foram utilizados ICP OES e razão solo:extrator de 1:10 m/v; em 27 %, quando usaram-se AAS e razão solo:extrator de 1:10 m/v; em 33 %, quando empregaram-se AAS e razão solo:extrator de 1:5 m/v; e em 7 %, quando utilizaram-se ICP OES e razão solo:extrator de 1:5 m/v, indicando que essa última condição apresentou maior precisão. Esses resultados foram semelhantes àqueles encontrados por Milagres et al. (2007), os quais também detectaram maior precisão do ICP OES, comparativamente ao AAS na determinação das concentrações de Cu e Zn extraídos com M-1, razão solo:extrator de 1:5 m/v, bem como as precisões para Cu e Zn, presentes em baixas concentrações, foram seriamente comprometidas quando determinadas por AAS.

Os resultados do estudo de reprodutibilidade realizado para as amostras 11, 12 e 14 encontram-se no quadro 4. Foram obtidas boas reprodutibilidades nas determinações de Cu, Fe, Mn e Zn, independentemente da técnica de quantificação ou da razão solo:extrator. Os resultados de reprodutibilidade para Fe e Mn, utilizando razão solo:extrator M-1 de 1:5 m/v, concordaram com aqueles obtidos por Milagres et al. (2007). Entretanto, para Cu e Zn, presentes em menores concentrações, esses autores observaram que o uso de ICP OES contribuiu para obter melhores reprodutibilidades.

Comparação dos resultados analíticos

As concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn obtidas pelos diferentes métodos foram comparadas por um teste de identidade proposto por Leite & Oliveira (2002) (Quadro 5). As 20 determinações que apresentaram resultados abaixo do LD (Quadro 3) foram descartadas para o não comprometimento da avaliação estatística. Observaram-se altas correlações entre as concentrações para Fe e Mn (razão solo:extrator de

1:5 ou 1:10 m/v) e Zn (razão solo:extrator de 1:10 m/v) quantificadas por ICP OES, quando comparadas com aquelas encontradas por AAS. Ao contrário, para Cu (razão solo:extrator de 1:5 ou 1:10 m/v) e Zn (razão solo:extrator de 1:5 m/v) não foram encontradas altas correlações, indicando que os resultados foram diferentes. Essas concentrações de Cu (1,4 a 29 %) e Zn (0,9 a 20 %) obtidas por ICP OES foram maiores em 50 e 40 % das amostras, quando comparadas com aquelas obtidas por AAS, respectivamente. Também, Milagres et al. (2007) e Bortolon & Gianello (2010) obtiveram concentrações diferentes para Cu e Zn quantificados por ICP OES e AAS.

No quadro 5, é apresentada a comparação dos resultados obtidos com razão solo:extrator de 1:10 m/v com aqueles encontrados com razão solo:extrator de 1:5 m/v, utilizando o teste de identidade. Foram observadas diferenças significativas para todas as concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn, utilizando ambas as técnicas de quantificação. A maioria dos resultados obtidos com razão solo:extrator de 1:10 m/v foi menor que aqueles conseguidos com razão solo:extrator 1:5 m/v. Exceção ocorreu para determinação de Cu por AAS (amostras 11, 12 e 14) e ICP OES (amostras 11 e 12); Fe por AAS (amostras 5, 7 e 13) e ICP OES (amostras 7 e 13); Mn por AAS (amostras 4 e 7) e ICP OES (amostra 7) e Zn por AAS (amostras 6, 7, 8 e 15) e ICP OES (amostras 7 e 12).

As diferenças observadas nos teores alteraram a classe de interpretação dos teores dos nutrientes, conforme proposta por Alvarez et al. (1999). As alterações dessas classes foram mais frequentes para o Zn (amostras 2, 6, 7, 8, 9, 10 e 14), Fe (amostras 2, 6, 9, 10, 11 e 14) e em menor escala para o Cu (amostras 1, 2, 4, 5, 7, 10 e 13) e Mn (amostra 14). Em todas as amostras que se observaram discrepâncias na classificação das faixas de teores, verificou-se que a relação 1:5 superestimou a extração desses nutrientes. Portanto, os maiores teores de micronutrientes obtidos

Quadro 4. Média e reprodutibilidade dos métodos para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por AAS e ICP OES (n=3)

	Cu				Fe				Mn				Zn			
	AAS		ICP OES		AAS		ICP OES		AAS		ICP OES		AAS		ICP OES	
Razão solo:extrator	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10	1:5	1:10
Solo 11																
Média (mg dm ⁻³)	4,6	5,6	3,9	3,7	63,8	37,2	65,7	40,3	10,1	8,8	9,0	8,0	6,1	4,2	5,4	4,0
Reprodutibilidade (%)	5	7	17	19	6	15	7	17	10	15	12	15	6	16	5	14
Solo 12																
Média (mg dm ⁻³)	0,7	0,7	0,5	0,7	53,7	47,1	54,2	46,3	183	181	179	6,9	6,6	6,9	7,2	6,4
Reprodutibilidade (%)	12	14	6	8	6	7	4	6	10	11	4	7	7	12	3	10
Solo 14																
Média (mg dm ⁻³)	0,6	0,6	0,7	0,6	35,1	28,3	38,3	26,5	14,1	11,7	16,7	12,4	2,6	1,6	2,8	1,5
Reprodutibilidade (%)	12	15	10	12	12	17	9	10	13	14	8	11	10	13	7	10

Reprodutibilidade: desvio-padrão relativo, em %, dos resultados entre as séries analíticas.

Quadro 5. Resultados obtidos pela aplicação do teste de identidade para comparação de AAS e ICP OES e razões de solo:extrator 1:5 e 1:10

Elemento	n ⁽¹⁾	B ₀ ⁽²⁾	B ₁ ⁽³⁾	r ⁽⁴⁾	\bar{e} ⁽⁵⁾	F (H ₀) ⁽⁶⁾	t \bar{e} ⁽⁷⁾	r ≥ (1- \bar{e})	Conclusão
AAS x ICP OES (Razão 1:5)									
Cu	24	-0,015*	1,138*	0,997	0,127	36,24*	0,744 ^{ns}	Sim	AAS ≠ ICP OES
Fe	45	1,378 ^{ns}	0,997 ^{ns}	0,999	0,021	22,79 ^{ns}	0,936 ^{ns}	Sim	AAS = ICP OES
Mn	45	0,329 ^{ns}	1,007 ^{ns}	0,998	0,002	0,816 ^{ns}	0,959 ^{ns}	Sim	AAS = ICP OES
Zn	45	0,217*	0,915 ^{ns}	0,995	-0,014	21,15*	0,836 ^{ns}	Sim	AAS ≠ ICP OES
AAS x ICP OES (Razão 1:10)									
Cu	18	0,164*	0,942*	0,994	0,241	6,91*	0,817 ^{ns}	Sim	AAS ≠ ICP OES
Fe	45	-1,842 ^{ns}	1,042 ^{ns}	0,993	0,017	3,09 ^{ns}	0,909 ^{ns}	Sim	AAS = ICP OES
Mn	45	-0,385 ^{ns}	1,004 ^{ns}	0,999	-0,028	0,289 ^{ns}	0,993 ^{ns}	Sim	AAS = ICP OES
Zn	33	0,290 ^{ns}	0,961 ^{ns}	0,966	0,054	0,44 ^{ns}	0,939 ^{ns}	Sim	AAS = ICP OES
RAZÃO 1:5 x RAZÃO 1:10 (AAS)									
Cu	18	0,113*	0,738*	0,977	-0,146	31,54*	0,553 ^{ns}	Sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
Fe	45	-5,982*	0,935 ^{ns}	0,991	-0,162	47,94*	0,382 ^{ns}	Sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
Mn	45	-3,843*	0,933*	0,992	-0,188	25,76*	0,583 ^{ns}	Sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
Zn	45	-0,617*	0,924*	0,985	-0,262	27,22*	0,408 ^{ns}	Sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
RAZÃO 1:5 x RAZÃO 1:10 (ICP OES)									
Cu	45	-0,016*	0,943 ^{ns}	0,983	-0,105	7,62*	0,678 ^{ns}	Sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
Fe	45	-9,869*	0,982 ^{ns}	0,988	-0,169	28,91*	0,410*	Sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
Mn	45	-3,965*	0,917 ^{ns}	0,989	-0,213	29,35*	0,528*	Sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10
Zn	45	-0,519*	0,985 ^{ns}	0,985	-0,237	11,15*	0,560*	Sim	Razão 1:5 ≠ Razão 1:10

⁽¹⁾Número de observações; ⁽²⁾ Intercepto da regressão; ⁽³⁾ Coeficiente da regressão linear; ⁽⁴⁾ Coeficiente de correlação linear simples; ⁽⁵⁾ Erro médio; ⁽⁶⁾ Teste F; ⁽⁷⁾ Teste t para o erro médio; ^{ns} e * : não-significativo e significativo a 5 %, respectivamente.

na relação 1:5 podem induzir à inadequada interpretação dos teores e, conseqüentemente, ocasionar erros no manejo da fertilidade do solo, uma vez que poderiam indicar que a adubação não era necessária ou a dose era abaixo da ideal.

Deve-se ter em mente que o teste de identidade utilizado é um procedimento estatístico e objetivo para verificar a existência de diferenças significativas entre dois métodos (Leite & Oliveira, 2002) e que seu uso e suas interpretações devem ser criteriosos. Portanto, a existência de diferenças significativas encontradas entre as concentrações de Cu (razões solo:extrator de 1:5 e 1:10 m/v) e Zn (razão solo:extrator de 1:5 m/v), usando ICP OES e AAS, não inviabiliza o uso do ICP OES, pois essa técnica apresenta muitas vantagens como: maior sensibilidade, repetibilidade e reprodutibilidade.

CONCLUSÕES

1. A técnica de ICP OES foi mais sensível, precisa e reprodutível para determinar Cu, Fe, Mn e Zn do que a de AAS.

2. O uso da razão solo:extrator M-1 de 1:10 impossibilitou detectar Cu e Zn por AAS, quando em concentrações menores que o LD do método (0,3 mg dm⁻³).

3. Os resultados de Fe e Mn obtidos por ICP OES foram estatisticamente semelhantes àqueles determinados por AAS. A maior capacidade do ICP OES em determinar baixas concentrações de Cu e Zn gerou resultados estatisticamente diferentes aos obtidos por AAS, mas isso não inviabiliza o seu uso.

4. Os resultados de Cu, Fe, Mn e Zn obtidos com a razão solo:extrator de 1:10 foram estatisticamente diferentes daqueles encontrados utilizando-se a razão solo:extrator de 1:5. A maior parte dos teores de nutrientes detectados com razão solo:extrator de 1:5 m/v foi maior que aqueles obtidos com a razão solo:extrator 1:10 m/v, alterando a classe de interpretação dos resultados.

5. O uso da razão solo:extrator de 1:5 para as extrações dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn com solução M-1 em amostras de solo é questionável, de acordo com este trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao CNPq pela concessão de bolsas. Ao Dr. Hélio Garcia Leite, por gentilmente ter cedido uma planilha de confecção do teste de identidade.

LITERATURA CITADA

- ALVAREZ V., V.H.; NOVAES, R.F.; BARROS, N.F.; CANTARUTTI, R.B. & LOPES, A.S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARAES, P.T.G. & ALVAREZ V., V.H., eds. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5. Aproximação. Viçosa, MG, Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p.25-32.
- BERNARDI, A.C.C.; SILVA, C.A.; PÉREZ, D.V. & MENEGUELLI, N.A. Analytical quality program of soil fertility laboratories that adopt Embrapa methods in Brazil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:2661-2672, 2002.
- BORTOLON, L.; GIANELLO, C. & SCHLINDWEIN, J.A. Avaliação da disponibilidade de fósforo no solo para o milho pelos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3. *Sci. Agríc.*, 10:305-312, 2009.
- BORTOLON, L. & GIANELLO, C. Simultaneous multielement extraction with the Mehlich-1 solution for Southern Brazilian soils determined by ICP-OES and the effects on the nutrients recommendations to crops. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:125-132, 2010.
- KLESTA, E.J. & BARTZ, J.K. Quality assurance and control. In: BARTELS, J.M. & BIGHAM, J.M., eds. *Methods of soil analysis. Chemical methods.* Madison, Soil Science Society of America, 1996. Part 3. 248p.
- LAJUNEN, L.H.J. *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission.* London, Royal Society of Chemistry, 1992. 241p.
- LEITE, H.G. & OLIVEIRA, F.H.T. Statistical procedure to test identity between analytical methods. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 37:1105-1118, 2002.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina soil testing laboratories. Raleigh, University of North Carolina, 1953. 8p.
- MILAGRES, J.J.M.; ALAVAREZ V., V.H.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:237-245, 2007.
- NOLTE, J. *ICP: Emission spectrometry: A practical guide.* Weinheim, Wiley-VCH, 2003. 267p.
- RIBEIRO, F.A.L.; FERREIRA, M.M.C.; MORANO, S.C.; SILVA, L.R. & SCHNEIDER, R.P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Quím. Nova*, 31:164-171, 2008.
- SILVA, F.C.; EIRA, P.A.; BARRETO, W.O.; PÉREZ, D.V. & SILVA, C.A. Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo. Rio de Janeiro, Embrapa-CNPS, 1998. 56p. (Documentos, 3)
- SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; MONTEIRO, M.I.C.; PONTES, F.V.M.; SANTELLI, R.E. & BERNARDI, A.C.C. Uso de ICP OES e titrimetria para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio em amostras de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:1553-1559, 2010.
- SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; MONTEIRO, M.I.C.; SANTELLI, R.E. & BERNARDI, A.C.C. Comparação de métodos convencional e alternativo para determinação de sódio, potássio e fósforo em extratos de solos obtidos com solução Mehlich-1. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:105-112, 2012.