

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**VARIABILIDADE DO FÓSFORO EXTRAÍDO  
CAUSADA PELA VARIAÇÃO ANALÍTICA NOS  
MÉTODOS MEHLICH-1 E 3**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Lenio da Silva Santos**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2013**

**VARIABILIDADE DO FÓSFORO EXTRAÍDO  
CAUSADA PELA VARIAÇÃO ANALÍTICA NOS  
MÉTODOS MEHLICH-1 E 3**

**Lenio da Silva Santos**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo**

**Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2013**

da Silva Santos, Lenio  
Variabilidade do fósforo extraído causada pela variação  
analítica nos métodos Mehlich-1 e 3 / Lenio da Silva  
Santos.-2013.  
79 p.; 30cm

Orientador: Leandro Souza da Silva  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-  
Graduação em Ciência do Solo, RS, 2013

1. Fontes de variabilidade 2. Fósforo 3. Mehlich-1 e 3  
I. Souza da Silva, Leandro II. Título.

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo autor.

---

© 2013

Todos os direitos autorais reservados a Lenio da Silva Santos. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Rua Padre Réus, 132, Bairro Aparecida, Frederico Westphalen – RS, 98400-000.

End. Eletr: lenio2501@hotmail.com

---

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Rurais  
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**VARIABILIDADE DO FÓSFORO EXTRAÍDO CAUSADA PELA  
VARIAÇÃO ANALÍTICA NOS MÉTODOS MEHLICH-1 E 3**

elaborada por  
**Lenio da Silva Santos**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Ciência do Solo**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Prof. Leandro Souza da Silva, Dr.**  
(Presidente/Orientador)

---

**Prof. Carlos Alberto Ceretta, Dr. (UFSM)**

---

**Prof. Clésio Gianello, PhD. (UFRGS)**

Santa Maria, 25 de fevereiro de 2013

***Aos meus pais, Almo e Juracy (in memoriam)***

*Por terem lutado até o último dia de suas vidas para me proporcionar a possibilidade de estudar, e pelas tantas vezes que abdicaram de seus sonhos para realizar os meus.*

*Sei que embora não estejam mais perto de mim, seus espíritos  
me conduzem ao caminho certo.*

*Se eu pudesse fazê-los eternos, eternos eu os faria.*

*A vocês, pai e mãe, não mais que com justiça, dedico esta vitória.*

*Á minha esposa **Sandra**, meu filho **Anderson** e enteados **Patrícia** e **Robson**,  
pelo amor, apoio e compreensão pela ausência .*

***DEDICO.***

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela dádiva da vida.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PPGCS) UFSM, pela oportunidade em realizar este trabalho.

Ao Professor Leandro Souza da Silva, pela orientação, pelo exemplo de profissional, de organização e dedicação, sempre apontando os caminhos a serem seguidos em todas as fases de realização do trabalho, e principalmente pela amizade.

Ao Professor Clésio Gianello, pela disponibilidade de participação na Banca Examinadora, pelas sugestões, ensinamentos e experiência compartilhada.

Ao Professor Carlos Alberto Ceretta, pela disponibilidade de participação na Banca Examinadora, pelas sugestões e, principalmente, pela instigação em melhorar sempre.

Ao Professor Alberto Cargnelutti Filho, pela orientação nas análises estatísticas.

À Professora Ophelia S. Buzatto Paetzold, pela revisão linguística.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pelos ensinamentos.

À direção da URI, pela cessão dos equipamentos e instalações do Laboratório de Análises de Solo do PMtec, e aos funcionários pelo convívio e amizade.

Aos colegas de grupo de pesquisa Gustavo Griebeler, Giseli Colussi, Rodrigo Silveira, André Copetti, Gerson Derscher e Eduardo Müller, pela amizade, auxílio e sugestões.

Aos colegas do programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pelo companheirismo, amizade e pelos bons momentos de descontração.

Aos atletas do futebol Rogério Gonzatto, Rafael Cantú, Diogo Vendrusculo, Alexandre Doneda, Eduardo Lorensi, Moacir Tuzzin, Stefen Pujol, Douglas Adams Weiler, Marciel Redin, Ricardo Leão, Diego Giacomini, Guilherme Dietrich, Fábio Malmann, e prof. Sandro Giacomini, peço que não guardem mágoas se devido à minha extrema habilidade humilhei alguém no campo de jogo.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

A todos aqueles que contribuíram para a execução deste trabalho.

**Muito obrigado!**

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo  
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

### VARIABILIDADE DO FÓSFORO EXTRAÍDO CAUSADA PELA VARIAÇÃO ANALÍTICA NOS MÉTODOS MEHLICH - 1 E 3

AUTOR: LENIO DA SILVA SANTOS

ORIENTADOR: DR. LEANDRO SOUZA DA SILVA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 25 de fevereiro de 2013.

A execução de uma análise de solo exige uma série de operações a serem realizadas em razão da necessidade de se extrair o elemento em uma forma conveniente para, então, ser detectado ou medido. Para facilitar a execução, adaptações aos protocolos adotados têm sido realizadas, entretanto, podem acarretar em variabilidade aos resultados analíticos encontrados por diferentes laboratórios, mesmo que sigam os princípios gerais do método preconizado. O presente trabalho teve por objetivo identificar fontes de variabilidade analítica que afetam a precisão e exatidão do fósforo extraído pelos métodos Mehlich – 1 e 3 pela simulação de variações nos procedimentos. Foram coletadas e selecionadas 11 amostras de solo na camada superficial (0 – 20 cm), nas regiões geomorfológicas do Planalto e da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, as quais apresentam ampla variação dos atributos físicos, químicos e mineralógicos e contemplam diferentes teores de argila e níveis de disponibilidade de fósforo. Os métodos de extração avaliados foram o Mehlich-1 e Mehlich-3. Em laboratório, foram conduzidos sete experimentos para verificar o efeito sobre a capacidade extrativa dos métodos. Os fatores avaliados e as variações foram: o tamanho das partículas da amostra (<0,30; <0,60; <0,85; <1,70 e <2,00 mm), o tipo de frasco de extração (erlenmeyer e snap-cap), o volume de vazio do frasco (6,0; 17,0; 22,5; 33,5 e 39,0 mL), a frequência de agitação (80, 100, 120, 140 e 160 opm), o tempo de repouso (8, 12, 16, 20 e 24 h), o tempo de reação do complexo fosfomolibdico usado como agente redutor e posterior leitura (15, 30, 45, 60 e 120 minutos) e a temperatura ambiente (15, 20, 25, 30 e 35 °C). Os resultados obtidos indicam que o tamanho das partículas das amostras de solo não afetou, significativamente, a quantidade de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1. Já, para a solução de Mehlich-3, o tamanho das partículas das amostras teve efeito, sendo mais pronunciado em solos teores de fósforo médio e alto. O uso de frasco tipo snap-cap potencializou as quantidades de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 em relação aos frascos tipo erlenmeyer e, para o Mehlich-3, existe um efeito combinado do tipo de frasco com a mineralogia do solo e o teor de fósforo da amostra. A quantidade de fósforo extraído aumentou, significativamente, com o aumento do volume de vazio do frasco para a solução extratora de Mehlich-1. A quantidade de fósforo extraído aumenta com o aumento do volume de vazio do frasco erlenmeyer de 50 mL para a solução extratora de Mehlich-1. Para solução de Mehlich-3 as quantidades de fósforo extraído foram afetadas pelo volume de vazio do frasco, mas não teve o mesmo comportamento do M1. Velocidades de agitação superiores a 120 oscilações por minuto, provocam aumento nas quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3. Tempo de repouso, acima de 16 h, aumentam as quantidades de fósforo extraído pela solução de M1. Para solução extratora Mehlich-3, o aumento do tempo de repouso provocou diminuição nas quantidades de fósforo extraído. A reação do complexo fosfomolibdico com agente redutor tende a estabilizar no intervalo de 30 a 60 minutos, tanto para os extratos de M1 como M3. A temperatura não exerceu efeito preponderante sobre a capacidade de extração dos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3.

**Palavras-chave:** Fontes de variabilidade. Fósforo. Mehlich -1 e 3.

## ABSTRACT

Master's Degree Dissertation  
Graduate Program in Soil Science  
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

### VARIABILITY OF EXTRACTED PHOSPHORUS CAUSED BY ANALYTICAL VARIATION ON MEHLICH - 1 AND 3 METHODS

AUTHOR: LENIO DA SILVA SANTOS  
ADVISER: DR. LEANDRO SOUZA DA SILVA  
Venue and Date of the Defense: Santa Maria, February 25<sup>th</sup> 2013.

Performing a soil analysis requires a series of operations so a specific element may be conveniently extracted to be then detected or measured. Protocol methods have been adjusted to facilitate the execution, however here may be variability in analytical results by different laboratories even if they follow the same general principles of the method. This study aimed to identify sources of variability that affect analytical precision and accuracy of phosphorus extracted by Mehlich-1 and Mehlich-3 under variations in protocol procedures. Eleven soil samples in the surface layer (0 - 20 cm) were selected and collected in the geomorphologic Plateau and Central Depression of Rio Grande do Sul state, Brazil, which have wide variation of physical, chemical and mineralogical composition, including different clay contents and phosphorus availability. In the laboratory, seven experiments were conducted to determine the effect of different factors: sample particle size (<0.30, <0.60, <0.85, <1.70 and <2.00 mm), extraction container type (Erlenmeyer and "snap-cap"), the void volume of the container (6.0, 17.0, 22.5, 33.5 and 39.0 ml), the shaking frequency (80, 100, 120, 140 and 160 oscillations per minute - opm), time to rest solution after shaking (8, 12, 16, 20 and 24 h), reaction time of the phosphomolybdic complex used as a reducing agent (15, 30, 45, 60 and 120 minutes) and environmental temperature (15, 20, 25, 30 and 35 °C). The results indicate that the particle size of the soil samples did not significantly affect the amount of phosphate extracted by the Mehlich-1 solution. However, for Mehlich-3 solution, particle size of the samples had an effect being more pronounced in soil phosphorus with medium and high availability. The use of "snap-cap" type containers optimized the quantities of phosphorus extracted by Mehlich-1 solution when compared with Erlenmeyer container. For the Mehlich-3, there is a combined effect of the type of container with the soil mineralogy and phosphorus content in the sample. The amount of phosphorus extracted significantly increased by increasing the void volume of the container for Mehlich-1. For Mehlich-3 solution, the amounts of phosphorus were affected by the void volume of the flask, but did not have the same behavior as Mehlich-1. Shaking frequency above 120 opm caused an increased amount of extracted phosphorus by Mehlich-1 and Mehlich-3. Resting time up to 16 h increased the amount of phosphorus extracted by Mehlich-1 conversely for Mehlich-3 this resting time caused a reduction in the amount of phosphorus extracted. The phosphomolybdic complex tends to stabilize within a range of 30 to 60 minutes for both Mehlich-1 and Mehlich-3. The temperature had no predominant effect on the extraction capacity of Mehlich-1 and Mehlich-3.

**Key words:** Sources of variability. Phosphorus. Mehlich -1 and 3.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de adsorção de fosfato a superfícies minerais.....	18
Figura 2 – Adsorção de fósforo em minerais do solo (a) e subsequente oclusão do fósforo adsorvido (b).....	19
Figura 3 – Dimensões dos frascos utilizados no estudo: a) erlenmeyer de 50 mL e b) “snap-cap” de 50 mL.....	35
Figura 4 – Regressão entre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 em diferentes tamanhos de partículas de solo.....	41
Figura 5 – Regressão entre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 em diferentes solos e o volume vazio do frasco (relação solo:solução 1:10).....	48
Figura 6 – Regressão entre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 em diferentes solos e a velocidade de agitação.....	52
Figura 7 – Regressão entre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 em diferentes solos e o tempo de repouso.....	56
Figura 8 – Regressão entre as quantidades de fósforo determinadas por colorimetria nos diferentes solos e o tempo de reação do complexo fosfomolibdídico com agente redutor ANS.....	60
Figura 9 – Regressão entre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 nos diferentes solos e a temperatura.....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficientes de variação da exatidão média para o fósforo do Programa de controle de qualidade da ROLAS-RS/SC, no período de 2003 a 2012.....	24
Tabela 2 – Caracterização física e química das amostras de solo utilizadas no estudo.....	33
Tabela 3 – Efeito do tamanho das partículas de solo nas quantidades de fósforo extraído pelas soluções extratoras de Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.....	39
Tabela 4 – Efeito do uso de frasco de 50 mL tipo erlenmeyer e “snap-cap” nas quantidades de fósforo extraído pelas soluções extratoras de Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.....	43
Tabela 5 – Efeito do volume de vazio do frasco erlenmeyer de 50 mL sobre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções extratoras de Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.....	44
Tabela 6 – Efeito da velocidade de agitação sobre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.....	50
Tabela 7 – Efeito do tempo de repouso entre a solução extratora e as amostras após a agitação nas quantidades de fósforo extraído pelos métodos de Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.....	54
Tabela 8 – Efeito entre o tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdídico pelo agente redutor ANS e a leitura sobre as quantidades de fósforo determinadas por colorimetria nos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3.....	58
Tabela 9 – Efeito da variação da temperatura sobre a quantidade de fósforo extraído pelos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.....	61

## **LISTA DE ANEXOS**

ANEXO A – Descrição de procedimentos de execução do método Mehlich-1.....	73
ANEXO B – Descrição de procedimentos de execução do método Mehlich-3.....	75

## LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A – Alterações nas faixas de interpretação agronômica dos resultados de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 em função do tamanho das partículas de solo.....	77
Apêndice B – Alterações nas faixas de interpretação agronômica dos resultados de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 em função do tipo de frasco.....	77
Apêndice C – Alterações nas faixas de interpretação agronômica dos resultados de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 em função do volume de vazio do frasco.....	77
Apêndice D – Alterações nas faixas de interpretação agronômica dos resultados de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 em função da velocidade de agitação.....	78
Apêndice E – Alterações nas faixas de interpretação agronômica dos resultados de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 em função do tempo de repouso da solução extratora e a amostra.....	78
Apêndice F – Alterações nas faixas de interpretação agronômica dos resultados de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 em função do tempo de reação do complexo fosfomolibdício e o agente redutor ANS.....	78
Apêndice G – Alterações nas faixas de interpretação agronômica dos resultados de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 em função da temperatura.....	79

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
<b>2.1 Fósforo no solo</b> .....	16
<b>2.2 Imobilização do fósforo</b> .....	17
<b>2.3 Avaliação da disponibilidade de fósforo e programas de controle de qualidade de análise de solo</b> .....	20
2.3.1 Análise do fósforo no solo e princípios de extração dos métodos Mehlich-1 e 3.....	20
2.3.2 Programa de controle de qualidade da ROLAS-RS/SC.....	22
<b>2.4 Fontes de variabilidade na determinação do fósforo</b> .....	25
2.4.1 Efeito do tamanho das partículas de solo.....	25
2.4.2 Tamanho do frasco e quantidade da relação solo:solução.....	26
2.4.3 Velocidade de agitação da mistura solo:solução.....	26
2.4.4 Tempo de repouso da amostra em contato com a solução extratora.....	27
2.4.5 Tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico e a determinação colorimétrica.....	27
2.4.6 Temperatura.....	28
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	32
<b>3.1 Caracterização física e química das amostras</b> .....	32
<b>3.2 Métodos avaliados</b> .....	33
<b>3.3 Procedimentos experimentais</b> .....	34
3.3.1 Tamanho das partículas de solo.....	34
3.3.2 Tipo de frasco.....	34
3.3.3 Volume de vazio do frasco.....	35
3.3.4 Velocidade de agitação.....	35
3.3.5 Tempo de repouso.....	36
3.3.6 Tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico e a determinação colorimétrica.....	36
3.3.7 Temperatura.....	36
<b>3.4 Análise estatística dos resultados</b> .....	36

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1 Efeito do tamanho das partículas de solo sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3.....</b>	<b>38</b>
<b>4.2 Efeito do tipo de frasco sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3.....</b>	<b>42</b>
<b>4.3 Efeito do volume de vazio do frasco sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3.....</b>	<b>43</b>
<b>4.4 Efeito da intensidade da velocidade de agitação sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3.....</b>	<b>49</b>
<b>4.5 Efeito do tempo de repouso entre a solução e amostra após agitação sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3.....</b>	<b>53</b>
<b>4.6 Efeito do tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo agente redutor ANS sobre a quantidade de fósforo extraído e determinado por colorimetria.....</b>	<b>57</b>
<b>4.7 Efeito da variação da temperatura sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3.....</b>	<b>61</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>64</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>66</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>72</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>76</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A análise química do solo é um dos procedimentos mais utilizados na avaliação da fertilidade do solo para fins de recomendação de adubação e de calagem. No Brasil, o uso de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo foi impulsionado com acordo entre o Ministério da Agricultura, representado na época, pela Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo (atual Embrapa Solos) e a Universidade da Carolina do Norte, através do programa denominado *Soil Testing*. Esse programa oportunizou o desenvolvimento dos aspectos de automação, uniformização, experimentação e calibração de métodos de análises (EMBRAPA,1999). No entanto, os resultados de análise de solo estão sujeitos a erros de diversas naturezas e essas discrepâncias causam descrédito das análises em si e de todo o sistema de recomendação de adubação. Porém, a minimização dos erros pode ser conseguida através de programas interlaboratoriais que buscam a uniformização de métodos e o controle de qualidade dos resultados analíticos. Dessa forma, como exemplo, em 1968, foi criada a Rede Oficial dos Laboratórios de Análises de Solos dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ROLAS-RS/SC).

A partir de 1972, a ROLAS passou a realizar o controle da exatidão dos resultados analíticos de forma esporádica, através da distribuição de amostras externas e de posterior análise estatística dos resultados. No ano de 1986, este programa passou a ser conduzido pela Embrapa Trigo e, de 1987 em diante, passou a ser sistemático, sendo enviadas quatro amostras de solo por mês aos laboratórios afiliados à Rede, que as analisam e os resultados são enviados a um banco de dados submetidos a cálculos estatísticos, passando, assim, a monitorar a exatidão dos resultados analíticos. No ano de 1994, foi instituído o selo de qualidade, o qual é concedido aos laboratórios que atingem, durante o ano, mais de 85% de exatidão no programa de controle.

Atualmente, a determinação do fósforo (P) é uma das análises que vem apresentando maior coeficiente de variação (CV) no programa de controle de qualidade. O método oficial empregado pela rede para extrair o fósforo, considerado disponível às plantas, é o Mehlich-1 (M1) proposto por Mehlich, em 1953, e adaptado por Tedesco et al. (1995). O método possui as vantagens de ser de fácil execução, de baixo custo e apresentar extratos límpidos, condição essencial à determinação por espectrometria de absorção molecular UV/ Visível

(colorimétrica). Esta elevada variabilidade é atribuída a modificações nos procedimentos laboratoriais (equipamentos, adaptações no método e pessoal) e às variações de temperatura no momento da determinação (SCHLINDWEIN & GIANELLO, 2008), ou pela incapacidade de a mesma romper a ligação química do fósforo com os óxidos e argilominerais 1:1 de solos mais intemperizados e com textura argilosa, subestimando os teores de fósforo (BRAIDA et al, 1996). Resultados equivocados ou discrepantes, a ponto de comprometer a interpretação, podem acarretar em sérios prejuízos econômicos e ambientais, devido ao uso de quantidades incorretas de adubação fosfatada, além do risco de comprometer a credibilidade dos laboratórios junto aos usuários dos serviços de análises.

Existem outros métodos de avaliação do fósforo disponível no solo às plantas, com princípios de extração variados (SILVA & RAIJ, 1999), que apresentam bons resultados (GATIBONI, 2003; SCHLINDWEIN, 2003; BORTOLON & GIANELLO, 2008). Uma alternativa para substituir o Mehlich-1 seria o uso do método Mehlich-3 (M3), desenvolvido por Mehlich, em 1984. Este extrator vem sendo usado nos laboratórios de rotina dos Estados Unidos, em conjunto com a técnica da espectrometria de emissão óptica (OES – Optical Emission Spectrometry) com fonte de plasma indutivamente acoplada (ICP – Inductively couple plasma) devido à possibilidade de determinar em um único extrato o fósforo, além de K, Cu, Zn, Ca e Mg, (SIKORA et al., 2005).

Contudo, tendo em vista a natureza diferenciada dos métodos, tanto na sua composição quanto no mecanismo de extração de fósforo, as variações de procedimentos nos laboratórios, como: intensidade de moagem das amostras, tipo de frasco, tempo de repouso, tempo de reação para quantificação e temperatura ambiente podem promover diferenças entre os métodos, necessitando, assim, estudos para identificar e quantificar sua magnitude sobre cada método.

Com base nessas considerações, o objetivo deste trabalho foi simular variações ao procedimento metodológico padrão, buscando identificar fontes de variabilidade analítica que afetam a precisão e exatidão nos resultados de fósforo determinado pelos métodos Mehlich-1 e 3, no âmbito dos laboratórios da Rede Oficial dos Laboratórios de Análises de Solo e Tecido Vegetal, dos Estados do RS e de SC.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fósforo no solo

O fósforo, originalmente, vem do intemperismo do material de origem, que libera íons fosfato na solução do solo. Este fosfato é adsorvido aos constituintes do solo, formando “reservatórios”, que se encontra em diversas formas, variando com sua natureza química e com a energia da interação com os coloides.

O fósforo pode ser dividido em dois grandes grupos de acordo com a natureza do composto a que está ligado: fósforo orgânico e inorgânico (RHEINHEIMER, GATIBONI & KAMINSKI, 2008). Os principais grupos de fósforo orgânico, em extrato de solo, ocorrem, principalmente, na forma de monoésteres (R-O-PO<sub>3</sub>), diésteres (R-O-PO<sub>2</sub>-O-R') e fosfonatos (R-PO<sub>4</sub>) (GYANESHWAR et al., 2002) e variam de, prontamente disponível pela decomposição de resíduos de plantas e microrganismos do solo, para compostos estáveis que se tornam parte da matéria orgânica. Processos biológicos no solo, tais como atividade microbiana, tendem a controlar a mineralização e imobilização do fósforo orgânico. Já o fósforo inorgânico está associado em ligações com cátions, como ferro (Fe<sup>3+</sup>), alumínio (Al<sup>3+</sup>), cálcio (Ca<sup>2+</sup>), argilas silicatadas e óxidos, ou seja, as formas e o grau de labilidade do fósforo variam com as características e propriedades do solo.

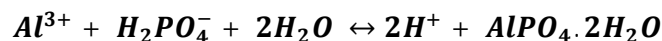
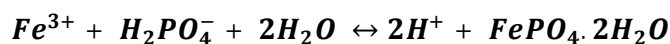
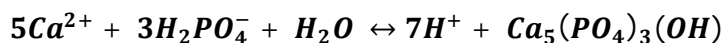
Em solos jovens, os fosfatos de cálcio são os principais fornecedores de fósforo aos organismos vivos. Por outro lado, em solos, altamente intemperizados, a biociclagem dos fosfatos orgânicos assume grande importância na manutenção da biodisponibilidade, embora não seja suficiente para a obtenção da máxima produtividade econômica das culturas comerciais. Nos solos tropicais e subtropicais cultivados, o controle dos teores de fósforo em solução é feito, predominantemente, pelo fosfato adsorvido aos grupos funcionais dos coloides inorgânicos (RHEINHEIMER; GATIBONI; KAMINSKI, 2008).

A maioria dos fertilizantes fosfatados solúveis em água é acidificante e, dissociam-se, sequencialmente, em H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, com liberação de íons H<sup>+</sup> em todas as etapas (ERNANI, 2008). As constantes de dissociação ácidas das três formas são, respectivamente, 7,1 x 10<sup>-3</sup>, 6,2 x 10<sup>-8</sup> e 4,5 x 10<sup>-13</sup>; logo as espécies acima citadas estarão 50% dissociadas quando o pH do meio for, respectivamente, 2,1; 7,2 e 12,3. Em virtude destas constantes de dissociação, nem todas as formas de fosfato são comuns na faixa de variação do pH de solos,

devido ao fato de que os solos não possuem valores de pH extremos. Em ambientes naturais das regiões tropicais, os solos são, geralmente, ácidos, portanto, a espécie monovalente ( $H_2PO_4^-$ ) deve ser a mais abundante na solução de solos e sedimentos (MELLO & PEREZ, 2009).

## 2.2 Imobilização do fósforo

O fósforo no solo é imobilizado por dois mecanismos: a precipitação e, mais expressivamente, por adsorção. Numa reação de formação de precipitados ocorre a formação de um produto insolúvel, sendo que, muitas destas reações, são possíveis devidos que a combinação de íons positivos e negativos dá origem a substâncias insolúveis (KOTZ, 2002). Os íons fosfato reagem com formas iônicas de  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$  presentes na solução do solo, formando os compostos insolúveis como apatita, variscita e strengita (MELLO & PEREZ, 2009), de acordo com as seguintes reações:



A forma de imobilização do fósforo mais significativa ocorre pela adsorção, o qual é um processo de superfície que resulta no acúmulo de uma substância dissolvida na interface de um sólido e uma solução (ESSINGTON, 2004). Este processo está relacionado aos grupos funcionais de superfície do solo, pH e teor de matéria orgânica. Os grupos funcionais de superfície podem ser unidades moleculares orgânicas ou inorgânicas (SPARKS, 1995). Os principais grupos orgânicos são o carboxílico (R-COOH) e a hidroxila fenólica (R-OH), enquanto que os inorgânicos são representados pelos grupos de superfície silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH), associados com as bordas dos minerais inorgânicos, e as hidroxilas (OH) de materiais amorfos e óxidos metálicos, como hematita, goethita e gibbsita (SPARKS, 1995). Quando existe interação destes grupos funcionais de superfície com um íon ou molécula presente na solução do solo cria-se uma entidade molecular estável, chamada de complexo de superfície.

Existem dois tipos de complexos de superfície que podem ocorrer, o complexo de esfera externa (adsorção não-específica) e de esfera interna (adsorção específica) (SPOSITO, 1989; SPARKS, 1995). O fósforo é adsorvido à fase sólida pelo mecanismo de adsorção

específica, o qual é definido como um processo em que o fósforo é, quimicamente retido, na superfície destes compostos. Nesta reação (Figura 1) ocorre a troca de ligantes, como  $\text{OH}^-$  ou  $\text{OH}_2^+$ , das superfícies dos argilominerais ou óxidos, pelos íons fosfatos presentes na solução (NOVAIS & SMITH, 1999).

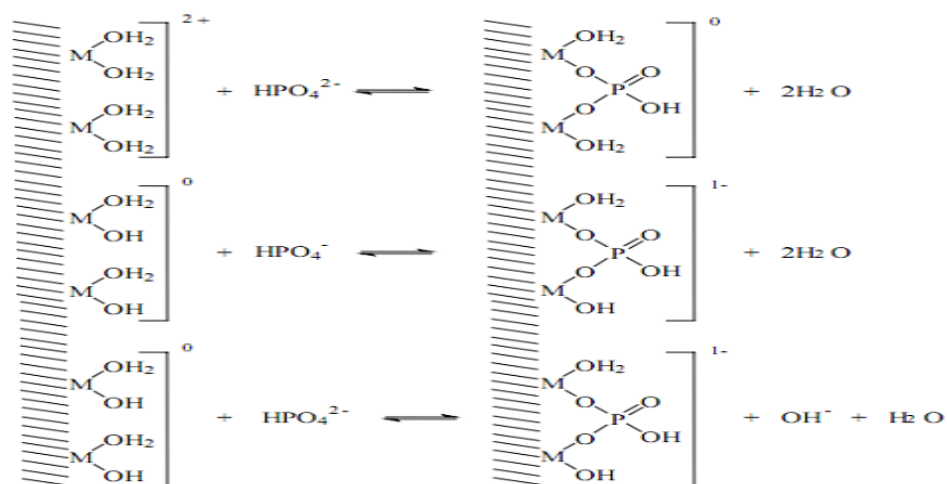


Figura 1 – Mecanismo de adsorção de fosfato a superfícies minerais. Adaptado de Cornforth (2011).

Neste ponto, faz-se necessário uma distinção entre o termo adsorção (excesso de concentração na superfície) e absorção (penetração mais ou menos uniforme). A adsorção é um fenômeno de superfície e indica reações químicas e físicas que ocorrem em interfaces (superfícies que separam duas fases). Em se tratando de solo, tem-se uma superfície porosa e com imperfeições e, com o decorrer do tempo, ocorre difusão ou “penetração” do fósforo em seu interior, dando continuidade à reação (Figura 2), (BARROW, 1999; NOVAIS & SMITH, 1999; RHEINHEIMER; GATIBONI; KAMINSKI, 2008).

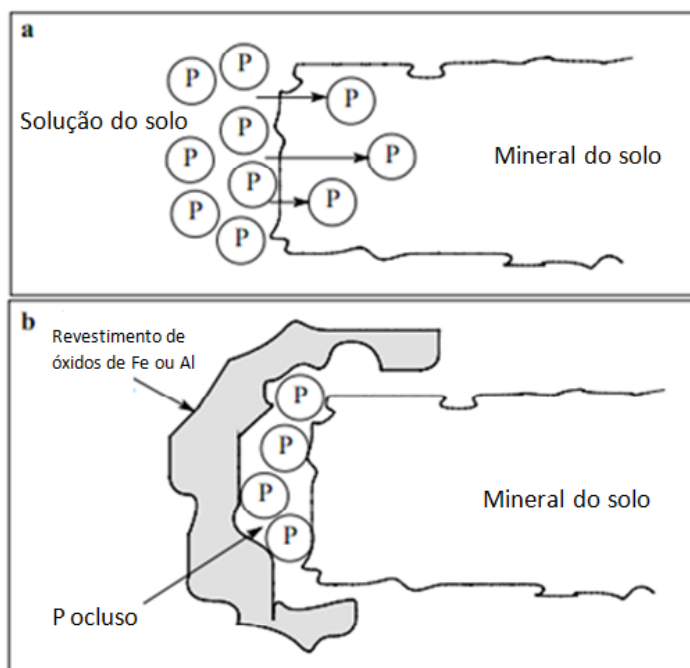
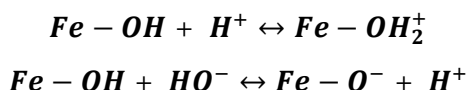


Figura 2 – Adsorção de fósforo em minerais do solo (a) e subsequente oclusão do fósforo adsorvido (b). Adaptado de Cornforth (2011).

Assim, de acordo com Barrow (1999), o termo “sorção” seria mais apropriado para descrever este processo, pois se trata da soma de adsorção e penetração, o que caracteriza o processo de absorção. Novais & Smith (1999) mencionam certa divergência desta terminologia entre os autores, visto que o termo sorção pode, também, incluir reações de adsorção e de precipitação. Os referidos autores, ainda, destacam as isotermas de adsorção como um complicador, pois induzem a utilização do termo adsorção para medir o “desaparecimento” do fósforo em solução, mas não explicam os mecanismos, sendo que, provavelmente, ocorrem adsorção, absorção e precipitação.

Outro fator que afeta a imobilização do fósforo é o pH e seu efeito manifesta-se na adsorção do fósforo da seguinte forma: em pH básico há um aumento da concentração de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) em solução, ocorrendo maior competição dos ânions  $\text{OH}^-$  com o fosfato por sítios de adsorção da fase sólida, favorecendo a dessorção e conseqüente aumento da concentração dos ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  na solução do solo (SPOSITO, 1989). Sato & Comerford (2005), estudando o efeito do pH na sorção e dessorção do fósforo, observaram que com o aumento do pH de 4,7 para 7,0 houve uma diminuição na sorção do fósforo de até 34%.

Mas o processo contrário, também ocorre, pois com a diminuição do pH (aumento da concentração de íons  $H^+$  em solução), os grupos funcionais presentes na superfície de argilominerais (Si-OH e Al-OH) e óxidos metálicos (Fe-OH e Al-OH) adquirem carga positiva, favorecendo o processo de adsorção do fósforo. Estas reações de protonação e desprotonação de grupos funcionais são exemplificadas conforme as seguintes reações.



Quanto à matéria orgânica, sua adição ao solo na forma de esterco animal, diminui a adsorção e aumenta a disponibilidade de fósforo para as plantas (CERETTA, et al., 2005). Existem trabalhos que evidenciam a redução na adsorção do fósforo em solos, em função da adição de compostos orgânicos (ANDRADE et al., 2003, BERWANGER et al., 2008, RIBEIRO et al., 2011). Este efeito é atribuído ao fato de o solo poder adsorver ácidos orgânicos com grande energia, competindo com os sítios de adsorção de fósforo, aumentando a disponibilidade desse nutriente às plantas. A estrutura e carga desses ácidos controlam a grandeza de sua adsorção. Moléculas com maior número de grupos funcionais, como OH e COOH, são mais efetivas na competição pelos sítios de adsorção que aquelas com menor número (NOVAIS & SMITH, 1999). O ácido cítrico, com um grupo OH e três COOH, foi mais efetivo em reduzir a adsorção de fósforo do solo que os ácidos oxálico e salicílico, com dois grupos COOH e um COOH e três OH, respectivamente (ANDRADE et al., 2003).

### **2.3 Avaliação da disponibilidade de fósforo e programas de controle de qualidade de análise de solo**

#### **2.3.1 Análise do fósforo no solo e princípio de extração dos métodos Mehlich-1 e 3**

O objetivo de uma análise química do solo é estimar a capacidade do solo de fornecer nutrientes às plantas e, assim, adequar a quantidade de fertilizantes que deverá ser aplicada para se obter o melhor rendimento das culturas. Vários métodos podem ser empregados para avaliar os mais variados parâmetros da disponibilidade dos nutrientes às plantas. Entretanto, existem aspectos importantes a se considerar no momento de optar por um ou outro método, como: boa precisão e exatidão, robustez, facilidade de execução, boa sensibilidade, baixo

custo, uso em qualquer material e capacidade de extrair vários elementos, simultaneamente (LEAL et al., 2007; HOLLER, SKOOG & CROUCH, 2009), mas o fator crucial a se considerar na escolha de um método de análise de solo é que esse apresente correlação positiva entre o valor do nutriente extraído pelo método e a quantidade absorvida pela planta (BISSANI et al., 2008).

Em se tratando do fósforo, as plantas absorvem-no da solução do solo, mas os teores na solução são baixos. Assim, quando a planta o absorve, este deve ser repostado pelo fósforo contido na fase sólida (RAIJ, 1987). Desta forma, o fósforo contido na solução do solo é denominado de fator intensidade (I), mas a planta necessita de uma fonte maior de fósforo do que o valor I, e a fonte é a fase sólida do solo, a qual é denominada de fator quantidade (Q) (RHEINHEIMER, GATIBONI, KAMINSKI, 2008). De acordo com Novais & Smith (1999), existe um equilíbrio entre I e Q, de modo que a alteração (perda ou reposição) em um dos fatores implica na alteração do outro e essa interdependência de I e Q caracteriza o fator capacidade (C) ou fator tampão do solo. Os métodos de extração não precisam, necessariamente, representar todo o fator  $Q + I$  do solo, mas devem apresentar boa correlação com a absorção da planta e uma boa calibração dos resultados de “P-disponível” com a produtividade da cultura e doses de fertilizante fosfatado, necessário ao crescimento ótimo ou econômico dessa cultura (NOVAIS & SMITH, 1999).

A avaliação do fósforo presente no solo, considerado disponível para ser absorvido pelas plantas, é realizada com a utilização de soluções extratoras ou por resinas de troca iônicas, as quais buscam a quantificação da capacidade de cada solo em repor o fósforo absorvido da solução do solo (RHEINHEIMER; GATIBONI; KAMINSKI, 2008). A dificuldade em se realizar esta avaliação é que os métodos de extração do fósforo visam a uma ação específica sobre determinadas formas de fósforo no solo e estas formas variam, amplamente, de ocorrência para cada solo. Além disso, os extratores químicos utilizados na extração do fósforo não são, amplamente específicos, extraindo parte de formas de fósforo não disponíveis. As soluções extratoras empregadas na quantificação do fósforo disponível no solo utilizam reagentes químicos e podem ser agrupadas em função de seu modo de atuação em dissolução ácida, troca iônica, complexação e hidrólise de cátions (NOVAIS & SMITH, 1999). Essa grande variedade de extratores reflete a dificuldade de se avaliar a disponibilidade do fósforo no solo às plantas (SILVA & RAIJ, 1999).

Os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina empregam o extrator Mehlich-1 (M1), para avaliar o fósforo considerado, disponível às culturas (CQFS – RS/SC, 2004). Esse extrator foi proposto por Mehlich (1953) e é composto por uma mistura de ácidos fortes em

baixas concentrações ( $\text{HCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ), com pH em torno de 1 a 2, tendo sua ação baseada na dissolução ácida parcial dos coloides inorgânicos pelo íon hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), de onde são extraídos os compostos de baixa energia de ligação, como fósforo ligado ao cálcio (Ca) e, posteriormente, ao fósforo ligado ao alumínio (Al) e ao ferro (Fe) (BRASIL & MURAOKA, 1997). Em função da utilização do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pode, ainda, haver um efeito de troca iônica do fosfato adsorvido pelo íon sulfato, embora seja menos pronunciado (RHEINHEIMER, GATIBONI & KAMINSKI, 2008).

O M1 possui as vantagens de ser de fácil execução, de baixo custo e apresentar extratos límpidos; porém, em função da extração preferencial do fósforo ligado ao cálcio, esse extrator superestima os valores de fósforo em solos calcários ou com aplicação de fosfato natural (RAIJ & DIEST, 1980), além de apresentar baixa capacidade de romper a ligação química do fósforo com os óxidos e argilominerais 1:1 de solos mais intemperizados e com textura argilosa, em função do consumo dos íons  $\text{H}^+$ , subestimando os teores de fósforo (BRAIDA et al., 1996). Dessa forma, esse método foi modificado por Mehlich, em 1978, quando surgiu o Mehlich-2, mas, em virtude da alta concentração de compostos clorados presente nessa solução extratora provocar a corrosão dos equipamentos laboratoriais, em 1984, Mehlich propôs uma solução extratora isenta da presença desses compostos, o extrator Mehlich-3 (M3) (Bortolon, 2005).

O M3 consiste da mistura de vários reagentes ( $\text{NH}_4\text{F}$   $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ +  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ +  $\text{HNO}_3$   $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ +  $\text{EDTA}$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) que permite uma extração multielementar simultânea. Essa mistura, além da dissolução ácida, possui a ação do íon fluoreto ( $\text{F}^-$ ), o qual age na formação de complexos fortes com íons  $\text{Al}^{3+}$ , liberando, desta maneira, o P ligado ao metal e, também, extrai o fósforo ligado ao Ca pela precipitação de fluoreto de cálcio. Devido à substituição parcial de ácidos inorgânicos fortes pelo ácido acético, o M3 mostrou-se efetivo em diminuir a solubilização de fosfatos de cálcio presentes em fosfatos naturais de baixa reatividade, além de que a presença do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) possibilitou a extração de micronutrientes, como Mn, Zn e Cu (NOVAIS & SMITH, 1999; SAWYER & MALLARINO, 1999).

### 2.3.2 Programa de controle de qualidade da ROLAS-RS/SC

Quando são utilizadas medidas físicas para definir um objeto, esbarramos sempre em limitações de instrumentos ou mesmo de ordem prática. Isto acontece porque os aparelhos e métodos são imperfeitos para avaliar os verdadeiros valores que queremos medir. Assim, a

quantificação de um dado elemento em uma matriz complexa como o solo está sujeita a interferentes que levam a erros, sendo que os programas de controle de qualidade contribuem para uniformização dos resultados e minimização desses efeitos.

No Brasil, existem programas dessa natureza, sendo que esses são regionais, devido aos procedimentos analíticos empregados serem específicos de uma determinada região. Nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina foi criada, em 1968, a primeira rede de laboratórios de solo do país, a Rede Oficial de Laboratórios de Análises de Solo e de Tecido Vegetal (ROLAS-RS/SC), que possui, entre outras, a responsabilidade de padronizar os procedimentos de análises de solo, buscando assegurar a precisão das análises dos seus laboratórios através de um programa de Controle de Qualidade (GRIEBELER, 2012). O programa de controle de qualidade foi implantado em 1972, com análises esporádicas de algumas amostras padrão e, a partir de 1986, este programa passou a ser conduzido pela Embrapa Trigo, tornando-se sistemático, desde então (EMBRAPA, 2012). Entre 1987 até 1999, o programa foi executado mediante o uso de um software, com envio mensal de relatórios e, desde 2000, foi desenvolvido um sistema para a Internet.

Os laboratórios filiados à ROLAS-RS/SC possuem um conjunto de métodos (TEDESCO et al., 1995; CQFS-RS/SC, 2004) e estes são monitorados pela análise mensal de quatro amostras de solo de concentração desconhecida, com que a exatidão do laboratório é avaliada pela dispersão em desvios padrão dos seus resultados em relação à mediana da população  $n$  (GRIEBELER, 2012). Para o conjunto de resultados de todos os laboratórios são calculados a média, a mediana, o desvio padrão da mediana e o coeficiente de variação para a determinação de cada amostra. O intervalo de confiança é calculado em função do desvio padrão da mediana e os critérios usados para atribuir asteriscos aos resultados analíticos ocorrem da seguinte forma (EMBRAPA, 2012):

\* | valor - mediano | > do que 1.0 a <= 1.5 vezes o Desvio Padrão da Mediana

\*\* | valor - mediano | > do que 1.5 a <= 2.0 vezes o Desvio Padrão da Mediana

\*\*\* | valor - mediano | > do que 2.0 vezes o Desvio Padrão da Mediana

Com base na distribuição de asteriscos é estabelecida exatidão média anual e são atribuídos conceitos A, B, C ou D. Desde 1994, aos laboratórios com conceitos A e B é deferido o Selo de Qualidade e aqueles com conceitos C e D permanecem filiados à ROLAS, porém não recebem selo (GRIEBELER, 2012) e sua permanência na rede está condicionada a atingir exatidão A ou B, nos próximos três anos.

Numa avaliação histórica da exatidão média dos últimos dez anos do Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC (Tabela 1), a determinação do P apresenta os maiores



coeficientes de variabilidade, em função da variabilidade dos resultados analíticos obtidos pelos laboratórios da rede.

Tabela 1 – Coeficientes de variação da exatidão média para o fósforo do Programa de controle de qualidade da ROLAS-RS/SC, no período de 2003 a 2012.

Ano									
2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
-----Coeficiente de variação, %-----									
23,8	23,4	25,0	22,0	24,1	25,6	20,9	36,3	24,4	25,8

Fonte: Embrapa (2012)

Embora, à ROLAS-RS/SC possua um protocolo de procedimentos de análises a ser seguido para todas as análises realizadas em um laboratório de análises de solo, muitas vezes são realizadas adaptações a esse protocolo de acordo com a comodidade ou necessidade de cada laboratório. Porém, essas modificações em equipamentos, etapas do método, em associação com aspectos de ordem estrutural, como, por exemplo, falta de ambiente climatizado, podem afetar a qualidade dos resultados analíticos, os quais refletem nos resultados do programa de Controle de Qualidade. Isso pode se constituir num problema sério, pois resultados discrepantes, a ponto de comprometer a interpretação dos resultados, podem resultar em prejuízos ao interessado no resultado da análise.

Ressalta-se, ainda, que, no controle diário de qualidade das análises, os laboratórios podem utilizar as amostras do Programa de Controle de Qualidade para calibração da amostra de solo padrão interna do laboratório, ajustando os procedimentos analíticos com base no resultado da mediana, já que à ROLAS-RS/SC assume que o valor da mediana se refere ao valor verdadeiro para cada determinação nas amostras (EMBRAPA, 2012). Entretanto, nesse valor estão embutidos todos os erros inerentes aos eventuais diferentes procedimentos de execução do protocolo por parte dos laboratórios, provocando possíveis desvios do que seria o real valor verdadeiro da amostra. Assim, é necessário identificar nas etapas de execução do método possíveis fontes de variabilidade e avaliar a magnitude desta sobre os resultados analíticos, além de se estabelecerem limites para modificações no protocolo de análise, sem comprometer a confiabilidade dos resultados.

## 2.4 Fontes de variabilidade na determinação do fósforo

Quando nos propomos à realização de alguma medição através de uma análise laboratorial estamos sujeitos a cometer erros que vão afetar os resultados analíticos. Logo, todos os valores numéricos resultantes de uma medida experimental terão uma incerteza associada a ela, sendo esta denominada de erro experimental (BACCAN et al., 2001).

Os métodos Mehlich-1 e 3 baseiam-se em uma reação química para extração do fósforo presente no solo e a taxa desta reação pode ser influenciada por vários fatores (VOLLHARDT & SCHORE, 2004). Em geral, um fator que aumenta o número de colisões entre partículas irá aumentar a taxa de reação e um fator que diminui o número de colisões fará o processo inverso. Na extração do fósforo pelos extratores Mehlich-1 e 3, podemos destacar alguns fatores que podem estar contribuindo para a variabilidade nos resultados analíticos encontrados pelos laboratórios, como: granulometria da amostra, temperatura, velocidade de agitação e tempo de decantação, tempo de quantificação e formato de vidrarias.

### 2.4.1 Efeitos do tamanho das partículas de solo

O procedimento de moagem das amostras faz-se necessário para tomada de alíquotas por volume (cachimbagem) na análise de solo e aumentar a homogeneidade das amostras (RAIJ, 1987). Entretanto, no momento em que se realiza esta operação nos laboratórios, atua-se sobre a área superficial específica (ASE) das partículas do solo. À medida que o volume de um corpo se subdivide, a área exposta aumenta (Resende et al., 2007). Apesar de a ASE ser uma característica física, acaba por afetar processos químicos, pois, quanto maior a ASE, maior será a reatividade das partículas, ou seja, maior será sua interação com os agentes químicos, no caso, a solução extratora dos métodos Mehlich-1 e 3.

Assim, espera-se que a moagem favoreça o contato da solução extratora com formas de fósforo presentes na fase sólida (fator quantidade) do interior dos agregados, aumentando os valores extraídos. Resultados positivos, com relação à granulometria, foram encontrados por Makarov et al. (2004) e Wang et al. (2006), com aumento do valor extraído de fósforo à medida em que o tamanho das partículas diminuiu. Isto se deve, provavelmente, à moagem expor formas de fósforo ligado à fase sólida que não estavam disponíveis devido ao aumento da área superficial específica. Porém, este fato nem sempre ocorre, já que Rolim et al. (2008) verificaram que, em solos mais arenosos, a moagem gerou aumento dos valores de fósforo, extraído pelo Mehlich-1, mas em solos mais argilosos o efeito da moagem não foi

significante. Isto foi atribuído ao desgaste do extrator pelo solo para compensar o aumento da capacidade de solubilização de novas formas expostas de fósforo.

#### 2.4.2 Tamanho do frasco e quantidade da relação solo:solução

A velocidade de colisão das moléculas, também vem a sofrer influência de outra etapa de execução do método, que é o tamanho variável do frasco e a quantidade da relação solo:solução. Os fabricantes produzem frascos com formatos diferentes, embora com mesmo volume, o que pode vir a afetar a ação do extrator, pois, à medida que se aumenta a quantidade da relação solo:solução, o volume vazio do frasco acaba por diminuir e, conseqüentemente, a velocidade de colisões diminuirá. Grava (1980 apud ELIASON, 1998, p.11) diz que estudos têm apontado que erlenmeyers são adequados para assegurar uma mistura adequada da solução extratora com o solo e, o tamanho do frasco usado em um teste específico é determinado pelo volume da solução de extração necessária. Assim, a diretriz geral para seguir é que o frasco deve ter cerca de um quarto de seu volume completo para melhor agitação (ELIASON, 1998).

#### 2.4.3 Velocidade e tempo de agitação da mistura solo:solução

O método descrito por Tedesco et al. (1995) utiliza o processo de agitação mecânica por um tempo de 5 minutos a 120 opm. Este procedimento de agitação faz com que as moléculas adquiram energia por colisão umas com as outras e com as paredes do recipiente no qual estão sendo agitadas, afetando o equilíbrio químico da reação. Logo, o processo de agitação pode vir a interferir na quantidade extraída, visto que os equipamentos utilizados no processo de agitação pelos laboratórios não são uniformes. Mellis & Rodella (2009), estudando o efeito do tempo de agitação na adsorção de metais, concluíram que, de maneira geral, a agitação por um período de 24 horas proporcionou maior adsorção dos metais. Os resultados encontrados por Barrow & Shaw (1976) mostraram que o aumento no tempo de agitação mecânica aumentou a adsorção de fosfato pelo solo. Já, em estudo de Agboola e Omueti (1980), o fósforo extraído pelo extrator Bray-1 atingiu um equilíbrio ao fim de 5 minutos de agitação, diminuiu aos 10 minutos e aumentou, novamente, aos 20 minutos. Entretanto, estudo realizado por Stone (1971) mostrou que a quantidade de fósforo extraído por bicarbonato de sódio, a uma temperatura constante, não sofreu alteração nas velocidades

de agitação de 150, 160 e 170 oscilações por minuto, mas a 140 oscilações por minuto as quantidades extraídas foram de 5 a 12% inferiores. Isso evidencia a importância do controle da velocidade e intensidade da agitação mecânica sobre as reações de extração de fósforo e que alterações no procedimento podem afetar a capacidade de extração dos métodos M1 e M3.

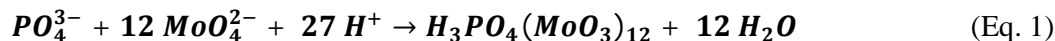
#### 2.4.4 Tempo de repouso da amostra em contato com a solução extratora

Tanto o método M1 quanto o M3, propostos por Mehlich em 1953 e 1984, respectivamente, apresentavam a etapa de filtração dos extratos, imediatamente após a agitação em papel filtro Whatman nº 42 ou similar (SIMS, 2000). Assim, os métodos originais não preconizavam o efeito do período de decantação, tampouco o efeito do maior ou menor tempo deste. Porém, visando à redução do custo da análise, essa etapa foi substituída por decantação de 16 h, período que se adequava ao expediente do laboratório (TEDESCO et al., 1995). No protocolo descrito não há referência sobre o efeito de um maior ou menor intervalo de tempo de contato da solução extratora com o solo nos teores de fósforo extraído. Assim, os laboratórios não possuem dados do efeito causado nos teores de fósforo extraído, caso esse tempo de repouso fosse alterado para um tempo menor ou maior. Entretanto, o tempo de repouso entre o fósforo na solução e o solo é fator preponderante no processo de adsorção de fósforo (BARROW, 1999; MACHADO et al., 2011) e, embora as soluções extratoras M1 e M3 possuam na sua composição ânions para evitar a readsorção do fosfato extraído, com o decorrer do tempo, em função da alta afinidade dos sítios de adsorção do solo pelo fósforo, poderá ocorrer a adsorção do fósforo extraído e, conseqüentemente, pode haver uma subestimativa nos valores de fósforo, ou em alguns solos o processo extrativo por continuar por mais tempo, pode aumentar a quantidade extraída.

#### 2.4.5 Tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdídico pelo ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico e a determinação colorimétrica

A quantificação colorimétrica do fósforo em qualquer dos extratos tem sua base na reação entre os íons ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) com o molibdato em meio fortemente ácido, formando o heteropoliácido 12-molibdofosfórico (Equação 1) o qual, na presença de agente redutor, é

reduzido à azul de molibdênio (Equação 2), cuja intensidade de cor é proporcional à concentração de íons fosfato presentes na amostra (ESTELA & CERDÀ, 2005),



Assim, a técnica fundamenta-se na capacidade que certas espécies orgânicas e inorgânicas possuem de absorver radiação ultravioleta/visível (UV/VIS), em determinado comprimento de onda (HOLLER, SKOOG & CROUCH, 2009) e, através da intensidade da radiação incidente ( $I_i$ ) com a intensidade emergente ( $I_e$ ), pode-se quantificar determinada espécie presente em uma amostra. A lei que sustenta esta técnica é a de Lambert-Beer, a qual diz que a relação  $\log I_e/I_i$ , denominada absorvância (A), é linear à concentração desde que a absorvidade e o comprimento da célula de leitura sejam fixos para uma dada medida (LEAL, HENRIQUES & LUNA, 2007). Em estudo, desenvolvido por Lazarus & Chou (1971), a reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico foi completa, essencialmente, em menos de 1 minuto, e aumentou, aproximadamente, 5% durante os próximos 9 minutos. Nesse sentido, é fundamental estabelecer o tempo limite para iniciar e finalizar a leitura do fósforo para evitar variações nos resultados.

#### 2.4.6 Temperatura

A temperatura é uma medida de energia cinética de um sistema, de modo que sua elevação implica em maior energia cinética média das moléculas e mais colisões por unidade de tempo. A regra geral para a maioria das reações químicas é que a taxa com que a reação se processa irá, praticamente, dobrar a cada 10 °C de aumento da temperatura. A equação de Arrhenius (Eq.1) pode ser usada para relacionar a taxa (k) de uma determinada reação com a temperatura (BARROW, 1999).

$$K = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde:

k = constante da velocidade da reação;

A = valor pré-exponencial ou fator frequência;

Ea = energia de ativação

R = constante geral dos gases;

T = temperatura absoluta (K)

Essa equação pode ser explicada em termos cinéticos, onde **Ea** representa a barreira de energia para uma reação química ocorrer, e  $e^{(-\frac{Ea}{RT})}$  representa a proporção de moléculas que possuem energia maior que **Ea** e, portanto, capazes de transpor a barreira de energia. Assim, à medida que a temperatura aumenta,  $e^{(-\frac{Ea}{RT})}$  também aumenta (VOLLHARDT & SCHORE, 2004), logo, a proporção de moléculas com energia para transpor a barreira energética, também aumentará.

Haverá, quase sempre, certo número de moléculas com energia a qualquer temperatura, devido ao fato de a temperatura ser uma medida da energia média do sistema. Desta forma, moléculas individuais podem ter, mais ou menos, energia que a média. Aumentando a temperatura, a proporção de moléculas, com mais energia do que a energia de ativação, cresce, proporcionalmente e, conseqüentemente, a velocidade da reação cresce (VOLLHARDT & SCHORE, 2004).

Os fenômenos de adsorção e dessorção, também são afetados pela temperatura. Mustafa, Kookana & Singh (2006) observaram que a dessorção do cádmio em goethita diminuiu de 71% para 31%, com o aumento da temperatura de 20 °C para 70 °C. Tal efeito foi atribuído à difusão do Cd<sup>2+</sup> para o interior da estrutura da goethita. Resultados positivos para o efeito da temperatura também foram encontrados para fósforo (HUANG et al., 2011), em que o aumento de temperatura significou diminuição de dessorção e aumento na adsorção.

Em laboratórios de análise de solos, a temperatura é um fator, frequentemente negligenciado. Existem várias determinações em que isso pode ter um impacto relevante. Como exemplo, têm-se as medições de pH. Se os padrões de referência de pH não estão na mesma temperatura que as amostras, ou se a temperatura de medição não é compensada, o erro pode ser de 0,05 unidades de pH para cada 4 °C mudança de temperatura. Stone (1971) relata que a temperatura da extração foi um fator importante na extração de fósforo pelo bicarbonato de sódio, sendo que o fósforo extraível aumentou com a temperatura no intervalo de 14 a 33 °C.

Considerando todas essas fontes de variação abordadas, anteriormente, justificam-se estudos no sentido de se avaliar a magnitude da variação provocada por cada fator, como

forma de se estabelecerem critérios para a padronização de procedimentos nos laboratórios de análise de solos, bem como aumentar a confiabilidade dos resultados analíticos, expressos por resultados mais homogêneos dentro do sistema de controle de qualidade, firmando a hipótese e os objetivos que seguem.

## **Hipótese**

- a) A extração do fósforo pelos métodos Mehlich-1 e 3 dá-se através de reações químicas. Desta forma, variações de temperatura, bem como alterações no procedimento padrão podem afetar a cinética desta, ocasionando aumento ou diminuição nos resultados analíticos obtidos pelos laboratórios.

## **Objetivo Geral**

Identificar fontes de variabilidade analítica que afetam a precisão e exatidão do fósforo extraído pelos métodos Mehlich-1 e 3, pela simulação de variações nos procedimentos.

## **Objetivos Específicos**

- Avaliar o efeito da temperatura ambiente sobre o procedimento de análise do fósforo;
- Verificar a influência da moagem da amostra, velocidade de agitação, tipo de frasco e volume de vazios, tempo de extração, agente redutor e tempo de reação nos resultados analíticos de fósforo;
- Estabelecer, até que ponto, alterações podem ser realizadas em relação ao procedimento padrão sem comprometer os resultados analíticos.



### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

O estudo foi conduzido no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade Federal de Santa Maria/UFSM e no Laboratório de Análises de Solos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI – Câmpus de Frederico Westphalen, com 11 amostras de solo coletadas na camada superficial (0 – 20 cm), nas regiões geomorfológicas do Planalto e da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, as quais apresentam ampla variação dos atributos físicos, químicos e mineralógicos (Tabela 2). Foram selecionadas amostras que contemplassem as quatro classes texturais, em função da capacidade de extração de fósforo da solução Mehlich-1 ser afetada pelo teor de argila da amostra (CQFS-RS/SC, 2004), e com diferentes níveis de disponibilidade de fósforo.

As amostras de solos foram secas em estufa com circulação forçada de ar, durante 48 h, à temperatura de 40-45 °C. Após, a moagem das amostras foi feita em moinho de martelos e as mesmas passadas em peneira de malha 2,0 mm, com posterior armazenamento em sacos plásticos.

#### **3.1 Caracterização física e química das amostras**

A determinação da textura foi realizada pela medição da densidade do solo disperso, em solução de NaOH 0,167 mol L<sup>-1</sup>, utilizando-se o densímetro de Bouyoucos. A caracterização química foi efetuada por determinações de pH/H<sub>2</sub>O, índice SMP e dos teores disponíveis de potássio (K) e fósforo (Mehlich-1), teores de matéria orgânica (M.O.), teores trocáveis de Al, Ca e Mg (KCl 1 mol L<sup>-1</sup>), teores disponíveis de Cu e Zn (HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>), óxidos de Fe amorfo (oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup>) conforme métodos descritos em Tedesco et al. (1995). Também, foram determinados os teores de fósforo com extrator Mehlich-3, conforme descrito por Schlindwein (2003), e os teores de óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos foram extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato, conforme metodologia de Mehra & Jackson (1960).

Tabela 2 – Caracterização física e química das amostras de solo utilizadas no estudo.

Solos <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	All	CBGm	PSMI
Textura <sup>(2)</sup> /Nível <sup>(3)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Atributo											
Areia (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	213	244	96	75	191	110	120	316	445	303	461
Silte (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	102	171	120	140	384	305	315	339	250	332	274
Argila (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	685	585	785	785	425	585	565	345	305	365	265
Argila rotina (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	650	700	920	810	440	530	560	300	330	320	260
pH – H <sub>2</sub> O <sup>(4)</sup>	4,7	5,5	4,8	4,6	5,0	5,3	5,4	4,8	5,1	5,7	4,8
Índice SMP <sup>(4)</sup>	5,2	6,0	5,4	5,3	5,3	5,9	5,7	5,3	5,6	6,5	5,0
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	9,1	8,3	2,2	2,6	9,8	2,5	1,7	20,4	9,3	11,1	8,8
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(5)</sup>	10,2	9,5	2,2	3,1	13,3	2,5	1,8	24,1	12,7	17,8	12,4
K (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	77	159	14	67	342	321	59	141	203	176	117
M. O. % (m m <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	3,3	3,0	2,1	5,0	4,5	5,6	3,7	3,2	3,2	3,9	2,9
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	4,2	0,2	3,8	2,8	1,8	0,2	0,3	4,1	0,8	0,1	7,2
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	0,6	2,5	0,1	2,3	4,6	6,6	4,6	2,1	2,9	5,6	0,1
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	0,3	1,6	0,2	0,6	2,9	1,4	0,5	0,7	0,7	0,9	0,1
Mn <sup>2+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	64	23	94	226	69	132	103	50	114	5	22
Cu <sup>2+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	7,7	9,4	18,5	6,2	1,6	17,7	27	1,6	42,6	0,9	1,2
Zn <sup>2+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	1,9	2,6	3,4	4,6	3,2	11,2	12,2	2,0	7,2	9,8	1,1
Fe <sub>o</sub> (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	76,0	46,0	68,0	38,0	86,0	70,0	60,0	86,0	38,0	70,0	84,0
Fe <sub>d</sub> (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(6)</sup>	19,73	26,47	40,5	33,41	4,36	33,92	35,94	1,71	9,98	14,35	3,41

<sup>(1)</sup> Classe de solo, local de coleta e uso do solo: Latossolo Condor mato (LCm); Latossolo Condor lavoura (LCI); Latossolo Frederico Westphalen campo (LFWc); Latossolo Boa Vista das Missões mato (LBVm); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Neossolo Frederico Westphalen mato (NFWm); Neossolo Frederico Westphalen campo (NFWc); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Argissolo Itaara lavoura (All); Cambissolo Bento Gonçalves mato (CBGm); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI) e Neossolo Itapiranga-SC mato (NIm). <sup>(2)</sup> Classificação dos solos quanto às classes texturais 1, 2, 3 e 4 correspondentes a  $\geq 60$ ,  $\geq 40 < 60$ ,  $\geq 20 < 40$  e  $< 20\%$  de argila, respectivamente. <sup>(3)</sup> Letras correspondem aos níveis de suficiência de P muito alto (MA), alto (A), médio (M), baixo (B) e muito baixo (MB) de acordo com a CQFS (2004); <sup>(4)</sup> Conforme Tedesco et al. (1995); <sup>(5)</sup> Conforme Schlindwein (2003); <sup>(6)</sup> Conforme Mehra & Jackson (1964).

### 3.2 Métodos avaliados

Os métodos avaliados foram o Mehlich-1, proposto por Mehlich (1953), adaptado por Tedesco et al. (1995), sendo, atualmente, utilizado para avaliação do fósforo disponível para as plantas pela ROLAS, e o método Mehlich – 3 proposto por Mehlich (1984), com adaptações descritas por Schlindwein (2003), sendo substituído o frasco tipo “snap-cap” por erlenmeyer de 50 mL iguais aos utilizados na execução do Mehlich-1. A descrição dos métodos está detalhada em Anexo A e B.

### 3.3 Procedimentos experimentais

Os procedimentos experimentais foram distribuídos para avaliar possíveis fontes de variabilidade nos resultados de fósforo extraído pelos métodos avaliados e foram realizados os seguintes procedimentos, caracterizados cada um como um experimento independente:

#### 3.3.1 Tamanho das partículas de solo

A partir das amostras moídas em moinho de martelos, com potência de  $\frac{1}{4}$  CV e velocidade de 1700 rpm, e passadas em peneira com malha de 2,0 mm, conforme procedimento descrito em Tedesco et al.(1995), foram retiradas subamostras, as quais foram moídas em almofariz até passarem, totalmente, em peneiras ABNT com malha 0,300; 0,600; 0,850; 1,700 mm de abertura. Toda a subamostra retirada foi forçada a passar na respectiva malha, a fim de eliminar a segregação (descarte) de partículas de maior tamanho como areia e agregados, os quais fazem parte da amostra original e, não são, totalmente moídos. Desta forma, eliminou-se uma possível alteração dos resultados analíticos em função da alteração na composição das frações areia, argila e silte, característica de cada solo.

#### 3.3.2 Tipo de frasco

Na avaliação do efeito do tipo de frasco sobre os teores de fósforo extraído pelos métodos M1 e M3, foram utilizados dois modelos de frascos com capacidade de volume para 50 mL. Um foi o frasco erlenmeyer de boca estreita, recomendado por Tedesco et al. (1995) e o outro foi o frasco tipo snap-cap. O frasco tipo snap-cap foi agitado em mesa agitadora pendular na posição horizontal, enquanto que o frasco tipo erlenmeyer foi agitado na posição vertical. As dimensões dos dois modelos de frasco são apresentados na figura 3.

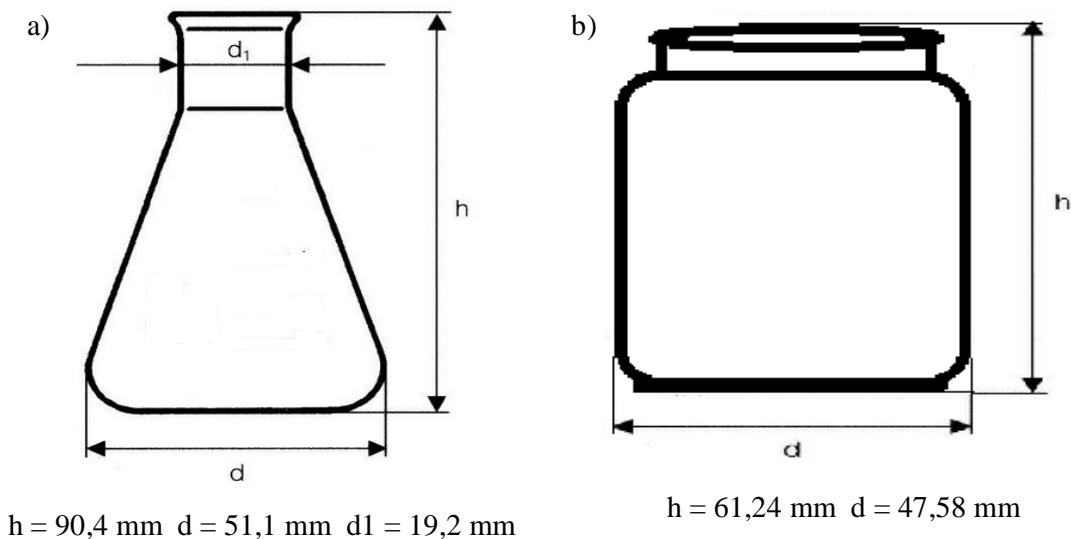


Figura 3 – Dimensões dos frascos utilizados no estudo: a) erlenmeyer de 50 mL e b) “snap-cap” 50 mL.

### 3.3.3 Volume de vazio do frasco

A verificação do efeito do volume vazio do frasco foi realizada, promovendo alteração da relação volume de solo: solução dentro do frasco (o original é 3:30) para os seguintes casos: 1:10; 1,5: 15 2,5: 25 e 4:40  $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$  em frasco erlenmeyer de boca estreita, com volume de 50 mL (Figura 3a), representando um volume vazio no frasco de 39; 33,5; 22,5; 17 e 6 mL, respectivamente.

### 3.3.4 Velocidade de agitação

O efeito da velocidade de agitação da mistura solo:solução foi verificado, promovendo alteração da velocidade padrão (120 opm), para os seguintes casos: 80; 100; 140 e 160 opm. Foi utilizada para agitar a mistura uma mesa agitadora horizontal pendular de bancada com plataforma de movimento longitudinal com amplitude de 50 mm e dimensões de 700 x 540 x 370 mm (L x P x A).

### 3.3.5 Tempo de repouso

Para avaliar o efeito do tempo de repouso, alíquotas de 3,0 cm<sup>3</sup> de amostras de solos foram misturadas com 30 cm<sup>3</sup> de soluções extratoras M1 e M3 em frascos erlenmeyer de 50 mL. A suspensão foi agitada em mesa agitadora horizontal pendular a 120 opm, durante 5 minutos. Após, foram deixadas em repouso nos tempos de 8; 12; 16; 20 e 24 horas. Depois de decorrido o tempo estabelecido no estudo, de cada suspensão foi retirada uma alíquota de 3 cm<sup>3</sup> do sobrenadante, onde os teores de fósforo foram determinados conforme procedimento descrito por Tedesco et al. (1995).

### 3.3.6 Tempo da reação de redução do complexo fósfolibídico pelo ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico e a determinação colorimétrica

A influência do tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo agente redutor ANS e a quantificação dos teores de fósforo foi testada após adição de todas as soluções, em intervalos de tempo de 15, 30, 45, 60, e 120 minutos. Os teores de fósforo foram determinados por Espectrofotometria de absorção molecular UV/Vis em comprimento de ondas de 660 nm.

### 3.3.7 Temperatura

Para realização do estudo do efeito da variação da temperatura sobre as quantidades de fósforo extraído pelos métodos M1 e M3, todas as etapas do procedimento analítico descritas por Tedesco et al. (1995), foram realizadas em ambiente com temperatura controlada. Para tal, as variações de temperatura aplicadas foram: 15, 20, 25, 30 e 35 ± 1 °C.

## 3.4 Análise estatística dos resultados

Os tratamentos foram aplicados em um delineamento, inteiramente casualizado (DIC), dispostos num esquema fatorial 2 x 5 x 11: métodos x variável x solos, com quatro repetições. Os resultados foram submetidos à análise de variância e, quando os efeitos foram significativos, foram ajustadas equações de regressão para os dados quantitativos. Para a escolha das equações, foram testados os modelos linear, quadrático e cúbico, pelo teste F,

escolhendo-se aquele com significância maior que 95% ( $\alpha < 0,05$ ) e, no caso dos três serem significativos, optou-se pelo modelo de maior grau. Já para os dados qualitativos, quando da significância dos efeitos apontada pela análise da variância, esses foram submetidos ao teste de Tukey, tomando, por base, os níveis de significância maiores que 95% ( $\alpha < 0,05$ ).

O experimento do tipo de frascos foi disposto em um delineamento, inteiramente casualizado (DIC), num esquema fatorial 2 x 2 x 11: métodos x frasco x solos, com quatro repetições. Foi realizada a análise de variância para fonte de variação, no qual aos fatores qualitativos (método e solos), foi aplicado o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Não foi feito teste de médias para a variável frasco em função de terem sido utilizados apenas dois modelos de frascos: o erlenmeyer e o “snap-cap” de 50 mL, sendo as diferenças significativas aquelas indicadas pelo teste F da variância ( $\alpha < 0,05$ ).

Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo programa computacional Sistema para Análise de Variância - SISVAR (FERREIRA, 2008).

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos neste estudo são discutidos em sete subitens, considerando cada fator de variabilidade um experimento separado. A seguir, são apresentados os efeitos da moagem, tipo de frasco, volume de vazão do frasco, velocidade de agitação, tempo de repouso, tempo de reação do complexo fosfomolibdídico com agente redutor e temperatura do laboratório sobre os resultados do fósforo extraído pelas soluções extratoras Mehlich-1 e Mehlich-3.

Todos os experimentos apresentaram interação tripla (método x variável x solos) entre os fatores ao nível de significância ( $p < 0,05$ ). Porém, o fator solo foi desconsiderado em função de pertencerem a classes de solos distintas e terem sido coletados em locais em diferentes condições de uso, o que, naturalmente, condiciona o teor de fósforo variado nas amostras, sendo, portanto, independente dos métodos de extração e da fonte de variabilidade.

### **4.1 Efeito do tamanho das partículas de solo sobre a quantidade de fósforo extraído pelos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3**

A comparação do efeito do tamanho das partículas de solo sobre a quantidade de fósforo extraído pelos extratores M1 e M3, estão apresentadas na tabela 3. Nos solos LFWc 1/B; LBVm 1/B; NFWc 2/MB e NFWm 2/MB, da classe 1 (teor de argila  $> 600 \text{ g dm}^{-3}$ ) e classe 2 (teores de argila entre 410 e  $600 \text{ g dm}^{-3}$ ), com teores de fósforo baixo e muito baixo, as soluções extratoras M1 e M3 não diferiram as quantidades de fósforo extraído, independente do tamanho das partículas, exceto para o solo LBVm 1/B, quando as partículas tinham tamanho  $< 1,70 \text{ mm}$  (Tabela 3). Nos solos LCm 1/A e LCl 1/A, da classe 1 (teor de argila  $> 600 \text{ g dm}^{-3}$ ) e com teor de fósforo alto, na moagem padrão com partículas de solo  $< 2,00 \text{ mm}$  as soluções extratoras M1 e M3 não apresentaram diferença nas quantidades de fósforo extraído. Entretanto, quando diminuiu o tamanho das partículas das amostras, a solução de M3 passou a extrair mais fósforo que a de M1, o que se deve, provavelmente, à exposição de formas de fósforo que não deveriam estar sendo acessadas pelo extrator M1, em função da diminuição do tamanho das partículas de solo pela ação da moagem.

Tabela 3 – Efeito do tamanho das partículas de solo nas quantidades de fósforo extraído pelas soluções extratoras de Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.

Solo	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AII	CBGm	PSMI
Textura/nível	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Moagem (Ø mm)	-----Média P (mg dm <sup>-3</sup> )-----										
	Mehlich-1										
<0,300	9,1B	8,1B	2,6	3,3	11,1	3,0	2,4	20,0 B	8,4B	9,4B	9,1
<0,600	7,0B	6,6B	1,6	2,7	9,4B	2,2	1,8	17,9 B	8,1B	9,1B	8,5B
<0,850	8,4B	8,4	2,5	3,0	10,1B	3,0	2,9	21,6 B	10,0B	9,6B	8,7B
<1,700	7,5B	7,2B	2,3	2,8B	11,0B	3,3	2,4	21,3 B	9,1B	9,9B	8,7B
<b>&lt;2,000</b>	<b>9,1</b>	<b>8,3</b>	<b>2,2</b>	<b>2,6</b>	<b>9,8B</b>	<b>2,5</b>	<b>1,7</b>	<b>20,4 B</b>	<b>9,3B</b>	<b>11,1B</b>	<b>8,8B</b>
	Mehlich-3										
<0,300	12,1A	10,5A	3,0	4,6	11,7 A	3,0	2,6	33,6 A	13,0 A	16,5 A	9,5 A
<0,600	9,9A	9,5A	2,2	3,5	16,7 A	2,0	1,7	35,6 A	12,5 A	14,6 A	13,4 A
<0,850	11,6A	9,8	2,5	4,3	19,4 A	3,4	2,6	36,1 A	13,9 A	18,8 A	15,1 A
<1,700	11,7A	11,0A	3,3	4,7A	19,5 A	3,7	2,9	43,1 A	14,8 A	18,9 A	15,6 A
<b>&lt;2,000</b>	<b>10,2</b>	<b>9,5</b>	<b>2,2</b>	<b>3,1</b>	<b>13,3A</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>	<b>24,1 A</b>	<b>12,7 A</b>	<b>17,5 A</b>	<b>12,4 A</b>

<sup>(1)</sup> Classe de solo, local de coleta e uso do solo: Latossolo Condor mato (LCm); Latossolo Condor lavoura (LCI); Latossolo Frederico Westphalen campo (LFWc); Latossolo Boa Vista das Missões mato (LBVm); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Neossolo Frederico Westphalen mato (NFWm); Neossolo Frederico Westphalen campo (NFWc); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Argissolo Itaara lavoura (AII); Cambissolo Bento Gonçalves mato (CBGm) e Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); <sup>(2)</sup> Classificação dos solos quanto às classes texturais 1, 2, 3 e 4 correspondentes a  $\geq 60$ ,  $\geq 40 < 60$ ,  $\geq 20 < 40$  e  $< 20\%$  de argila, respectivamente, e as letras correspondem aos níveis de suficiência de P muito alto (MA), alto (A), médio (M), baixo (B) e muito baixo (MB) de acordo com a CQFS (2004); Médias seguidas de letras maiúsculas diferentes na coluna entre o mesmo diâmetro de moagem comparam extratores, entre si, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Para os demais solos PSMI 2/A, PSMI 3/A, AII 3/M, CBGm 3/M e PSMI 3/M, da classe 2 (teor de argila entre 410 e 600 g dm<sup>-3</sup>) e classe 3 (teor de argila entre 210 e 400 g dm<sup>-3</sup>) e teores de fósforo médio e alto, as quantidades de fósforo extraído pela solução extratora de M3 foram maiores do que a de M1, independentemente do tamanho das partículas (Tabela 3). A capacidade de extração da solução de M1 é afetada pelo teor de argila (Tedesco et al., 1995; Braida et al., 1996), tanto que, para os Estados do RS e de SC, os teores de fósforo no solo são interpretados com base no teor de argila (CQFS- RS/SC, 2004). Entretanto, em trabalhos realizados com o M3 não são mencionados efeitos do teor de argila sobre a capacidade de extração do mesmo (GATTIBONI, 2003; SCHLINDWEIN, 2003; BRASIL & MURAOKA, 1997; STEINER et al., 2012). Porém, resultados encontrados por Bortolon & Gianello (2008), comparando os teores de fósforo extraído pelas soluções de M1 e M3, apontaram que em solos com teores de argila entre 410 e 600 g dm<sup>-3</sup> e  $> 600$  g dm<sup>-3</sup> e teores de fósforo menores que 20 e 10 mg dm<sup>-3</sup>, respectivamente, a solução M3 extraiu menos fósforo que nas demais classes de argila. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que as quantidades de fósforo extraído pelo M3, além do efeito do tamanho das partículas da amostra de solo, também são afetadas pelo teor de argila e pelos valores de fósforo das amostras.



Avaliando o efeito do tamanho das partículas de solo e possíveis alterações nas faixas de interpretação agronômicas dos resultados de fósforo, com o uso do extrator M1, houve alteração na faixa de interpretação somente no solo NFWc 1/B (Apêndice A). Mas, de forma geral, o tamanho das partículas de solo não afetam as quantidades de fósforo extraído a ponto de ocorrer mudanças nas faixas de interpretação agronômicas para o M1. Já, no caso da ROLAS adotar o M3 como método oficial para extração do fósforo, os resultados mostram que deve haver maior cuidado quanto ao tamanho das partículas de solo, pois as quantidades de fósforo extraído foram afetadas, o que poderia levar a diferentes faixas de interpretação.

As regressões significativas entre as quantidades de fósforo extraído pelos extratores M1 e M3, em função do tamanho das partículas de solo, estão apresentadas na figura 4. Nos extratos do M1 houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) em 9% das amostras para as quantidades de fósforo extraído em função do tamanho das partículas de solo, enquanto que, para a solução de M3, o efeito foi de 45% (Figura 4). Houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) para o fósforo extraído pelo extrator M1 somente no solo PSMI 3/A, entretanto, o modelo apresentou baixo coeficiente de determinação ( $R^2 = 17,9\%$ ), o que pode ter sido ao acaso já que não houve uma tendência lógica. Os resultados encontrados mostram que a capacidade extrativa do M1 não foi afetada, de forma significativa, pelo tamanho das partículas de solo. O mesmo foi observado por Rolim et al. (2008) que, estudando efeito da moagem do solo no teor de fósforo disponível extraído não observou efeito significativo no fósforo extraído pelo M1, em partículas de solo  $< 0,25$  mm. É provável que o acesso a outras formas expostas de fósforo com a moagem seja compensado pelo aumento do desgaste do extrator M1, devido ao consumo dos íons hidrogênio ( $H^+$ ) e sulfato ( $SO_4^{-2}$ ) pelas bordas dos grupos funcionais expostos pela ação da moagem e não ocupados pelo fósforo nos coloides inorgânicos e também pela possível maior readsorção de fósforo aos coloides durante a extração (CAJUSTE & KUSSOW, 1974; BAHIA FILHO et al., 1983).

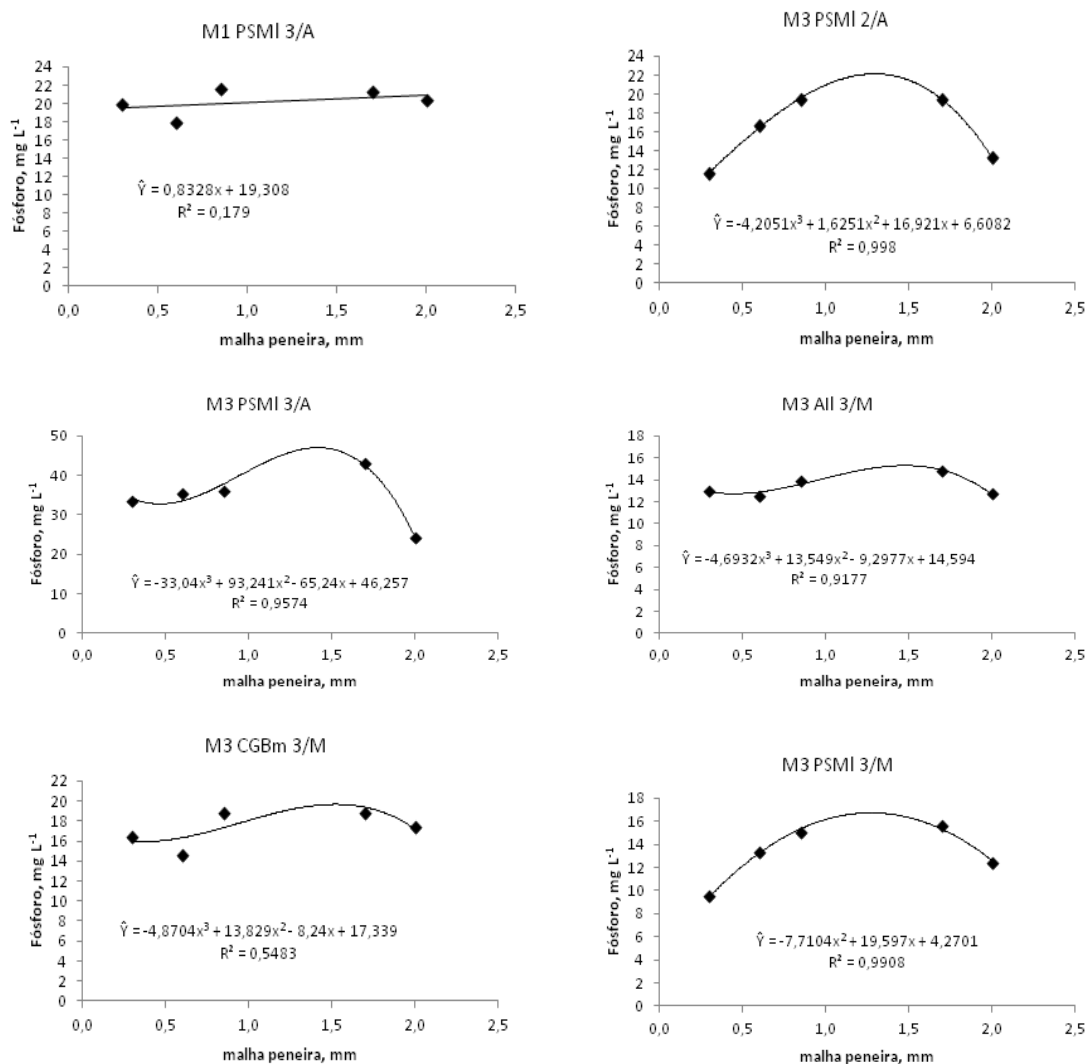


Figura 4 – Regressão para as quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3, em diferentes tamanhos de partículas de solo.

M1 PSMI 3/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M3 PSMI 2/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 2, Faixa de P alto); M3 PSMI 3/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M3 Ail 3/M (Mehlich-3, Argissolo Itaara lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 CGBm 3/M (Mehlich-3, Cambissolo Bento Gonçalves mato, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 PSMI 3/M (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio).

As regressões para os extratos do M3 tiveram uma tendência de comportamento polinomial quadrático e cúbico para o tamanho das partículas de solo (Figura 4). Nos extratos do M3, a diminuição do tamanho das partículas de solo de <2,0 mm para <1,70 mm acarretou aumento nas quantidades de fósforo extraído. Entretanto, quando o tamanho das partículas de solo diminui de <0,85 até <0,30 mm, as quantidades de fósforo extraído pelo M3 foram afetadas e, as quantidades de fósforo extraído passam a diminuir, novamente, tendendo a extrair quantidades semelhantes às obtidas com partículas <2,00 mm. Provavelmente, o

aumento da superfície de contato pela diminuição do tamanho das partículas pela intensificação da moagem até <1,70 mm expõe formas de fósforo não acessadas pelo extrator inicialmente, mas no instante em que o tamanho das partículas é de <0,85 mm, esse fósforo adicional extraído passa a ser readsorvido por grupos funcionais expostos pela moagem, equilibrando as quantidades extraídas ao padrão de 2,00 mm e, ou, a capacidade extrativa do extrator M3 passa a sofrer efeito de grupos funcionais expostos pela ação da moagem.

#### **4.2 Efeito do tipo de frasco sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3**

O efeito do modelo de frasco sobre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções de M1 e M3 é apresentado na tabela 4. Nos extratos de M1 e M3 houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) para as quantidades de fósforo extraído em função do tipo de frasco em 73% das amostras (Tabela 4). Quando se utilizou o frasco tipo “snap-cap”, em substituição ao frasco erlenmeyer, as quantidades de fósforo extraído pela solução de M1 nos solos LFWc 1/B, NFWm 2/MB e NFWc 2/MB não foram, significativamente, diferentes. Nos demais solos, com o uso do frasco tipo “snap-cap” houve efeito significativo nas quantidades de fósforo extraído pela solução de M1 (Tabela 4), independente do teor de argila e de fósforo.

Para a solução de M3, os solos LFWc 1/B, LBVm 1/B, NFWm 2/MB e NFWc 2/MB não apresentaram efeito significativo nas quantidades de fósforo extraído em função do tipo de frasco. Para os demais solos houve efeito significativo sobre a capacidade extrativa da solução M3 em função do frasco, mas não houve um comportamento uniforme quanto ao tipo de frasco e as quantidades de fósforo extraído (Tabela 4) como observado para o M1. Para os solos LCm 1/A e LCl 1/A (teor de argila  $> 600 \text{ g dm}^{-3}$  e teor de fósforo alto) e nos solos All 3/M e CBGm 3/M (teor de argila entre 210 e  $400 \text{ g dm}^{-3}$  e teores de fósforo médio) a solução de M3, com uso do frasco “snap-cap”, extraiu quantidades maiores de fósforo em relação ao frasco erlenmeyer (Tabela 4). Já nos solos PSMI 2/A, PSMI 3/A e PSMI 3/M, com teores de argila entre  $410 \text{ e } 600 \text{ g dm}^{-3}$  e  $210 \text{ e } 400 \text{ g dm}^{-3}$  e fósforo alto e médio, os extratos de M3 obtidos com o uso de frasco erlenmeyer apresentaram quantidades de fósforo extraído superiores aos obtidos com uso de frasco “snap-cap”. Aparentemente, o uso de frasco tipo “snap-cap” no processo de extração do fósforo com a solução M1, possibilita maior extração de fósforo do solo, o que se deve, provavelmente, ao efeito cinético, proporcionado pelo uso deste tipo de frasco no momento de agitação da mistura solo:solução, favorecendo a capacidade extrativa do M1.

Tabela 4 – Efeito do uso de frasco de 50 mL tipo erlenmeyer e “snap-cap” nas quantidades de fósforo extraído pelas soluções extratoras de Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.

Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AII	CBGm	PSMI
Textura/ Nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Tipo Frasco	-----Média P (mg dm <sup>-3</sup> )-----										
	Mehlich – 1										
<b>Erlenmeyer</b>	<b>9,1b</b>	<b>8,3bB</b>	<b>2,2</b>	<b>2,6b</b>	<b>9,8bB</b>	<b>2,5</b>	<b>1,7</b>	<b>20,4bB</b>	<b>9,3bB</b>	<b>11,1bB</b>	<b>8,8bB</b>
Snap-cap	12,2aB	10,3a	3,1A	4,1a	11,2aA	3,3	2,1	30,9aA	14,6a	16,0aB	10,9a
	Mehlich – 3										
<b>Erlenmeyer</b>	<b>10,2b</b>	<b>9,5bA</b>	<b>2,2a</b>	<b>3,1</b>	<b>13,3aA</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>	<b>24,1aA</b>	<b>12,7bA</b>	<b>17,5bA</b>	<b>12,4aA</b>
Snap-cap	15,4aA	11,2a	1,7bB	3,9	9,4bB	2,4	1,2	22,4bB	15,5a	20,1aA	10,8b

<sup>(1)</sup> Classe de solo, local de coleta e uso do solo: Latossolo Condor mato (LCm); Latossolo Condor lavoura (LCI); Latossolo Frederico Westphalen campo (LFWc); Latossolo Boa Vista das Missões mato (LBVm); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Neossolo Frederico Westphalen mato (NFWm); Neossolo Frederico Westphalen campo (NFWc); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Argissolo Itaara lavoura (AII); Cambissolo Bento Gonçalves mato (CBGm) e Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); <sup>(2)</sup> Classificação dos solos quanto às classes texturais 1, 2, 3 e 4 correspondentes a  $\geq 60$ ,  $\geq 40 < 60$ ,  $\geq 20 < 40$  e  $< 20\%$  de argila, respectivamente, e as letras correspondem aos níveis de suficiência de P muito alto (MA), alto (A), médio (M), baixo (B) e muito baixo (MB) de acordo com a CQFS (2004); Médias seguidas de letras minúsculas na coluna e dentro de cada extrator, diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Médias seguidas de letras maiúsculas na coluna entre o mesmo frasco e entre extratores diferem, entre si, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

A extração do fósforo pelo M1, com o uso de frasco tipo “snap-cap” de 50 mL, em substituição ao frasco erlenmeyer de 50 mL, levou à extração de quantidades de fósforo maiores e, conseqüentemente, houve alteração nas faixas de interpretação agrônômica (Apêndice B). Assim, o uso de frascos tipo “snap-cap” pelos laboratórios da ROLAS pode superestimar as quantidades de fósforo extraído, o que vai representar a recomendação de doses menores de adubação fosfatada.

#### 4.3 Efeito do volume de vazio do frasco sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3

Os resultados obtidos referentes ao efeito do volume de vazio do frasco nas quantidades de fósforo extraído pelas soluções extratoras de M1 e M3 são apresentados na tabela 5. Observa-se que, quando o volume de vazio do frasco variou (variou a quantidade solo:solução), a capacidade de extração das soluções M1 e M3 foi diferenciada. A diferença entre as duas soluções extratoras foi mais acentuada nos solos LCm 1/A, LCI 1/A, PSMI 2/A, PSMI 3/A, AII 3/M, CBGm 3/M e PSMI 3/M. Para esses solos quando o volume de vazio foi aumentando de 6 até, aproximadamente, 33,5 mL, a solução extratora de M3 extraiu mais fósforo do que a solução de M1, mas quando o volume de vazio chegou até 39,0 mL passou a

ocorrer uma inversão dos resultados (Tabela 5).

Tabela 5 – Efeito do volume vazio do frasco Erlenmeyer de 50 mL sobre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções extratoras de Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solos.

Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCl	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	All	CBGm	PSMI
Textura/ Nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Volume vazio (mL)	-----Média P (mg dm <sup>-3</sup> )-----										
(Relação solo:solução)											
	Mehlich – 1										
39,0 (1:10)	17,6A	11,9A	4,3A	4,3	7,6	4,8	3,4A	37,9A	13,2B	16,7B	8,9B
33,5 (1,5:15)	16,1B	12,5A	3,6A	3,7	8,7B	3,9	2,9	40,6A	14,1B	16,1B	10,2B
22,5 (2,5:25)	10,0B	9,4B	2,6	3,2	10,0B	3,1	2,4	27,3B	11,0B	11,7B	10,1B
<b>17,0 (3:30)</b>	<b>9,1</b>	<b>8,3B</b>	<b>2,2</b>	<b>2,6</b>	<b>9,8B</b>	<b>2,5</b>	<b>1,7</b>	<b>20,4B</b>	<b>9,3B</b>	<b>11,1B</b>	<b>8,8B</b>
6,0 (4:40)	4,8B	5,0B	1,3B	2,2B	6,8B	1,9	1,3	13,4B	6,9B	6,9B	4,7B
	Mehlich – 3										
39,0 (1:10)	10,4B	5,8B	2,9B	3,3	7,3	4,1	2,1B	12,1B	15,3A	32,1A	11,1A
33,5 (1,5:15)	17,4A	9,6B	2,4B	3,1	12,9A	3,3	2,3	23,6B	19,2A	25,3A	15,0A
22,5 (2,5:25)	13,2A	11,3A	3,1	4,1	17,6A	3,4	2,4	38,7A	17,5A	21,1A	16,1A
<b>17,0 (3:30)</b>	<b>10,2</b>	<b>9,5A</b>	<b>2,2</b>	<b>3,1</b>	<b>13,3A</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>	<b>24,1A</b>	<b>12,7A</b>	<b>17,5A</b>	<b>12,4A</b>
6,0 (4:40)	9,5A	9,4A	2,8A	3,7A	17,7A	3,0	2,1	39,1A	12,4A	13,3A	11,7A

<sup>(1)</sup> Classe de solo, local de coleta e uso do solo: Latossolo Condor mato (LCm); Latossolo Condor lavoura (LCl); Latossolo Frederico Westphalen campo (LFWc); Latossolo Boa Vista das Missões mato (LBVm); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Neossolo Frederico Westphalen mato (NFWm); Neossolo Frederico Westphalen campo (NFWc); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Argissolo Itaara lavoura (All); Cambissolo Bento Gonçalves mato (CBGm) e Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); <sup>(2)</sup> Classificação dos solos quanto às classes texturais 1, 2, 3 e 4 correspondentes a  $\geq 60$ ,  $\geq 40 < 60$ ,  $\geq 20 < 40$  e  $< 20\%$  de argila, respectivamente, e as letras correspondem aos níveis de suficiência de P muito alto (MA), alto (A), médio (M), baixo (B) e muito baixo (MB) de acordo com a CQFS (2004); Médias seguidas de letras maiúsculas na coluna entre o mesmo volume de vazio e entre extratores, diferem, entre si, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

As regressões significativas entre as quantidades de fósforo extraído pela solução de M1 e M3 e o volume de vazio do frasco é mostrada na figura 5. Nos extratos do M1 houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) em 100% das amostras para as quantidades de fósforo extraído em função do volume de vazio do frasco, enquanto que, para a solução de M3, o efeito foi de 64% (Figura 5).

As quantidades de fósforo extraído pela solução de M1 diminuem, consideravelmente, com a diminuição do volume de vazio do frasco. Para os solos LFWc 1/B, LBM 1/B, NFWc 2/MB, NFWm 2/MB e CBGm 3/M houve comportamento linear na quantidade de fósforo extraído com a diminuição do volume de vazios, enquanto que para os solos LCm 1/A, LCl 1/A, PSMI 2/A, e PSMI 3/M, houve um comportamento polinomial quadrático e para os solos PSMI 3/A e All 3/M cúbico, mas também, tendem a diminuir (Figura 5). Fica evidente que a ação do extrator M1 é potencializada quando se aumenta o volume de vazio do frasco devido, provavelmente, a uma maior intensidade de colisões entre partículas e de

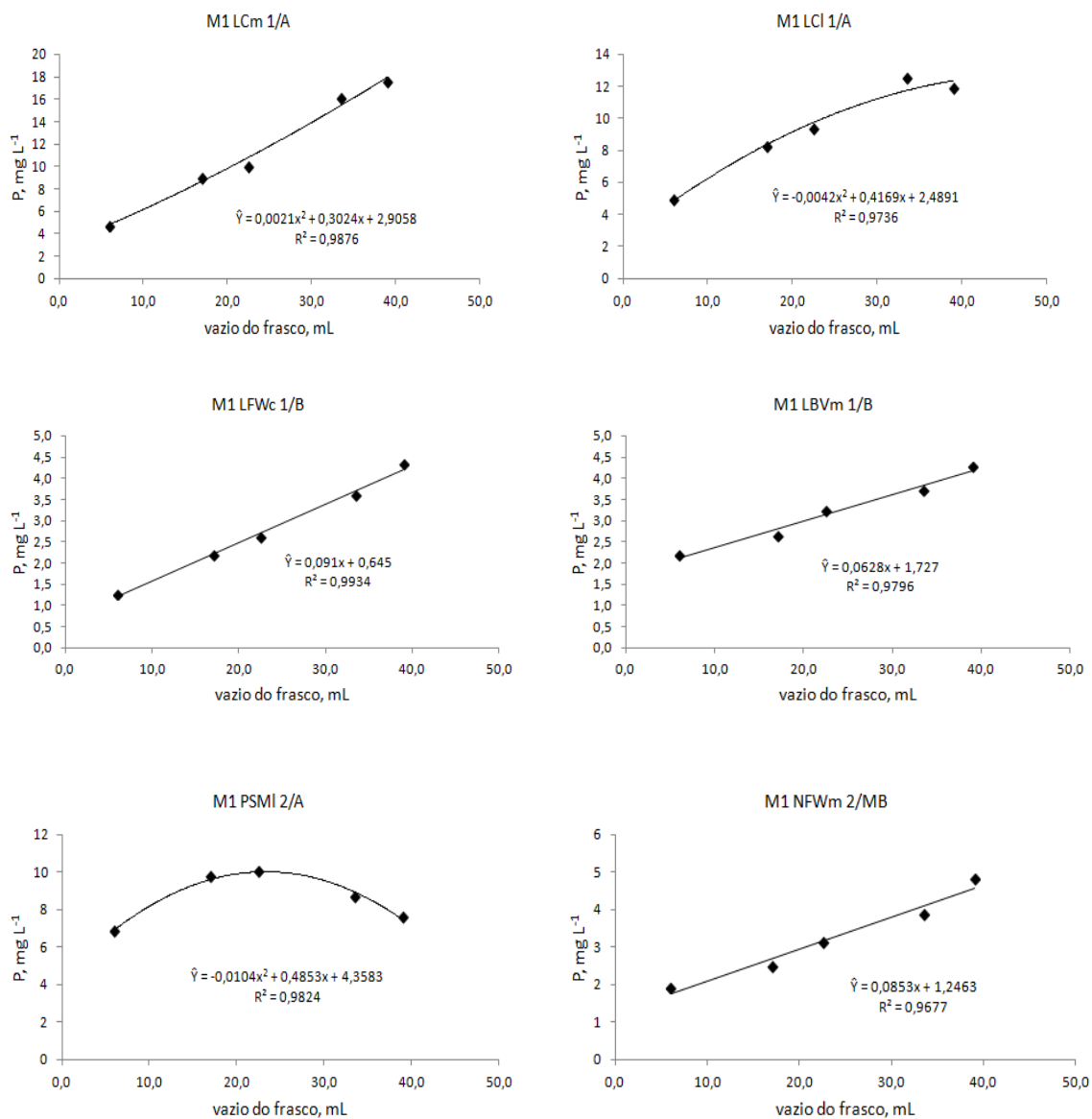
partículas com a parede do frasco, no momento da agitação da mistura solo:solução. Catani & Nakamura (1971), estudando alterações na capacidade extrativa do M1 observaram que, quando a quantidade de solo:solução variou de 5:100 para 20:100, a capacidade de extração de fósforo da solução M1 diminuiu, embora que tal efeito pode ter sido provocado pela perda de força da solução extratora, devido ao volume de solução extratora utilizada e não, propriamente, ao volume de vazio do frasco. Já, no trabalho feito por Soares et al. (2012), os resultados diferiram dos encontrados, e a quantidade de fósforo extraído aumentou com a diminuição do vazio do frasco. Entretanto, ressalta-se que nestes trabalhos a proporção da relação solo:solução não foi mantida, logo, o efeito de variabilidade encontrado pode não ser em função do vazio dos frascos.

Já, em relação ao efeito do volume vazio, sobre as quantidades de fósforo extraído pela solução de M3, houve uma tendência de comportamento polinomial quadrático e cúbico para os solos (Figura 5). Entretanto, as quantidades de fósforo extraído não seguiram a mesma tendência para todos os solos. Nos solos AII 3/M, CGBm 3/M, e LCm 1/A, as quantidades de fósforo extraído aumentaram com o aumento do volume de vazio do frasco de 6 mL para 33,5 mL, mas, quando o vazio foi de 33,5 para 39,0 mL, as quantidades de fósforo extraído diminuiu. Para o solo NFWm 2/MB, as quantidades de fósforo extraído não difere com volume de vazio entre 6,0 e 33,5 mL, mas quando o volume passa para 39,0 mL a quantidade de fósforo extraído aumentou. Já, no solo LCI 1/A, as quantidades de fósforo extraído aumentam com o aumento do volume de vazio do frasco de 6 mL para 22,5 mL e passa a diminuir quando o volume de vazio vai de 33,5 até 39,0 mL (Figura 5). Nos solos PSMI 2/A e PSMI 3/A, as quantidades de fósforo extraído diminui quando volume de vazio passa de 6,0 para 17,0 mL, aumenta de 17,0 para 22,5 mL e passa a diminuir quando o volume de vazio vai de 33,3 até 39,0 mL. Para o solo PSMI 3/M, os valores de fósforo aumentam quando o volume de vazio aumenta de 6 mL até 22,5 mL e, novamente, decrescem quando o volume de vazios do frasco aumenta de 33,5 até 39,0 mL.

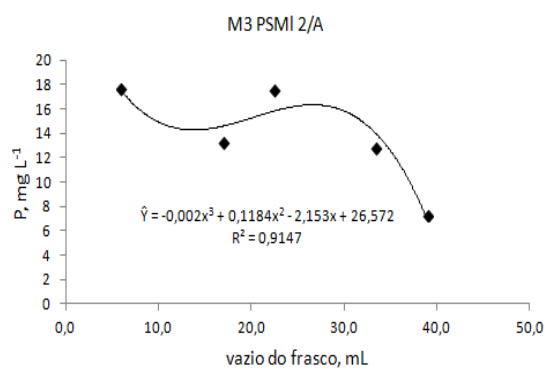
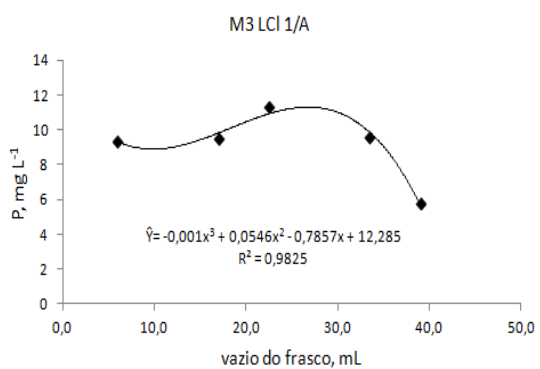
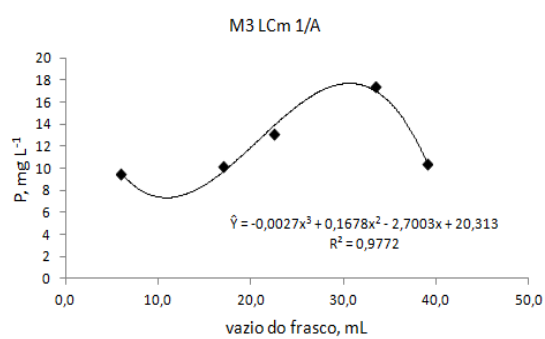
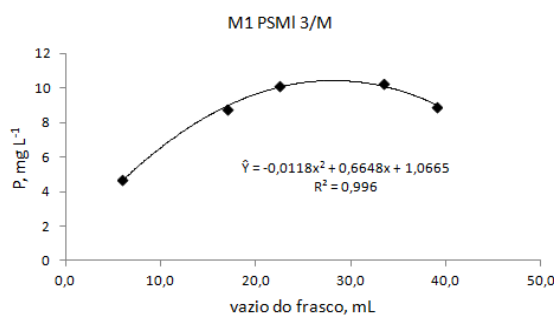
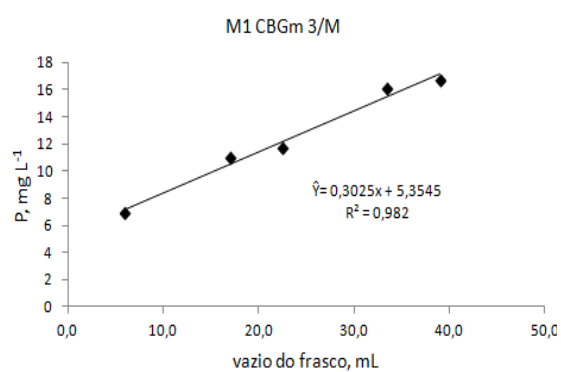
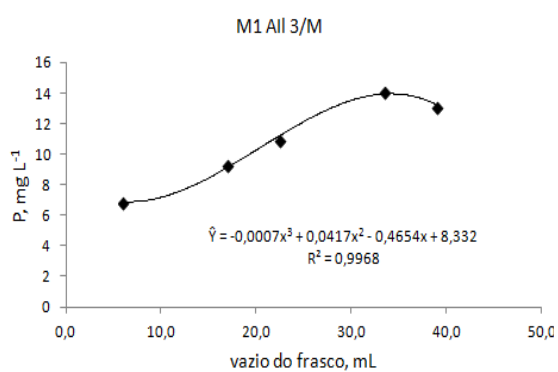
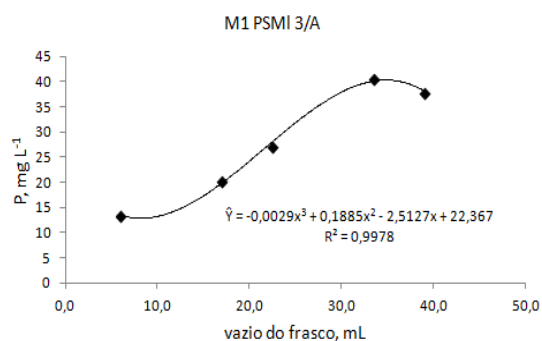
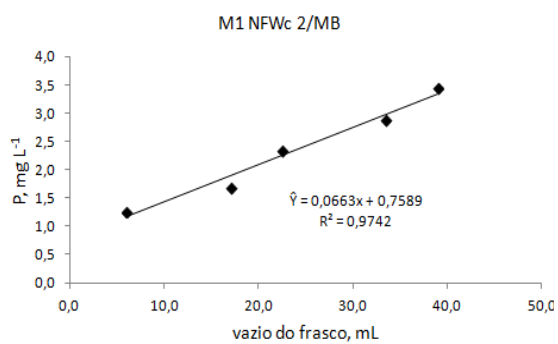
Dessa forma, observou-se que, para os extratos do M3, as quantidades de fósforo extraído não são afetadas somente pelo contato e pela cinética de colisões no momento da agitação, como ocorre para o M1. Para esse extrator, além do efeito do volume de vazio do frasco, pode haver um efeito resultante da interação do teor de fósforo e do teor e tipo de argila existentes na amostra de solo. Assim, as quantidades de fósforo extraído pelo M3 não segue uma tendência em relação as quantidades observadas no M1 (Figura 5). Isso pode estar relacionado à reação de extração do M3 ser diferenciada do M1, já que no M1 esta reação ocorre por dissolução ácida dos coloides inorgânicos, o que a torna dependente do contato dos

íons  $H^+$  com o fosfato ligado à fase sólida do solo. No caso do extrator M3, além da ação ácida, ocorre uma reação de troca de ligantes do fósforo ligado, principalmente, ao Al e ao Fe com o flúor ( $F^-$ ), a qual é menos dependente das colisões, sendo assim, possível que esta seja menos afetada pelo volume vazio do frasco.

(Continua)



(Continua)





(conclusão)

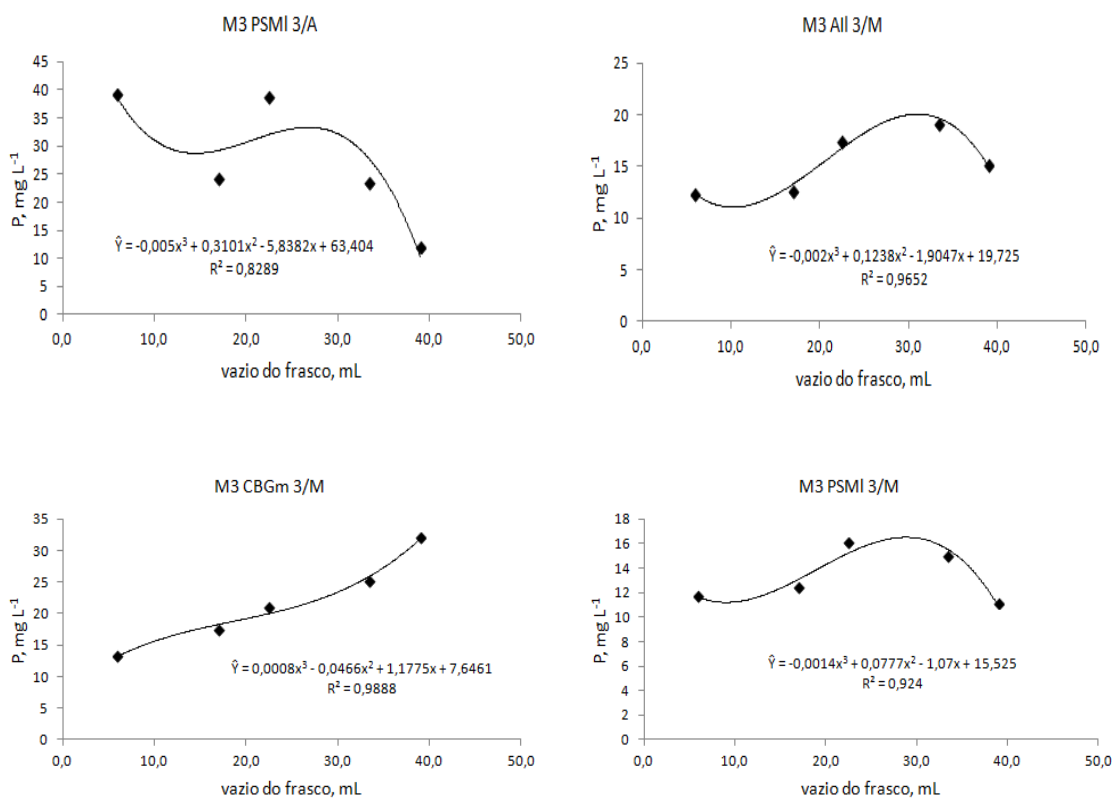


Figura 5 – Regressão para as quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 em diferentes solos e o volume vazio do frasco (relação solo:solução 1:10).

M1 LCm 1/A (Mehlich-1, Latossolo Condor mato, classe textural 1, Faixa de P alto); M1 LCI 1/A (Mehlich-1, Latossolo Condor lavoura, classe textural 1, Faixa de P alto); M1 LFWc 1/B (Mehlich-1, Latossolo Fred. West. campo, classe textural 1, Faixa de P baixo); M1 LBVm 1/B (Mehlich-1, Latossolo B.V. Missões, classe textural 1, Faixa de P baixo); M1 PSMI 2/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria, classe textural 2, Faixa de P alto); M1 NFWm 2/MB (Mehlich-1, Neossolo Fred. West. mato, classe textural 2, Faixa de P muito baixo); M1 PSMI 3/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M1 All 3/M (Mehlich-1, Argissolo Itaara lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio); M1 CBGm 3/M (Mehlich-1, Cambissolo Bento Gonçalves mato, classe textural 3, Faixa de P médio); M1 PSMI 3/M (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 LCm 1/A (Mehlich-3, Latossolo Condor mato, classe textural 1, Faixa de P alto); M3 LCI 1/A (Mehlich-3, Latossolo Condor lavoura, classe textural 1, Faixa de P alto); M3 PSMI 2/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria, classe textural 2, Faixa de P alto); M3 PSMI 3/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M3 All 3/M (Mehlich-3, Argissolo Itaara lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 CBGm 3/M (Mehlich-3, Cambissolo Bento Gonçalves mato, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 PSMI 3/M (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio).

Os resultados indicam que laboratórios que venham a realizar alterações na quantidade solo:solução de 3:30, utilizando o mesmo frasco erlenmeyer de 50 mL, introduzem erros não desejáveis relevantes nos resultados analíticos, mesmo que mantida a proporção da relação solo:solução de 1:10, principalmente, para o extrator M1. Assim, o uso de quantidades diferentes de solo:solução da estabelecida no protocolo descrito por Tedesco et al. (1995)

ocasiona alterações nas faixas de interpretação agrônômicas para os resultados de fósforo (Apêndice C). Uma possibilidade para amenizar esse efeito seria o uso de agitador orbital por parte dos laboratórios para realizar a agitação da mistura solo:solução.

#### **4.4 Efeito da intensidade da velocidade de agitação sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3**

A comparação do efeito da velocidade de agitação sobre as quantidades de fósforo extraído pelos extratores M1 e M3 é apresentada na tabela 6. Para os solos LCM 1/A; LCI 1/A; LFWc 1/B; LBVm 1/B; NFWc 2/MB e NFWm 2/MB, que apresentam classe textural 1 ( $>600 \text{ g dm}^{-3}$  de argila) e 2 (410 a  $600 \text{ g dm}^{-3}$  de argila) e teores de fósforo alto, baixo e muito baixo, as quantidades de fósforo extraído pelos métodos diferiram no momento em que a velocidade de agitação chegou a 140 opm e o M3 passou a extrair mais fósforo que o M1 nos solos com teor alto. Já, quando a velocidade de agitação oscilou de 80 a 120 opm, não houve diferença na capacidade de extração dos dois métodos. Para os demais solos os métodos diferenciaram entre si para as quantidades de fósforo extraído com o aumento da velocidade de agitação, independente do percentual de argila e do teor de fósforo presente no solo, sendo que o M3 extraiu mais fósforo em relação ao M1 (Tabela 6).

As regressões significativas para quantidade de fósforo extraído pelos métodos M1 e M3, em função da velocidade de agitação, são apresentadas na figura 6. Nos extratos do M1 houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) em 73% das amostras para as quantidades extraídas de fósforo em função da intensificação da velocidade de agitação mecânica, enquanto que, para a solução de M3, o efeito foi de 64% (Figura 6).

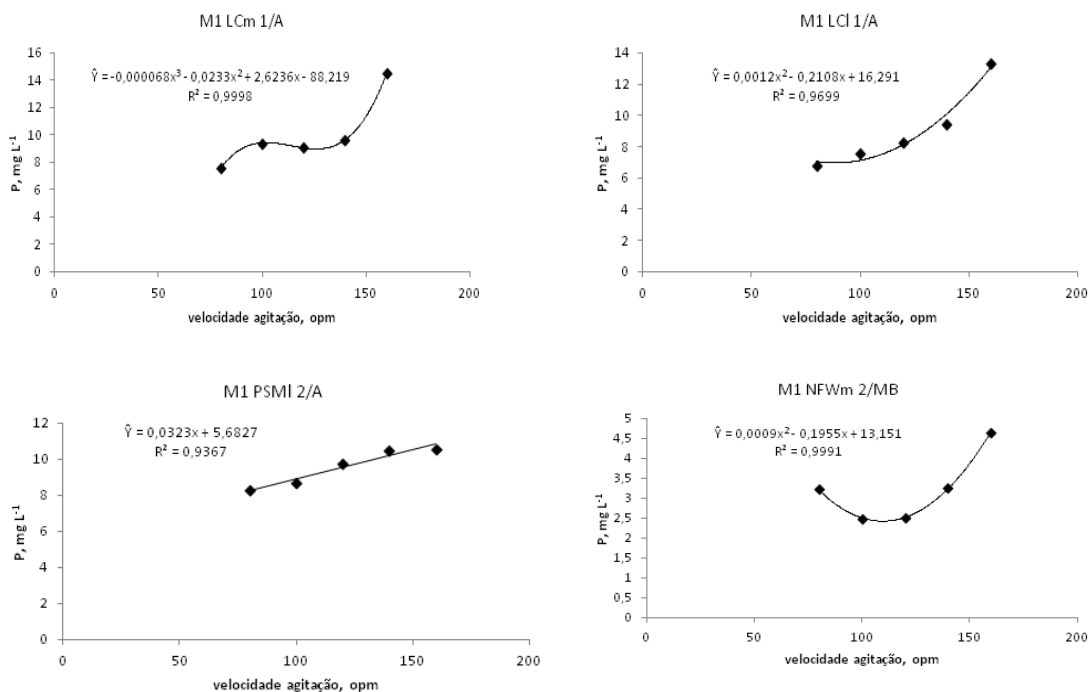
Nos extratos do M1 observou-se que, quando a variação da velocidade de agitação foi entre 80 e 120 opm, as quantidades de fósforo extraído, praticamente, não são alteradas. Porém, quando a velocidade de agitação de 120 opm passou para 140 e 160 opm, as quantidades de fósforo extraído aumentam de forma considerável para os solos LCI 1/A, LCM 1/A, PSMI 2/A, NFWm 2/MB, PSMI 3/A, AII 3/M, CBGm 3/M e PSMI 3/M (Figura 6).

Tabela 6 – Efeito da velocidade de agitação sobre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções extratoras de Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.

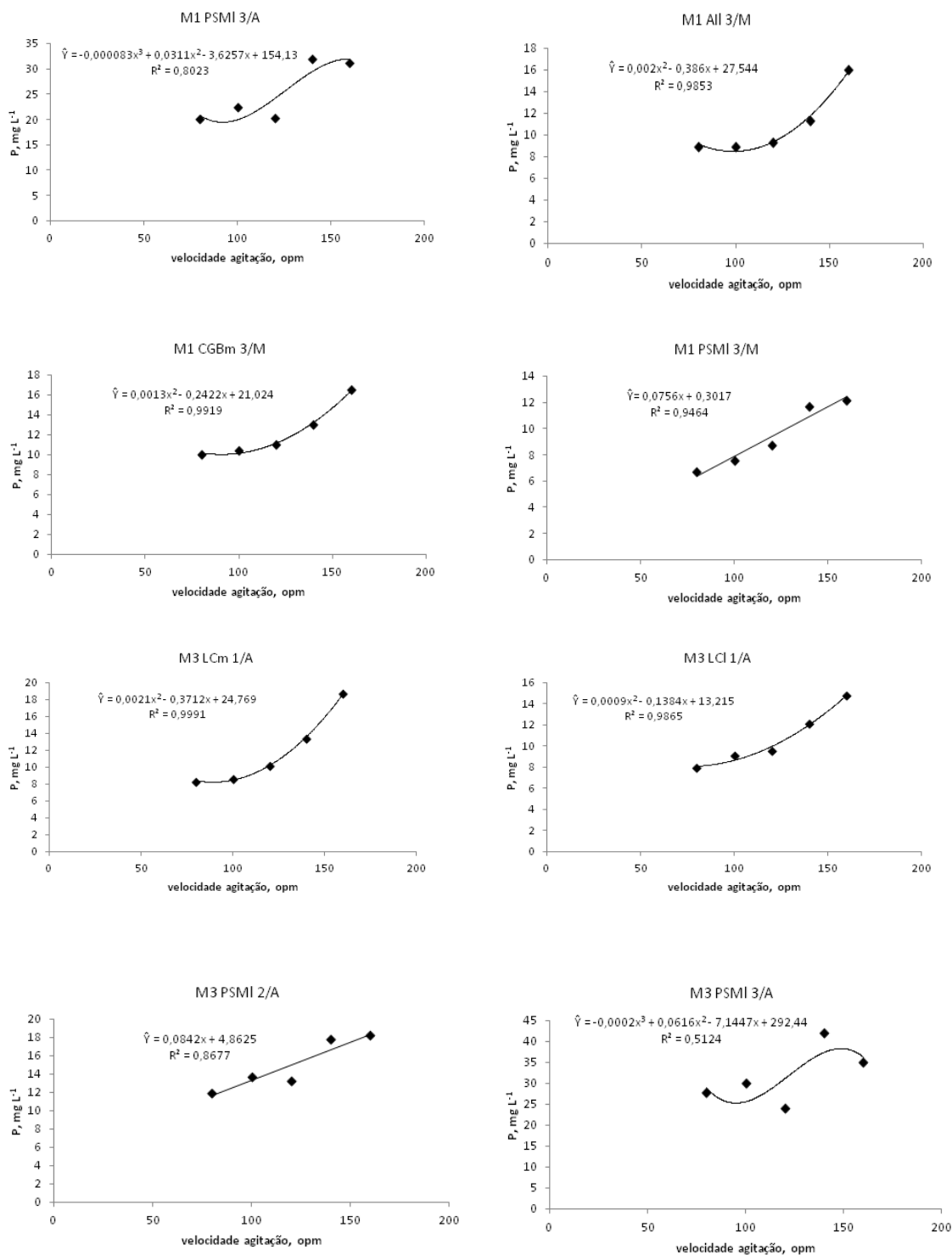
Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AII	CBGm	PSMI
Textura/nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Velocidade (opm)	-----Média P (mg dm <sup>-3</sup> )-----										
	Mehlich-1										
80	7,5	6,8	2,4	2,9	8,3B	3,2	2,1	20,2B	8,9B	10,0B	6,7
100	9,4	7,6B	2,2	2,9	8,7B	2,5	1,8	22,4B	9,0B	10,5B	7,5B
<b>120</b>	<b>9,1</b>	<b>8,3</b>	<b>2,2</b>	<b>2,6</b>	<b>9,8B</b>	<b>2,5</b>	<b>1,7</b>	<b>20,4B</b>	<b>9,3B</b>	<b>11,1B</b>	<b>8,8B</b>
140	9,6B	9,5B	2,9	3,0	10,5B	3,3	2,1	31,9B	11,4B	13,0B	11,7B
160	14,5B	13,3B	3,7A	4,2	10,6B	4,7B	2,9	31,3B	16,0B	16,5B	12,2B
	Mehlich-3										
80	8,3	7,9	2,0	3,2	11,9A	2,9	1,6	27,7A	11,3A	16,6A	8,0
100	8,6	9,1A	1,9	3,0	13,7A	2,5	1,5	30,2A	11,5A	15,1A	9,1A
<b>120</b>	<b>10,2</b>	<b>9,5</b>	<b>2,2</b>	<b>3,1</b>	<b>13,3A</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>	<b>24,1A</b>	<b>12,7A</b>	<b>17,5A</b>	<b>12,4A</b>
140	13,4A	12,1A	2,6	3,7	17,8A	3,0	2,0	42,0A	16,7A	21,7A	15,1A
160	18,7A	14,8A	2,2B	4,1	18,3A	2,8A	2,0	35,1A	20,6A	25,3A	17,9A

<sup>(1)</sup> Classe de solo, local de coleta e uso do solo: Latossolo Condor mato (LCm); Latossolo Condor lavoura (LCI); Latossolo Frederico Westphalen campo (LFWc); Latossolo Boa Vista das Missões mato (LBVm); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Neossolo Frederico Westphalen mato (NFWm); Neossolo Frederico Westphalen campo (NFWc); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Argissolo Itaara lavoura (AII); Cambissolo Bento Gonçalves mato (CBGm) e Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); <sup>(2)</sup> Classificação dos solos quanto às classes texturais 1, 2, 3 e 4 correspondentes a  $\geq 60$ ,  $\geq 40 < 60$ ,  $\geq 20 < 40$  e  $< 20\%$  de argila, respectivamente, e as letras correspondem aos níveis de suficiência de P muito alto (MA), alto (A), médio (M), baixo (B) e muito baixo (MB) de acordo com a CQFS (2004); Médias seguidas de letras maiúsculas na coluna entre a mesma velocidade de agitação e entre extratores, diferem, entre si, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

(Continua)



(Continua)



(Conclusão)

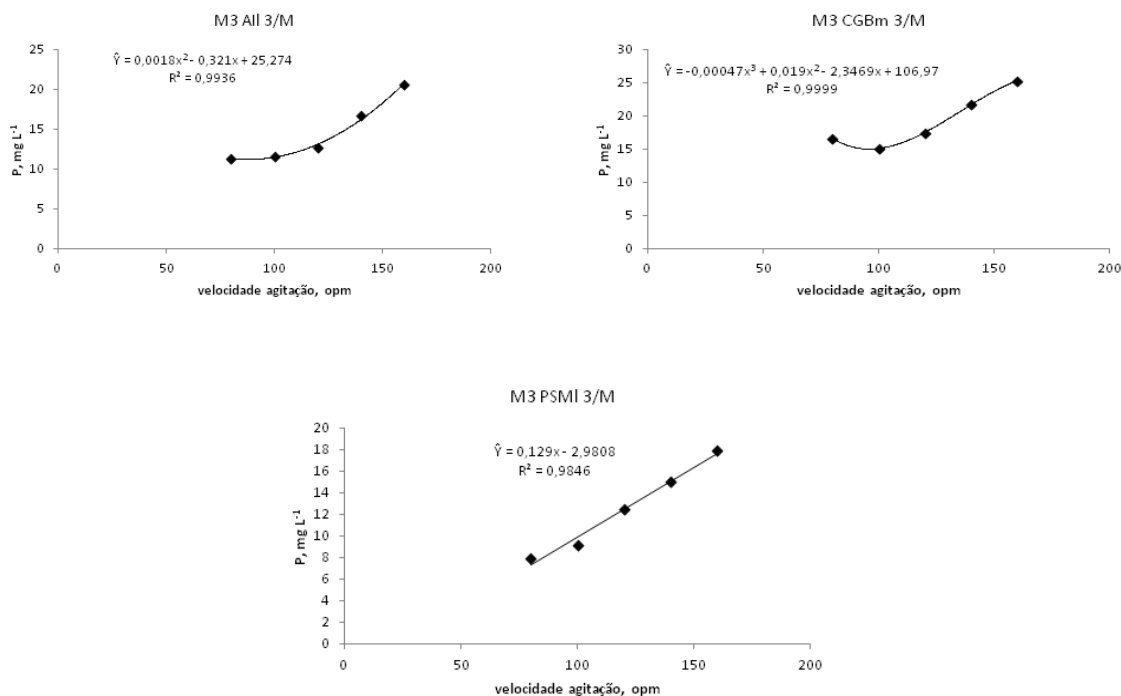


Figura 6 – Regressão entre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções Mehlich-1 e Mehlich-3 em diferentes solos e a velocidade agitação.

M1 LCM 1/A (Mehlich-1, Latossolo Condor mato, classe textural 1, Faixa de P alto); M1 LCI 1/A (Mehlich-1, Latossolo Condor lavoura, classe textural 1, Faixa de P alto); M1 PSMI 2/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria, classe textural 2, Faixa de P alto); M1 NFWm 2/MB (Mehlich-1, Neossolo Fred. West. mato, classe textural 2, Faixa de P muito baixo); M1 PSMI 3/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M1 All 3/M (Mehlich-1, Argissolo Itaara lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio); M1 CBGm 3/M (Mehlich-1, Cambissolo Bento Gonçalves mato, classe textural 3, Faixa de P médio); M1 PSMI 3/M (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 LCM 1/A (Mehlich-3, Latossolo Condor mato, classe textural 1, Faixa de P alto); M3 LCI 1/A (Mehlich-3, Latossolo Condor lavoura, classe textural 1, Faixa de P alto); M3 PSMI 2/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria, classe textural 2, Faixa de P alto); M3 PSMI 3/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M3 All 3/M (Mehlich-3, Argissolo Itaara lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 CBGm 3/M (Mehlich-3, Cambissolo Bento Gonçalves mato, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 PSMI 3/M (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio).

Nos extratos do M3, houve uma tendência de comportamento semelhante ao M1 (Figura 6). Quando houve o aumento da velocidade de agitação de 80 até 120 opm, também não houve efeito significativo nas quantidades de fósforo extraído. Mas, quando essa passou para 140 e 160 opm, as quantidades extraídas aumentaram de forma semelhante às encontradas para o M1, nos solos LCI 1/A, LCM 1/A, PSMI 2/A, PSMI 3/A, All 3/M, CBGm 3/M e PSMI 3/M. A agitação mecânica foi empregada em diversos trabalhos (STONE, 1971; BARROW & SHAW, 1976; AGBOOLA & OMUETI, 1980; MELLIS & RODELLA, 2009;), como forma de influenciar determinadas reações químicas e em todos esses o procedimento apresentou efeito. Dessa forma, dentro de certos limites, o aumento da velocidade de agitação,

também afetou a capacidade de extração das soluções de M1 e M3, provavelmente, por aumentar o número de colisões de partículas de solo com a solução extratora e com a parede do frasco e, conseqüentemente, possibilitando com que formas de fósforo não disponíveis fossem acessadas, aumentando as quantidades de fósforo nos extratos.

Os laboratórios de análises de solo que empregam agitação maior que 120 opm, nas mesmas condições especificadas neste estudo, podem estar superestimando as quantidades de fósforo extraído pelo M1, acarretando em alteração das faixas de interpretação agrônômica (Apêndice D).

#### **4.5 Efeito do tempo de repouso entre solução e amostra após agitação sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3**

A comparação do efeito do tempo de contato da solução extratora e a amostra sobre as quantidades de fósforo extraído pelos extratores M1 e M3 estão apresentadas na tabela 7. Para os solos LFWc 1/B; LBVm 1/B; NFWc 2/MB e NFWm 2/MB, que apresentam classe textural 1 ( $600 \text{ g dm}^{-3}$  de argila) e 2 ( $410$  a  $600 \text{ g dm}^{-3}$  de argila) e teores de fósforo baixo e muito baixo, as quantidades de fósforo extraído pelos métodos, praticamente, não diferiram em função do maior ou menor tempo de contato. Para os demais solos os métodos diferenciaram entre si para as quantidades de fósforo extraído com o aumento do tempo de contato da solução extratora com a amostra, independente do percentual de argila e do teor de fósforo presente no solo. Porém, o M3 extraiu mais fósforo em relação ao M1, quando o tempo de contato foi de 8 até 20 h, aproximadamente (Tabela 7).

Tabela 7 – Efeito do tempo de repouso entre a solução extratora e as amostras após a agitação nas quantidades de fósforo extraído pelos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solos.

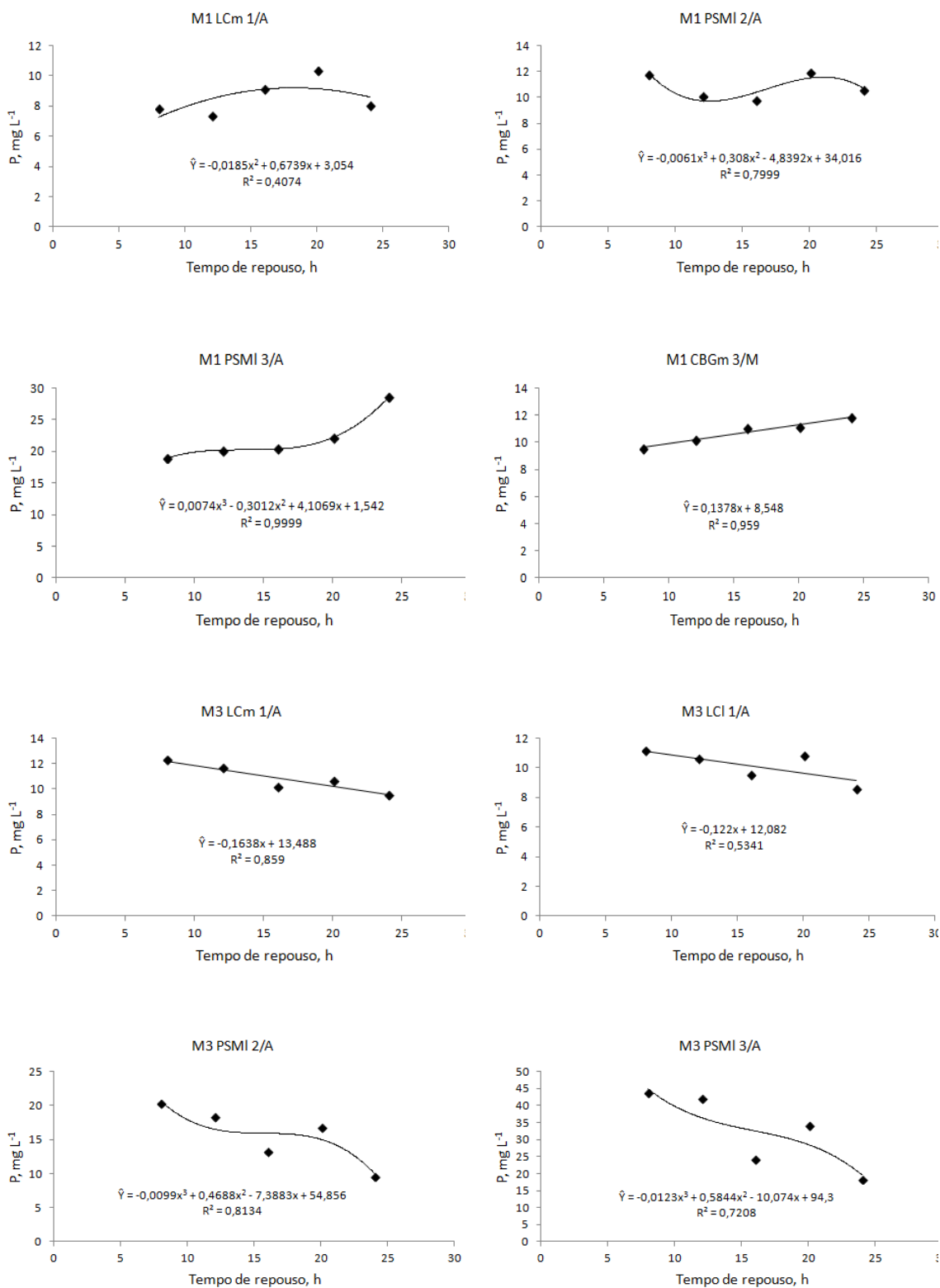
Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	All	CBGm	PSMI
Textura/nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Tempo repouso (h)	-----Média P (mg dm <sup>-3</sup> )-----										
	Mehlich-1										
8	7,8B	7,6B	2,4	3,3B	11,8B	3,1	2,6	18,9B	9,3B	9,6B	9,8B
12	7,3B	7,3B	2,3	2,7	10,1B	2,6	1,8	20,2B	8,6B	10,2B	9,4B
<b>16</b>	<b>9,1</b>	<b>8,3</b>	<b>2,2</b>	<b>2,6</b>	<b>9,8B</b>	<b>2,5</b>	<b>1,7</b>	<b>20,4B</b>	<b>9,3B</b>	<b>11,1B</b>	<b>8,8B</b>
20	10,3	9,2B	3,8	3,6	11,9B	4,4	3,4	22,1B	9,7B	11,2B	10,5B
24	8,0B	9,1	3,0	3,3	10,6	3,4	2,7	28,5A	9,7	11,8B	10,0
	Mehlich-3										
8	12,3A	11,1A	3,7	4,9A	20,2A	3,6	3,2	43,4A	15,8A	18,6A	15,9A
12	11,7A	10,6A	2,9	4,1	18,3A	3,3	2,5	41,9A	14,4A	19,6A	15,2A
<b>16</b>	<b>10,2</b>	<b>9,5</b>	<b>2,2</b>	<b>3,1</b>	<b>13,3A</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>	<b>24,1A</b>	<b>12,7A</b>	<b>17,5A</b>	<b>12,4A</b>
20	10,7	10,8A	3,2	4,2	16,8A	3,3	2,5	34,0A	11,7A	18,5A	14,0A
24	9,5A	8,6	2,0	3,1	9,6	2,3	1,5	18,2B	11,1	16,8A	8,7

<sup>(1)</sup> Classe de solo, local de coleta e uso do solo: Latossolo Condor mato (LCm); Latossolo Condor lavoura (LCI); Latossolo Frederico Westphalen campo (LFWc); Latossolo Boa Vista das Missões mato (LBVm); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Neossolo Frederico Westphalen mato (NFWm); Neossolo Frederico Westphalen campo (NFWc); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Argissolo Itaara lavoura (All); Cambissolo Bento Gonçalves mato (CBGm) e Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); <sup>(2)</sup> Classificação dos solos quanto às classes texturais 1, 2, 3 e 4 correspondentes a  $\geq 60$ ,  $\geq 40 < 60$ ,  $\geq 20 < 40$  e  $< 20\%$  de argila, respectivamente, e as letras correspondem aos níveis de suficiência de P muito alto (MA), alto (A), médio (M), baixo (B) e muito baixo (MB) de acordo com a CQFS (2004); Médias seguidas de letras maiúsculas na coluna entre o mesmo tempo de contato entre a solução extratora e as amostras após agitação e entre extratores, diferem, entre si, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

As regressões significativas para as quantidades de fósforo extraído pelos métodos M1 e M3, em função do tempo de repouso da solução extratora e a amostra, estão apresentadas na figura 7. Nos extratos do M1 houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) em 36% das amostras para as quantidades de fósforo extraído em função do tempo de repouso, enquanto que, para a solução de M3, o efeito foi de 64% (Figura 7).

Para os extratos de M1, as equações de regressão obtiveram ajuste significativo ( $p < 0,05$ ) para os solos LCm 1/A, PSMI 2/A, PSMI 3/A e CBGm 3/M. Para esses solos as quantidades de fósforo extraído pela solução M1 tenderam a aumentar com o aumento do tempo de repouso de 8 até 24 horas, exceto para o PSMI 2/A que, praticamente, oscilou pela média.

(Continua)





(Conclusão)

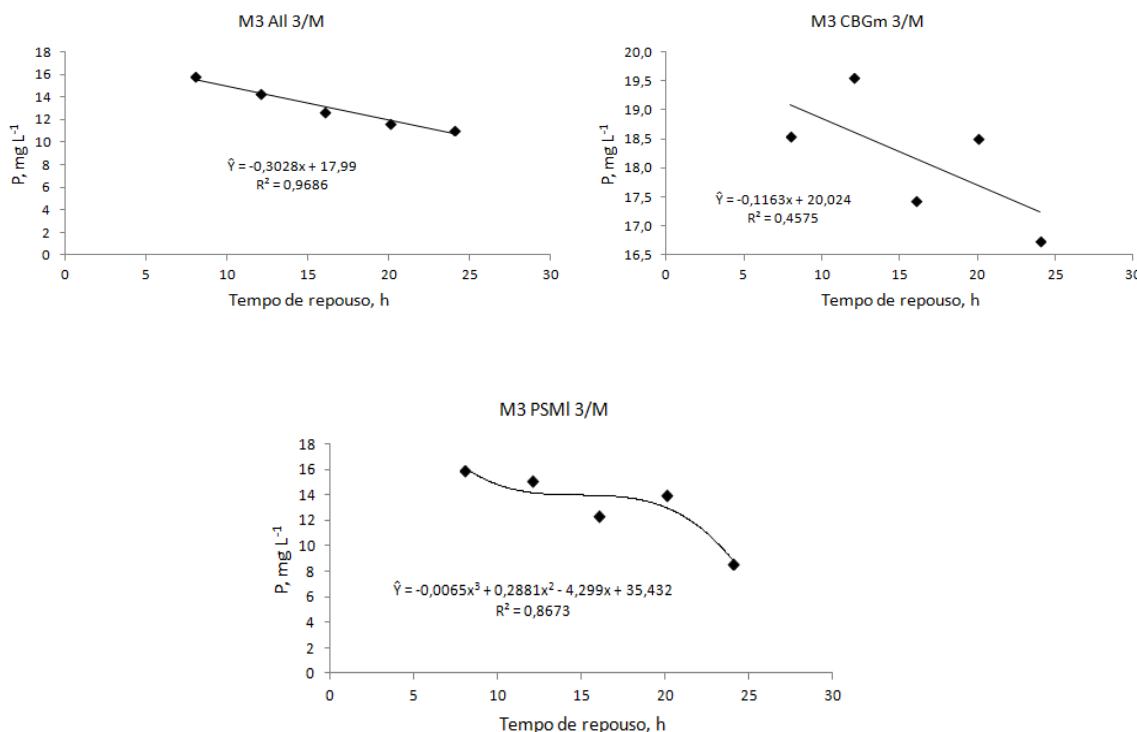


Figura 7 – Regressão entre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções Mehlich-1 e Mehlich-3 em diferentes solos e o tempo de repouso.

M1 LCm 1/A (Mehlich-1, Latossolo Condor mato, classe textural 1, Faixa de P alto); M1 PSMI 2/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria, classe textural 2, Faixa de P alto); M1 PSMI 3/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M1 CBGm 3/M (Mehlich-1, Cambissolo Bento Gonçalves mato, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 LCm 1/A (Mehlich-3, Latossolo Condor mato, classe textural 1, Faixa de P alto); M3 LCI 1/A (Mehlich-3, Latossolo Condor lavoura, classe textural 1, Faixa de P alto); M3 PSMI 2/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria, classe textural 2, Faixa de P alto); M3 PSMI 3/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M3 All 3/M (Mehlich-3, Argissolo Itaara lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 CBGm 3/M (Mehlich-3, Cambissolo Bento Gonçalves mato, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 PSMI 3/M (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio).

Para os extratos do M3, houve uma diminuição nas quantidades de fósforo extraído para os solos LCI 1/A, LCm 1/A, PSMI 2/A, PSMI 3/A, All 3/M, CBGm 3/M e PSMI 3/M (Figura 7). Nesses solos os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) variaram entre 0,45 e 0,96 e, à medida que o tempo de repouso entre a solução extratora e a amostra aumentou de 8 para 24 horas, as quantidades de fósforo presentes nos extratos do M3 foram diminuindo. Na composição da solução M3 têm-se íons fluoreto ( $F^-$ ), o qual é um ligante forte e realiza troca com o fósforo presente no solo. Aparentemente, esse processo parece não ser permanente, pois quando o tempo de repouso foi aumentando até 24 horas, a capacidade extrativa do M3 parece diminuir e tende a equiparar-se à do M1. Possivelmente, com o decorrer do tempo, o fósforo em solução poderá ser, novamente, readsorvido pelo solo. Isso pode ser observado, mais evidentemente, nos solos PSMI 2/A, PSMI 3/A e PSMI 3/M, os quais apresentam os

maiores teores de óxidos de ferro extraído com oxalato (Tabela 2) e o ferro extraído por esse método representa os teores de óxidos de ferro mal cristalizados do solo, os quais possuem maior capacidade de adsorção de fósforo (ROLIM NETO et al., 2004; CESSA et al., 2009).

Assim, a variável tempo de repouso apresentou uma relação direta negativa para as quantidades de fósforo extraído pelo M3, diferindo do comportamento do M1. Aparentemente, o extrator M3 representa ser mais sensível ao tempo de repouso entre a solução extratora e o solo do que o M1 e um tempo de repouso maior entre solução extratora de M3 e a amostra no momento da extração pode subestimar os resultados analíticos.

Analisando, mais detalhadamente os resultados, nota-se que houve aumento das quantidades de fósforo extraído pelo M1 em alguns solos e num tempo de repouso maior que 16 h pode haver alterações das faixas de interpretação agrônômica dos resultados das análises (Apêndice E).

#### **4.6. Efeito do tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo agente redutor ANS sobre a quantidade de fósforo extraído e determinado por colorimetria**

O efeito do tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo agente redutor ANS e a quantificação dos teores de fósforo nas soluções extratoras de M1 e M3 são apresentados na tabela 8. As quantidades de fósforo quantificadas nos extratos de M1 e M3, em função do tempo de reação para os solos de classe 1 e 2 e faixas de fósforo muito baixo, baixo e alto não apresentaram diferença entre si, exceto para o solo NFWm 2/MB, no tempo de 60 minutos (Tabela 8). Para os demais solos, as quantidades de fósforo determinadas foram maiores nos extratos de M3, independentemente do intervalo de tempo. O maior teor de fósforo encontrado nos extratos obtidos pela solução de M3 pode ser atribuída à ação diferenciada desse extrator em relação a solução de M1. A maior capacidade de extração da solução de M3 foi observada em diversos trabalhos (GATIBONI, 2003; SCHLINDWIEN, 2003; STEINER et al., 2012).

Tabela 8 – Efeito entre o tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo agente redutor ANS e a leitura sobre as quantidades de fósforo determinados por colorimetria nos extratos de Mehlich-1 e Mehlich-3.

Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AIi	CBGm	PSMI
Textura/nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Tempo reação (min)	-----Média P (mg dm <sup>-3</sup> )-----										
	Mehlich-1										
15	9,1	8,3	2,2	2,6	9,8B	2,5	1,7	20,4B	9,3B	11,1B	8,8B
30	10,3	9,6	2,4	2,6	10,1B	2,7	2,0	27,4B	10,2B	12,3B	8,8B
45	10,7	10,9	3,4	3,3	11,4B	4,2	3,6	29,4B	11,5B	13,5B	9,2B
60	11,2	10,8	3,5	3,1	13,1B	5,0A	3,7	30,0B	10,9B	13,2B	10,7B
120	11,9	11,4	4,6	3,7	11,2B	4,1	2,9	33,2B	12,1B	14,2B	13,1B
	Mehlich-3										
15	10,2	9,5	2,2	3,1	13,3A	2,5	1,8	24,1A	12,7A	17,5A	12,4A
30	11,1	9,6	2,5	3,1	16,4A	2,4	1,8	30,0A	13,2A	18,1A	14,3A
45	11,2	9,5	2,6	3,2	16,7A	2,7	2,0	43,1A	13,9A	18,5A	14,9A
60	11,7	10,0	2,7	3,3	17,5A	2,7B	2,1	47,7A	14,5A	19,5A	16,3A
120	12,7	10,7	3,2	4,0	19,4A	3,2	2,4	52,0A	15,7A	22,0A	17,1A

<sup>(1)</sup> Classe de solo, local de coleta e uso do solo: Latossolo Condor mato (LCm); Latossolo Condor lavoura (LCI); Latossolo Frederico Westphalen campo (LFWc); Latossolo Boa Vista das Missões mato (LBVm); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Neossolo Frederico Westphalen mato (NFWm); Neossolo Frederico Westphalen campo (NFWc); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Argissolo Itaara lavoura (AIi); Cambissolo Bento Gonçalves mato (CBGm) e Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); <sup>(2)</sup> Classificação dos solos quanto às classes texturais 1, 2, 3 e 4 correspondentes a  $\geq 60$ ,  $\geq 40 < 60$ ,  $\geq 20 < 40$  e  $< 20\%$  de argila, respectivamente, e as letras correspondem aos níveis de suficiência de P muito alto (MA), alto (A), médio (M), baixo (B) e muito baixo (MB) de acordo com a CQFS (2004); Médias seguidas de letras maiúsculas na coluna entre o mesmo tempo da reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo agente redutor ANS e a leitura e entre extratores, diferem, entre si, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

As regressões significativas entre as quantidades de fósforo determinadas por colorimetria e o tempo após a mistura dos reagentes nos extratos de M1 e M3 é mostrada na figura 8. Nos extratos do M1 houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) em 27% das amostras para as quantidades de fósforo medidas em função do tempo de reação, enquanto que para o M3 foi de 36% (Figura 8).

As quantidades de fósforo medidas nos extratos de M1, nos solos PSMI 2/A e PSMI 3/M, foram próximas, nos tempos de 15 até 30 minutos, e tenderam a aumentar em tempos de 45, 60 e 120 minutos. Para o solo PSMI 3/A, houve aumento na quantidade de fósforo determinada no intervalo de tempo de 15 até 30 minutos (Figura 8), mas, praticamente, estabilizou de 30 até 120 minutos.

Para o extrator M3, houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) em 36% das amostras. Os resultados obtidos nos extratos de M3 apresentaram uma tendência de comportamento semelhante ao M1 (Figura 8). Nos solos PSMI 2/A, CBGm 3/M, PSMI 3/A e PSMI 3/M, no intervalo de tempo de 15 até 30 minutos, os valores determinados estão próximos, mas com o decorrer do tempo, até o tempo de 120 minutos as quantidades determinadas tendem a aumentar. Aparentemente, a reação de redução do complexo fosfomolibdico, para os extratos de alguns solos, não se completa no tempo de 15 minutos, estabelecido no protocolo padrão. Esses resultados diferenciaram dos encontrados por Lazarus & Chou (1972), o qual num

estudo da cinética da reação de redução do complexo fosfomolibdico pelo ANS observou que a reação foi completada em menos de 1 minuto e, após 9 minutos, há um aumento de 5% nos resultados, permanecendo constantes após esse tempo. Entretanto, neste estudo foram utilizados reagentes analíticos como fonte de fósforo e, desta forma, os extratos apresentam somente fósforo na forma ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), diferentemente dos extratos do M1 e M3, que podem apresentar fósforo na forma orgânica, adsorvida e oclusa nas partículas coloidais dos minerais argilosos presentes nos extratos (SOARES et al., 2012), que, inicialmente, não são quantificados, mas com decorrer do tempo e, em função do excesso do íon molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), presente na mistura, podem vir a reagir com essas outras formas de fósforo presentes, formando mais complexo fosfomolibídico o qual vem a ser reduzido pelo ANS e quantificado como fósforo extraível.

Houve alteração das faixas de interpretação agrônômica em função do tempo de reação de redução do complexo fósfomolibídico e a leitura da amostra. Assim, os laboratórios devem adotar um tempo uniforme para todos os filiados à ROLAS e, se o tempo de 15 min, estabelecido no protocolo, não for seguido por todos, pode haver diferenças nos resultados analíticos. Os resultados desse trabalho apontam, ainda, que a reação parece não estabilizar em 15 min e que, no intervalo de tempo para leitura das amostras entre 30 até 60 min, não haveria diferença nas faixas de interpretação agrônômicas.

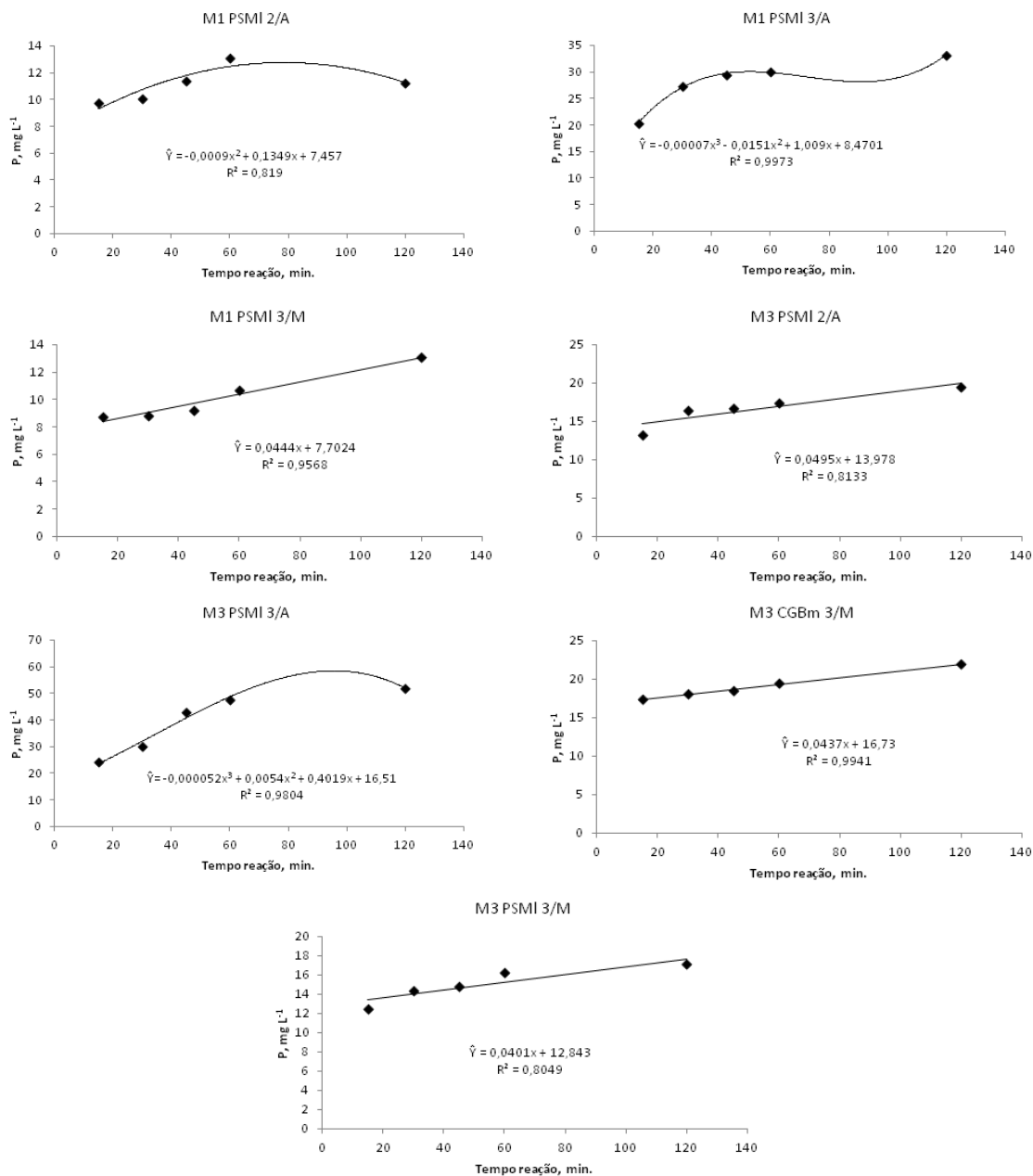


Figura 8 – Regressão entre as quantidades de fósforo determinadas por colorimetria nos diferentes solos e o tempo de reação do complexo fosfomolibdúrico com agente redutor ANS.

M1 PSMI 2/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria, classe textural 2, Faixa de P alto); M1 PSMI 3/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M1 PSMI 3/M (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 PSMI 2/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria, classe textural 2, Faixa de P alto); M3 PSMI 3/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M3 CGBm 3/M (Mehlich-3, Cambissolo Bento Gonçalves mato, classe textural 3, Faixa de P médio); M3 PSMI 3/M (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio).

#### 4.7 Efeito da variação da temperatura sobre a quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3

A comparação do efeito da temperatura sobre as quantidades de fósforo extraído entre extratores M1 e M3 é apresentada na tabela 9. Para os solos LFWc 1/B; LBVm 1/B; NFWc 2/MB e NFWm 2/MB, com classe textural 1 (>600 g dm<sup>-3</sup> de argila) e classe 2 (410 a 600 g dm<sup>-3</sup> de argila) e teores de fósforo baixo e muito baixo, as quantidades de fósforo extraído pelos métodos, praticamente, não diferirem em função da maior ou menor temperatura ambiente do laboratório. Para os solos LCm 1/A e LCI 1/A, a quantidade de fósforo extraído pelo M1 foi menor que o M3 na temperatura de 15 °C, não diferiu entre 20 e 30 °C e em 35 °C, a quantidade de fósforo extraído pelo M1 foi maior que as quantidade de fósforo extraído pelo M3, no solo LCm 1/A (Tabela 9). Para os demais solos as quantidades de fósforo extraído pelo M3 foram maiores que o M1, independente da temperatura ambiente do laboratório.

Tabela 9 – Efeito da variação da temperatura sobre a quantidade de fósforo extraído pelos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3, em 11 amostras de solo.

Solo <sup>(1)</sup> Textura/nível <sup>(2)</sup>	LCm 1/A	LCI 1/A	LFWc 1/B	LBVm 1/B	PSMI 2/A	NFWm 2/MB	NFWc 2/MB	PSMI 3/A	AIL 3/M	CBGm 3/M	PSMI 3/M
Temperatura (°C)	-----Média P (mg dm <sup>-3</sup> )-----										
	Mehlich-1										
15	6,8B	6,1B	1,7	2,7	10,2B	2,1	1,4	18,4B	10,4B	11,2B	9,8B
<b>20</b>	<b>9,1</b>	<b>8,3</b>	<b>2,2</b>	<b>2,6</b>	<b>9,8B</b>	<b>2,5</b>	<b>1,7</b>	<b>20,4B</b>	<b>9,3B</b>	<b>11,1B</b>	<b>8,8B</b>
25	9,4	7,3	2,7	3,1	10,9B	2,9	2,0	14,3B	9,2B	11,6B	9,9B
30	9,5	8,0	3,8	3,2	8,7B	3,9	2,8	23,4B	9,4B	10,8B	9,4B
35	11,4A	8,8	4,6	4,2	11,9B	5,0	4,0	17,8B	11,2	12,0B	10,5
	Mehlich-3										
15	9,4A	9,0A	2,3	3,2	16,7A	2,8	1,5	32,5A	13,8A	18,2A	15,7A
<b>20</b>	<b>10,2</b>	<b>9,5</b>	<b>2,2</b>	<b>3,1</b>	<b>13,3A</b>	<b>2,5</b>	<b>1,8</b>	<b>24,1A</b>	<b>12,7A</b>	<b>17,5A</b>	<b>12,4A</b>
25	10,2	9,0	2,6	3,5	15,5A	3,4	2,3	33,6A	13,9A	18,9A	12,7A
30	10,0	10,1	2,9	3,9	16,8A	3,1	2,2	30,7A	13,7A	18,5A	15,0A
35	8,7B	7,8	2,6	4,6	15,1A	3,6	3,4	27,9A	12,0	18,0A	11,7

<sup>(1)</sup> Classe de solo, local de coleta e uso do solo: Latossolo Condor mato (LCm); Latossolo Condor lavoura (LCI); Latossolo Frederico Westphalen campo (LFWc); Latossolo Boa Vista das Missões mato (LBVm); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Neossolo Frederico Westphalen mato (NFWm); Neossolo Frederico Westphalen campo (NFWc); Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); Argissolo Itaara lavoura (AIL); Cambissolo Bento Gonçalves mato (CBGm) e Planossolo Santa Maria lavoura (PSMI); <sup>(2)</sup> Classificação dos solos quanto às classes texturais 1, 2, 3 e 4 correspondentes a  $\geq 60$ ,  $\geq 40 < 60$ ,  $\geq 20 < 40$  e  $< 20\%$  de argila, respectivamente, e as letras correspondem aos níveis de suficiência de P muito alto (MA), alto (A), médio (M), baixo (B) e muito baixo (MB) de acordo com a CQFS (2004); Médias seguidas de letras maiúsculas na coluna entre a mesma temperatura e entre extratores, diferem, entre si, pelo teste de Tukey (p<0,05).

As regressões significativas entre as quantidades de fósforo extraído pela solução de M1 e M3 são mostradas na figura 9. Nos extratos do M1 houve efeito significativo (p<0,05)

em 18% das amostras para as quantidades de fósforo extraído em função da temperatura, enquanto que, para a solução de M3, o efeito foi de 27% (Figura 9).

Nos extratos de M1, as equações de regressão obtiveram ajuste significativo ( $p < 0,05$ ) para os solos LCI 1/A e PSMI 3/A, embora para o PSMI 3/A, o modelo apresentou baixo coeficiente de determinação ( $R^2 = 10,71\%$ ). Aparentemente, as quantidades de fósforo extraído pelo M1 não são afetadas pela variação da temperatura, pois a maioria dos solos não apresentou equações de ajuste, ficando em torno da média. Nos extratos do M3, houve uma tendência de comportamento polinomial cúbico para os solos PSMI 2/A, PSMI 3/A e PSMI 3/M (Figura 9). Nesses extratos, observou-se que a variação na temperatura de 15 para 20 °C acarretou numa diminuição das quantidades de fósforo extraído. Mas com o aumento da temperatura, entre 25 e 30 °C, o fósforo extraído passou a aumentar, porém, no momento em que é atingida a temperatura de 35 °C os teores extraídos voltam a diminuir. Embora a temperatura seja uma medida de energia cinética de um sistema, de modo que a elevação de temperatura implica em maior energia cinética média das moléculas e mais colisões (VOLLHARDT & SCHORE, 2004), o que, de certa forma, levar-nos-ia a esperar um aumento nas quantidades de fósforo extraído pelo M1 e M3, não se confirmou. Os resultados discordam de Stone (1971), que, estudando efeito da temperatura sobre a extração do fósforo por bicarbonato de sódio (Método de Olsen), verificou que houve aumento nas quantidades de fósforo extraído, embora que o método seja outro.

Analisando o efeito da temperatura em função de alteração das faixas de interpretação agronômicas, houve mudança nas faixas, principalmente, nas amostras em que as quantidades de fósforo se encontram dentro das faixas de interpretação, muito baixo e baixo (Apêndice G). Assim, a climatização dos laboratórios, entre 20 e 30 °C, principalmente, da solução extratora já possibilitaria diminuição da interferência causada pela variação da temperatura.

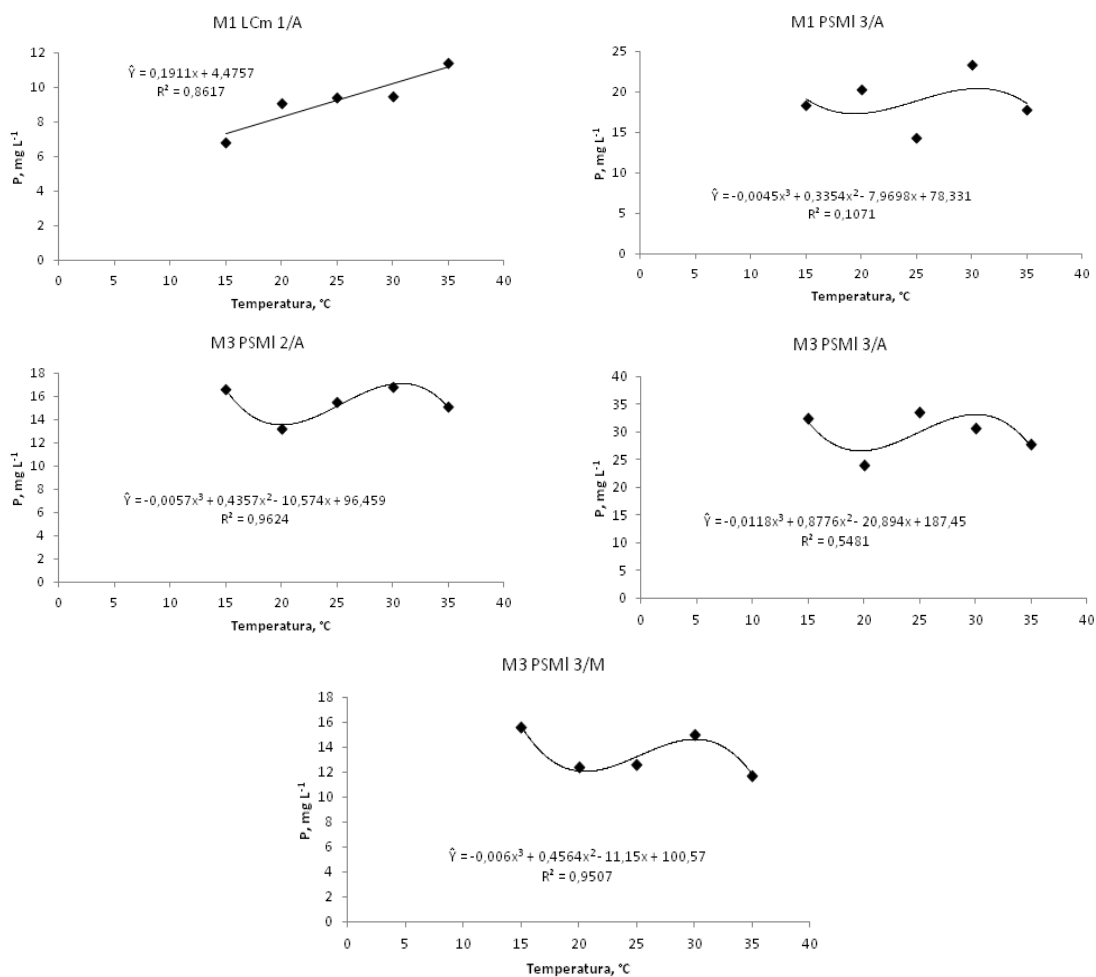


Figura 9 – Regressão entre as quantidades de fósforo extraído pelas soluções Mehlich-1 e Mehlich-3, nos diferentes solos e a temperatura.

M1 LCm 1/A (Mehlich-1, Latossolo Condor mato, classe textural 1, Faixa de P alto); M1 PSMI 3/A (Mehlich-1, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M3 PSMI 2/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria, classe textural 2, Faixa de P alto); M3 PSMI 3/A (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P alto); M3 PSMI 3/M (Mehlich-3, Planossolo Santa Maria lavoura, classe textural 3, Faixa de P médio).



## 5 CONCLUSÕES

1. O tamanho das partículas não afetou as quantidades de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1. O efeito do tamanho das partículas de solo é maior para a solução extratora M3, principalmente em solos argilosos.

2. O uso de frasco tipo “snap-cap” de 50 mL potencializou as quantidades de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 em relação ao frasco tipo erlenmeyer de 50 mL. Entretanto, para a solução de Mehlich-3 existe efeito combinado do tipo de frasco com a mineralogia do solo e o teor de fósforo da amostra.

3. A quantidade de fósforo extraído aumenta com o aumento do volume de vazio do frasco erlenmeyer de 50 mL para a solução extratora de Mehlich-1. Para solução de Mehlich-3 as quantidades de fósforo extraído foram afetadas pelo volume de vazio do frasco, mas não teve mesmo comportamento do M1.

4. Velocidades de agitação superiores a 120 oscilações por minuto provocam aumento nas quantidades de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3;

5. Tempo de repouso acima de 16 h aumentam as quantidades de fósforo extraído pela solução de M1. Para solução extratora Mehlich-3 o aumento do tempo de repouso provocou diminuição nas quantidades de fósforo extraído;

6. A reação do complexo fosfomolibdico com agente redutor tende a estabilizar no intervalo de 30 a 60 minutos, tanto para os extratos de M1 como M3;

7. A temperatura não exerceu efeito preponderante sobre a capacidade de extração dos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de análises de solo são utilizados para enquadrar um determinado solo em amplitudes de valores (faixas) de fertilidade, nas quais cada cultura apresenta uma probabilidade de resposta. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foram realizadas interpretações das possíveis alterações de faixas dos teores de fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 (APÊNDICES A, B, C, D, E, F e G) e, com base nestas, foram feitas algumas recomendações de padronização que poderiam ser consideradas pela ROLAS-RS/SC, a fim de minimizar prejuízos agronômicos quando da interpretação dos resultados dos laudos de análises de fósforo, emitidos pelos laboratórios da rede, como:

a) adotar frascos de extração de um único formato e fabricante a ser utilizado por todos os laboratórios de rotina para extração do fósforo;

b) padronizar a relação peso da amostra ( $\text{cm}^3$ ) para volume ( $\text{cm}^3$ ) de solução extratora em uma razão 3:30, sem alterações dessa quantidade pelos laboratórios, mesmo que mantendo a proporção, para evitar o efeito do volume de vazio dos frascos nas quantidades de fósforo extraído;

c) manter uma velocidade de agitação da mistura solo:solução entre 80 e 120 oscilações por minuto;

d) estabelecer um tempo de leitura da amostra não superior a 30 minutos após a adição do agente redutor;

e) recomendar que a temperatura ambiente dos laboratórios, para todas as etapas de execução do protocolo de análises do fósforo, esteja entre 20 e 30 °C.

Com base nas considerações apresentadas, as variações nos resultados das análises do fósforo no solo, seriam minimizadas e, praticamente, não haveria implicações quanto à interpretação agronômica dos mesmos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBOOLA, A. A., & OMUETI, J. A. I. Effect of some modification of extraction technique on extractable P in soils of southwest Nigeria. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, 11:653-675, 1980.

ANDRADE, F. V. et al. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **R. Bras. Ci. Solo**, 27:1003-1011, 2003.

BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M.; RIBEIRO, A. C.; NOVAIS, R. F. Sensibilidade de extratores químicos à capacidade tampão de fósforo. **R. Bras. Ci. Solo**, 7:243-249, 1983.

BARROW, N. J.; SHAW, T.C. Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate, I. separation of the factor affecting the amount of phosphate displaced from soil from those affecting secondary adsorption. **Geoderma**, 16:91-107, 1976.

BARROW, N.J.; The four laws of soil chemistry: The Leeper lecture 1998. **Australian Journal of Soil Research**, 37:787-829, 1999.

BERWANGER, A. L. et al., Alterações no teor de fósforo no solo com aplicação de dejetos líquidos de suínos. **R. Bras. Ci. Solo**, 32:2525-2532, 2008.

BISSANI, C. A. et al. **Fertilidade dos solos e manejo da adubação de culturas**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. 344p.

BORTOLON, L. **Métodos de avaliação da disponibilidade de nutrientes para as plantas em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Interpretação de resultados analíticos de fósforo pelos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 em solos do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, 32:2751-2756, 2008.

BRAIDA, J. A. et al., Comparação de métodos de determinação da disponibilidade de fósforo do solo para as plantas. **R. Bras. Ci. Solo**, 20:345-347, 1996.

BRASIL, E. C.; MURAOKA, T. Extratores de fósforo em solos da Amazônia tratados com fertilizantes fosfatados. **R. Bras. Ci. Solo**, 21:599-606, 1997.

CAJUSTE, L. J.; KUSSOW, W. R. Use and limitations of the North Carolina method to predict available phosphorus in some oxisols. **Tropical Agriculture**, 51:246-252, 1974.

CATANI, R. A.; NAKAMURA, P. N. Extração do fósforo nativo e do adicionado ao solo com várias soluções. **An. Esc. Super. Agric. Luiz de Queiroz**, Piracicaba, 1971. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0071-12761971000100021&Ing=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0071-12761971000100021&Ing=en&nrm=iso)>. Acesso em: 20 dez. 2012.

CERETTA, C. A. et al. Produtividade de grãos de milho, produção de matéria seca e acúmulo de nitrogênio, fósforo e potássio na rotação aveia preta/milho/nabo forrageiro com aplicação de dejetos líquidos de suínos. **Ciência Rural**, 35:1287-1295, 2005.

CESSA, R. M. A. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **R. Bras. Ci. Solo**, 33:1153-1162, 2009.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFS-RS/SC. **Manual de recomendação de adubação e decalagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre, SBCS/NRS, 2004. 400p.

CORNFORTH, I. S. The fate of phosphate fertilisers in soil. Department of Soil Science, Lincoln University. Disponível em: <<http://nzic.org.nz/ChemProcesses/soils/2D.pdf>>. Acesso em: 20 de maio de 2011.

ELIASON, R. Laboratory Factors of Importance to Soil Extraction. p. 10-12 In: BOYD, Ellis, **Recommended Chemical Soil Test Procedures**, 1998.

Embrapa Solos, Embrapa Informática Agropecuária; organizador Fábio Cesar da Silva. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, 1999. 370 p.

ERNANI, Paulo Roberto. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages: O autor, 2008. 230 p.

ESSINGTON, M.E. **Soil and water chemistry** – an integrative approach. Boca Raton: CRC Press, 2004. 534p.

ESTELA, J. M. & CERDÀ, V. Flow analysis techniques for phosphorus: an overview. **Talanta**, v.66, 307-331, 2005.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **R. Symposium**, 6:36-41, 2008.

GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. 2003. 247 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

GRIEBELER, G. **Controle de qualidade de análises de solos da Rede ROLAS-RS/SC e procedimentos estatísticos alternativos**. 2012. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)- Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

GYANESHWAR, P. et al. Role of soil microorganisms in improving P nutrition of plants. **Plant and Soil**, 245:83–93, 2002.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056p.

HUANG, L. et al. Effect of temperature on phosphorus sorption to sediments from shallow eutrophic lakes. **Ecological Engineering**, 37:1515-1522, 2011.

KOTZ, J. C. **Química e reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

LAZARUS, L. H.; CHOU, S. C. Modification of the Analysis of Phosphorus and Kinetics of the Reaction. **Analytical Biochemistry**, 45:557-566, 1972.

LEAL, A. A. X. et al. Validação e estimativa da incerteza do método de determinação de fósforo por espectrometria UV-Vis. **R. Analytica**, 32:28-34, 2007.

MACHADO, V. J. et al. Curvas de disponibilidade de fósforo em solos com diferentes texturas após aplicação de doses crescentes de fosfato monoamônico. **Biosci. J.** 27: 70-76, 2011.

MAKAROV, M.I. et al. Organic phosphorus compounds in particle-size fractions of mountain soils in the northwestern Caucasus. **Geoderma**, 118:101–114, 2004.

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

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, 15:1409-1416, 1984.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clays Miner.**, 7:317-327, 1960.

MELLIS, E. V.; RODELLA, A. A. Influência do tempo de agitação na adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em Latossolo tratado com lodo de esgoto. **Bragantia**, 67:977-982, 2008.

MELLO, J. W. V. & PEREZ, D. V.; Equilíbrio químico das reações no solo. In: MELO, V. de F. & ALLEONI, L. R. F. (Ed.) **Química e mineralogia do solo: Parte I – Conceitos básicos**. 1. ed. Minas Gerais: SBCS, 2009, 695 p.

MUSTAFA, G.; KOOKANA, G. S.; SINGH, B. Desorption of cadmium from goethite: effects of pH, temperature and aging. **Chemosphere**, 64:856-865, 2006.

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

**Programa de Controle de Qualidade da Rolas**. Disponível em: <<http://www.cnpt.embrapa.br/pesquisa/solos/rolas.htm>>. Acesso em: 10.05.2012.

RAIJ, B. van et al. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.

RAIJ, B. van; DIEST, A. van. Phosphate supplying power of rock phosphates in an Oxisol. **Plant and Soil**, 55:97-104, 1980.

RESENDE, M. et al., **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 5. ed. rev. Lavras: editora UFLA, 2007. 322 p.

RHEINHEIMER, D. dos S.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência. Rural**, 38:576-586, 2008.

RIBEIRO, B. T. et al., Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Quim. Nova**, 34:5-10, 2011.

ROLIM, M. V., et al. Efeito da moagem do solo no teor de fósforo disponível por Mehlich-1, resina em esferas e em lâminas. **R. Bras. Ci. Solo**, 32:1181-1190, 2008.

ROLIM NETO, F. C. et al. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Parnaíba (MG). **R. Bras. Ci. Solo**, 28:953-964, 2004.

SATO, S. & COMERFORD, N.B. Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid brazilian ultisol. **R. Bras. Ci. Solo**, 29:685-694, 2005.

SAWYER, J. E.; MALLARINO, A. P. Differentiating and Understanding the Mehlich-3, Bray, and Olsen Soil Phosphorus Tests. **Presented at the 19<sup>th</sup> Annual Crop Pest Management Short Course**, University of Minnesota, St. Paul, MN, Nov, 1999.

SCHLINDWEIN, Jairo André. **Calibração de métodos de determinação e estimativa de doses de fósforo e potássio em solos sob plantio direto**. 2003. 186 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SCHLINDWEIN, J. A. & GIANELLO, C. Calibração de métodos de determinação de fósforo em solos cultivados sob sistema plantio direto. **R. Bras. Ci. Solo**, 32:2037-2049, 2008 .

SIKORA, F. J. et al. Comparison of Colorimetric and ICP Determination of Phosphorus in Mehlich 3 Soil Extracts. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.** 36: 875-887, 2005.

SILVA, F. C. da; RAIJ, B. van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. **Pesq. Agropec. Bras.**, 34:267-288, 1999.

SIMS, J.T. Soil Test Phosphorus, In: **Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters**, editor. G.M. Pierzynski, 2000.

SOARES, R. et al. Comparação de métodos convencional e alternativo para determinação de sódio, potássio e fósforo em extratos de solos obtidos com solução de Mehlich-1. **R. Bras. Ci. Solo**, 36:105-112, 2012.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO, G. **The chemistry of Soil**. New York: Oxford Univ. Press, 1989. 277p.

STEINER, F. et al. Extraction methods and availability of phosphorus for soybean in soils from Paraná State, Brazil. **Ciências Agrárias**, 33:1005-1014, 2012.

STONE, B. Effect of temperature and shaking rate on sodium bicarbonate soluble phosphorus. **Can. J. Soil Sci.** 51:312-313, 1971.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 147p. (Boletim Técnico, 5)

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química Orgânica: estrutura e função**. trad. Ricardo Bicca de Alencastro et al., 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

WANG, S. et al. Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments. **J. Mater. Hazard.**, 28:95–105, 2006.



## **ANEXOS**

## ANEXO A – Descrição de procedimentos de execução do método Mehlich-1.

### 1.1 Método Mehlich-1

#### 1.1.1 Soluções

a) Solução extratora ( $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ):

Colocar 600 mL água destilada em balão volumétrico de 1L, adicionar 4,06 mL de HCl conc. e 0,69 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. Misturar e completar o volume a 1L.

b) Solução de Molibdato de amônio 0,38 % em HCl  $0,87 \text{ mol L}^{-1}$ :

Dissolver 3,8 g de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) em 150 mL de água destilada. Adicionar 71 mL de HCl concentrado e completar o volume a 1 L.

c) Solução ANS (ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico, sulfito de sódio e metabissulfito de sódio):

Preparar estoque de pó redutor, misturando e triturando em almofariz: 2,5 g de ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$ ) + 5,0 g de sulfito de sódio ( $\text{NaSO}_3$ ) + 146,0 g de metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). Armazenar a mistura em frasco escuro, por, no máximo, 40 dias. Dissolver 32 g do pó redutor em 200 mL de água destilada morna ( $50\text{-}60^\circ\text{C}$ ) em becker. Transferir para um frasco escuro e deixar em repouso até cristalizar (3-6 dias). Filtrar antes do uso. Usar no máximo em 3 semanas.

d) Solução Ácido Ascórbico 20% (m/v):

Pesar 20 gramas de ácido ascórbico, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume, colocar para agitar por 25 minutos, ou até, completa dissolução do ácido.

e) Padrão concentrado  $500 \text{ mg L}^{-1}$  P:

Pesar 2,196 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (p.a.), previamente seco, em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 1 hora. Dissolver em solução extratora em balão volumétrico de 1L.

f) Padrão diluído  $100 \text{ mg L}^{-1}$  P:

Diluir 100 mL do padrão concentrado em balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com solução extratora.

g) Padrões de trabalho:

Pipetar alíquotas de 0,0 – 1,0 – 2,0 – 3,5 – 5,0 – 7,5 e 10,0 mL do padrão diluído para balões volumétrico de 100 mL. Completar o volume com solução extratora. Estes padrões contêm 0,0 – 1,0 – 2,0 – 3,5 – 5,0 – 7,5 e 10,0  $\text{mg L}^{-1}$  de P.

### 1.1.2 Procedimento determinação do P

- a) Medir 3 g de solo em erlenmeyer de 50 mL.
- b) Adicionar 30 mL de solução extratora.
- c) Agitar por 5 minutos em agitador horizontal (120 oscilações por minuto).
- d) Deixar em repouso por 16 horas.
- e) Retira alíquota de 3 mL do sobrenadante.
- f) Adicionar 3 mL de molibdato de amônio à alíquota do extrato sobrenadante.
- g) Adicionar 3 gotas de solução redutora ANS.
- h) Determinar a absorbância em 660 nm em espectrofotômetro de massa UV-Vis, após 15 minutos.

## ANEXO B – Descrição de procedimentos de execução do método Mehlich-3.

### 1.2 Método Mehlich-3

#### 1.2.1 Soluções

a) Solução estoque de  $\text{NH}_4\text{F}$   $3,75 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ :

Adicionar 138,9 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  (p.a.) em 600 mL de água destilada em balão volumétrico de 1000 mL e misturar. Adicionar 73,05 g de EDTA (p.a.), misturar até dissolver o sal. Completar o volume a 1 L e estocar em frasco plástico de plástico escuro.

b) Solução extratora ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HNO}_3$   $0,013 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ):

Colocar, aproximadamente, 2 L de água destilada em um balão de plástico com capacidade de 2,5 L. adicionar 50 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (p.a.) e 20 mL da solução estoque e misturar. Adicionar 28,75 mL de ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  p.a.) e 2,05 mL de  $\text{HNO}_3$  (p.a.). Completar o volume e homogeneizar.

c) Demais soluções conforme descrito a partir do item 1.1.1.c do método Mehlich – 1.

#### 1.2.2 Procedimento determinação do P

a) Medir 3 g de solo em frascos erlenmeyer de 50 mL.

b) Adicionar 30 mL de solução extratora.

c) Agitar, por 5 minutos, em agitador horizontal (120 oscilações por minuto).

d) Deixar em repouso por 16 horas.

e) Retira alíquota de 3 mL do sobrenadante.

f) Adicionar 3 mL de molibdato de amônio à alíquota do extrato sobrenadante.

g) Adicionar 3 gotas de solução redutora ANS.

h) Determinar a absorvância em 660 nm em espectrofotômetro de massa UV-Vis, após 15 minutos.

## **APÊNDICES**

Apêndice A – Alterações nas faixas de interpretação agrônômica dos resultados de fósforo extraído pela solução Mehlich-1 em função do tamanho das partículas de solo.

Solo	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AII	CBGm	PSMI
Textura/nível	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
<b>Moagem</b> (Ø mm)	<sup>(1)</sup> Faixas de interpretação agrônômica de P										
	<b>Mehlich-1</b>										
0,300	A	A	B	B	A	MB	MB	A	M	M	M
0,600	A	A	MB	B	A	MB	MB	A	M	M	M
0,850	A	A	B	B	A	MB	MB	A	M	M	M
1,700	A	A	B	B	A	MB	MB	A	M	M	M
<b>2,000</b>	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>MB</b>	<b>MB</b>	<b>A</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>M</b>

<sup>(1)</sup>Faixas de interpretação de P: (MB) muito baixo, (B) baixo, (M) médio, (A) alto e (MA) muito alto.

Apêndice B – Alterações nas faixas de interpretação agrônômica dos resultados de fósforo extraído pela solução Mehlich-1 em função do tipo de frasco.

Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AII	CBGm	PSMI
Textura/ Nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
<b>Frasco</b>	<sup>(1)</sup> Faixas de interpretação agrônômica de P										
	<b>Mehlich – 1</b>										
Erlenmeyer	A	A	B	B	A	MB	MB	A	M	M	M
Snap-cap	MA	A	B	M	A	B	MB	MA	MA	A	M

<sup>(1)</sup>Faixas de interpretação de P: (MB) muito baixo, (B) baixo, (M) médio, (A) alto e (MA) muito alto.

Apêndice C – Alterações nas faixas de interpretação agrônômica dos resultados de fósforo extraído pela solução Mehlich-1 em função do volume de vazio do frasco.

Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AII	CBGm	PSMI
Textura/ Nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
<b>Volume vazio (mL)</b>	<sup>(1)</sup> Faixas de interpretação agrônômica de P										
	<b>Mehlich – 1</b>										
39,0 (1:10)	MA	MA	M	M	A	B	B	MA	A	A	M
33,5 (1,5:15)	MA	MA	B	B	A	B	MB	MA	A	A	M
27,5 (2,5:25)	A	A	B	B	A	B	MB	MA	M	M	M
<b>17,0 (3:30)</b>	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>MB</b>	<b>MB</b>	<b>A</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>M</b>
6,0 (4:40)	M	M	MB	B	M	MB	MB	A	B	B	B

<sup>(1)</sup>Faixas de interpretação de P: (MB) muito baixo, (B) baixo, (M) médio, (A) alto e (MA) muito alto.

Apêndice D – Alterações nas faixas de interpretação agrônômica dos resultados de fósforo extraído pela solução Mehlich-1 em função da velocidade de agitação.

Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AII	CBGm	PSMI
Textura/nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Velocidade (opm)	<sup>(1)</sup> Faixas de interpretação agrônômica de P										
Mehlich-1											
80	A	A	B	B	M	B	MB	A	M	M	M
100	A	A	B	B	M	MB	MB	A	M	M	M
<b>120</b>	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>MB</b>	<b>MB</b>	<b>A</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>M</b>
140	A	A	B	B	A	B	MB	MA	M	A	M
160	MA	MA	B	M	A	B	MB	MA	A	A	A

<sup>(1)</sup>Faixas de interpretação de P: (MB) muito baixo, (B) baixo, (M) médio, (A) alto e (MA) muito alto.

Apêndice E – Alterações nas faixas de interpretação agrônômica dos resultados de fósforo extraído pela solução Mehlich-1 em função do tempo de repouso da solução extratora e a amostra.

Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AII	CBGm	PSMI
Textura/nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Tempo Extração (h)	<sup>(1)</sup> Faixas de interpretação agrônômica de P										
Mehlich-1											
8	A	A	B	B	A	B	MB	A	M	M	M
12	A	A	B	B	A	MB	MB	A	M	M	M
<b>16</b>	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>MB</b>	<b>MB</b>	<b>A</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>M</b>
20	A	A	B	B	A	B	B	A	M	M	M
24	A	A	B	B	A	B	MB	MA	M	M	M

<sup>(1)</sup>Faixas de interpretação de P: (MB) muito baixo, (B) baixo, (M) médio, (A) alto e (MA) muito alto.

Apêndice F – Alterações nas faixas de interpretação agrônômica dos resultados de fósforo extraído pela solução Mehlich-1 em função do tempo de reação do complexo fosfomolibdico e o agente redutor ANS.

Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AII	CBGm	PSMI
Textura/nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Tempo reação (min)	<sup>(1)</sup> Faixas de interpretação agrônômica de P										
Mehlich-1											
<b>15</b>	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>MB</b>	<b>MB</b>	<b>A</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>M</b>
30	A	A	B	B	A	MB	MB	MA	M	A	M
45	A	A	B	B	A	B	B	MA	M	A	M
60	A	A	B	B	A	B	B	MA	M	A	M
120	A	A	M	B	A	B	MB	MA	A	A	A

<sup>(1)</sup>Faixas de interpretação de P: (MB) muito baixo, (B) baixo, (M) médio, (A) alto e (MA) muito alto.

Apêndice G – Alterações nas faixas de interpretação agronômica dos resultados de fósforo extraído pela solução Mehlich-1 em função da temperatura.

Solo <sup>(1)</sup>	LCm	LCI	LFWc	LBVm	PSMI	NFWm	NFWc	PSMI	AI	CBGm	PSMI
Textura/nível <sup>(2)</sup>	1/A	1/A	1/B	1/B	2/A	2/MB	2/MB	3/A	3/M	3/M	3/M
Temperatura (°C)	<sup>(1)</sup> Faixas de interpretação agronômica de P										
	Mehlich-1										
15	A	A	MB	B	A	MB	MB	A	M	M	M
<b>20</b>	<b>A</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>A</b>	<b>MB</b>	<b>MB</b>	<b>A</b>	<b>M</b>	<b>M</b>	<b>M</b>
25	A	A	B	B	A	MB	MB	A	M	M	M
30	A	A	B	B	M	B	MB	A	M	M	M
35	A	A	M	M	A	B	B	A	M	M	M

<sup>(1)</sup>Faixas de interpretação de P: (MB) muito baixo, (B) baixo, (M) médio, (A) alto e (MA) muito alto.