

Análises químicas do solo e o controle de qualidade dos laboratórios

Deleon Bernardes Assunção¹, Flávia Andrea Nery Silva²

Resumo – A agricultura moderna exige o uso de fertilizantes e corretivos em quantidades adequadas para atender a critérios econômicos, as necessidades das culturas e conservar e/ou propiciar aumentos na fertilidade do solo, entre outros fatores esta melhoria pode ser atingida através da avaliação da disponibilidade de nutrientes existentes no solo e neutralização de elementos tóxicos. Neste contexto, a análise da fertilidade das terras tem sido um dos principais veículos de transferência aos produtores de tecnologia obtida através de pesquisas, e também uma das principais ferramentas a serem utilizadas para a racionalização dos custos com adubação e calagem de culturas. Para a sua recomendação é indispensável que se utilize dos resultados da análise de solo da maneira mais eficiente possível, desta forma, observa-se a grande importância dos laboratórios de análise de amostras de terra, que tem como função fazer a sua caracterização química e física. A análise de amostras de terra disponibiliza ao produtor rural informações imprescindíveis ao sucesso da sua lavoura e cabe aos laboratórios prezar pelo controle de qualidade das suas operações.

Palavras Chave: Análise, solo, laboratório, qualidade.

Chemical analysis of soil and the quality control of laboratories

Abstract - Modern agriculture requires the use of fertilizers and in adequate quantities to meet the economic criteria, the crop needs and maintain and/or enable increases in soil fertility, among other factors this improvement can be achieved by assessing the availability of nutrients in the soil and neutralization of toxic elements. In this context, the analysis of fertility of the soil has been a major vehicle for transfer to producers of technology obtained through research, and also one of the main tools to be used to rationalize the cost of liming and fertilization of cultures. In its recommendation is vital to use the results of soil analysis, the most efficient manner possible, thus, there is the great importance of the laboratory analysis of soil samples, which is designed to make its chemical and physical characterization. The analysis of soil samples provides essential information for the agricultural producers to the success of their crops and it is laboratories appreciate the quality control of its operations.

Keywords: Analysis, soil, laboratory, quality.

INTRODUÇÃO

As análises químicas e físicas de amostras de terra no Brasil antes de 1965 eram realizadas por laboratórios vinculados a instituições de pesquisa e faculdades de Agronomia, com o passar dos anos os laboratórios se multiplicaram, e a análise de amostras de terra passou a ser realizada por diversas organizações, e observou-se também uma ampliação dos serviços prestados por laboratórios privados, abrangendo também análise foliar, de fertilizantes, corretivos, em alguns casos rações, e também a prestação de

serviços de consultoria e assistência técnica (RAIJ, 1991).

Para se obter sucesso na recomendação de corretivos e fertilizantes, é preciso observar, principalmente, os procedimentos corretos a serem adotados na coleta e conseqüente preparo da amostra de terra (CFSG, 1988). Segundo Silva (1999), a amostragem consiste em um conjunto de operações que permite extrair porções de terra de uma determinada área, que devidamente reduzidas e combinadas a tamanho apropriado, fornece uma parcela significativamente representativa do sistema.

¹ Agência Goiana de Defesa Agropecuária –AGRODEFESA, CEP: 74.140-020, Goiânia-GO. . Email: deleon_bernardes@yahoo.com.br

² Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Instituto de Ciências Agrárias, CEP: 38400-902, Uberlândia-MG. Email: flavia_nery@hotmail.com

A confiabilidade dos resultados de uma análise está relacionada diretamente com o uso correto dos equipamentos utilizados para medidas de massa e volume (RAIJ et al., 2001). Segundo Raij et al. (1987) o número e o tipo de materiais utilizados em um laboratório de solos variam de acordo com a técnica adotada tanto nos processos de extração como na quantificação.

De acordo com Raij et al. (1987) e Tomé Júnior (1997) os principais equipamentos utilizados nas determinações químicas são o colorímetro, fotômetro de chama, espectrofotômetro de absorção atômica e medidores de pH, e ressaltam que as diversas atividades de rotina dentro de um laboratório de análise de solos devem seguir padrões e especificações, desde a lavagem de material utilizado, de reagentes analíticos até o processamento das informações referentes aos resultados obtidos na análise.

Um ponto fundamental é a participação do laboratório de solos em um programa interlaboratorial de controle de qualidade dos resultados visando minimizar as diferenças de resultados entre os laboratórios, e visando a uniformização e aprimoramento analítico, através de reuniões, análise de amostras iguais por todos laboratórios e troca de informações (RAIJ, 1991).

Esta revisão foi desenvolvida com os objetivos de identificar os principais métodos químicos de análise do solo utilizados no

Brasil, como também os programas de controle de qualidade dos laboratórios.

REVISÃO

Análises químicas de amostras de terra para avaliação da fertilidade

Segundo Raij (1981), as análises mais comuns realizadas em todos os laboratórios de análise de amostras de terra com o objetivo da avaliação da fertilidade são: pH em água, KCL ou CaCl₂; potássio (K); fósforo (P); cálcio (Ca) e magnésio (Mg) ou cálcio + magnésio (Ca + Mg); alumínio (Al); carbono orgânico (C); textura; pH SMP ou hidrogênio + alumínio (H + Al), e Silva (1999) cita além das determinações citadas anteriormente, as determinações do sódio (Na) e micronutrientes.

No caso das determinações dos nutrientes disponíveis (P, K, Ca e Mg), acidez trocável (Al), acidez potencial (H + Al) e micronutrientes, a análise química segue duas etapas, a primeira é a extração que é realizada através da homogeneização da amostra de terra com soluções extratoras apropriadas, após esta etapa é realizada a decantação ou filtração, onde o extrator fará com que, as formas extraíveis ou trocáveis do teor trocável do nutriente existente naquela amostra de solo aquela sejam deslocadas para a solução ou sobrenadante. A segunda etapa é a determinação onde se faz a quantificação dos teores extraídos, presentes no sobrenadante,

através de aparelhos ou reações químicas apropriadas (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

Determinação da acidez ativa ou pH do solo e da acidez potencial

A reação de uma solução, seja esta ácida, neutra ou alcalina, pode ser conhecida através da atividade dos íons H^+ nesta solução. Tal atividade é expressa como potencial de hidrogênio, ou simplesmente: $pH = -\log a [H^+]$ (Lopes et al., 1991). De acordo com Raij et al. (1987) a determinação da atividade do íon H^+ em suspensões de amostras de terra, tem como base o emprego de água ou soluções de KCl 1 mol L^{-1} ou $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente o pH da suspensão é determinado com o emprego de um potenciômetro.

A acidez ativa do solo refere-se ao hidrogênio que se encontra dissociada na forma de H^+ e é determinada através do pH (RAIJ, 1991). A determinação do pH baseia-se na medição do potencial eletronicamente por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão solo/líquido, podendo este último ser água, KCl ou $CaCl_2$ (EMBRAPA, 1997). Segundo Tomé Júnior (1997) utiliza-se água e $CaCl_2$ para fins de fertilidade do solo em laboratório de rotina de análises, e o pH em KCl é utilizado para levantamentos pedológicos.

De acordo com Silva (1999), a medida do pH em água tem seus resultados bastante

influenciados pela presença de sais ou pelo revestimento dos eletrodos do potenciômetro com óxidos de Fe e Al, que podem variar de acordo com época da coleta das amostras ou pelo próprio manuseio da amostra de terra, devido a isso, a determinação do pH em solução de $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ tem sido utilizada com a finalidade de reduzir tais influências.

Segundo Raij et al. (1987) a concentração de $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ evita as variações estacionais no valor do pH, pois é suficiente para padronizar as variações de sais entre amostras. O pH em $CaCl_2$ representa a atividade do íon H^+ mais próxima daquela que acontece no ambiente radicular dos vegetais, devido a sua concentração salina ser semelhante aquela observada na maioria dos solos considerados férteis, associado a abundância do íon Ca^{2+} na maioria dos solos.

A determinação da acidez potencial fornece os teores de H^+ e Al^{3+} , e é também conhecida como pH SMP (RAIJ, 1991). Para tal, existem dois processos, o de extração seguida da determinação, feita utilizando-se uma solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tamponada em pH 7,0, e um processo indireto, através do chamado índice SMP. (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

De acordo com Tomé Júnior (1997), no método de extração utiliza-se uma solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tamponada em pH 7,0, que após ser homogeneizada juntamente com uma amostra de terra por 15

minutos é decantada até se obter um sobrenadante límpido, a partir de uma alíquota deste sobrenadante é feita a titulação com NaOH diluído na presença de um indicador, a fenolftaleína. A concentração de NaOH é ajustada de tal forma que o volume gasto de titulante seja numericamente correspondente ao teor de H + Al do solo.

De acordo com Silva et al. (2006) esse método tem apresentado algumas limitações, como o consumo de grande quantidade de reagente por amostra, o que eleva o custo da determinação, e a difícil visualização do ponto de viragem do indicador fenolftaleína.

O método indireto, conhecido como índice SMP (Shoemaker, Mclean e Pratt), faz o uso de uma solução tampão SMP, que consiste em uma mistura de sais neutros com diversos tampões, objetivando-se um decréscimo linear do pH quando titulada potenciométricamente com ácido forte (SILVA, 1999).

A solução SMP tamponada em pH 7,5, foi desenvolvida para a utilização como um método rápido na determinação da necessidade de calagem de solos, sendo empregada no Brasil nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Essa solução ao ser misturada com amostras de terra, se comporta como um ácido fraco, o pH desta suspensão formada por solo + SMP assume valores menores que 7,5, sendo essa redução proporcional ao teor de H + Al existente no solo (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

De acordo com Lopes et al. (1991), este método indireto, índice SMP, apesar de tornar a rotina do laboratório mais fácil, somente fornece resultados confiáveis quando for utilizada uma curva calculada especificamente para os solos daquela determinada região em questão.

Segundo Silva et al. (2006), no Brasil, o método de determinação da acidez potencial com a solução de acetato de cálcio a 0,5 mol L⁻¹ e pH 7,0 é considerado como padrão.

Determinação de cálcio, magnésio e alumínio trocáveis

De acordo com Silva (1999), para a determinação de Ca, Mg e Al trocáveis, na maioria dos laboratórios brasileiros utiliza-se o extrator KCl 1 mol L⁻¹, e segundo Tomé Júnior (1997) o íon K⁺ em alta concentração, provoca o deslocamento dos íons Ca, Mg e Al adsorvidos as cargas dos colóides do solo, tomando seus lugares, e os colocando em solução.

Os processos utilizados para a quantificação de Ca e Mg trocáveis no extrato são a titulação com o emprego do ácido etilenodiaminotetracético, conhecido como EDTA 0,025 mol L⁻¹, e através da espectrofotometria de absorção atômica (SILVA, 1999). De acordo com Raij (1966) a dosagem de cálcio e magnésio em soluções pode ser feita rapidamente pelo EDTA, que atua como um agente complexante de notável importância em determinações analíticas de

cátions metálicos. O processo de titulação com EDTA baseia-se primeiramente na determinação conjunta da quantidade de cálcio e magnésio, onde uma solução contendo EDTA é gotejada no extrato, formando assim quelatos com os átomos de cálcio e magnésio, que são quantificados pelo volume de solução EDTA gasto na titulação, e o ponto de viragem da cor vermelho-arroxeadada para azul puro ou esverdeada, determinado por um indicador específico. Em seguida é determinada a quantidade de cálcio isoladamente, utilizando o mesmo princípio citado anteriormente, porém valendo-se de uma solução de KOH a 10%, onde o magnésio também seja precipitado, e o teor de magnésio é obtido pela diferença entre os resultados dessas determinações (TOMÉ JÚNIOR, 1997; EMBRAPA, 1997).

Nas titulações do cálcio e magnésio é importante levar em consideração o pH do meio, que para cálcio + magnésio deve ser 10, e para cálcio isoladamente deve ser 12,5. Além dos indicadores, os mais usados para cálcio + magnésio, o negro de eriocromo T ou ério T, e para o cálcio isoladamente o azul de eriocromo R, ou calcon ou Murexida (RAIJ et al., 1987; EMBRAPA, 1997).

De acordo com Tomé Júnior (1997), o termo acidez trocável refere-se aos íons H^+ e Al^{3+} adsorvidos na superfície dos íons dos ácidos que compõem o Mehlich 1 extraem o K^+ adsorvido a superfície das argilas (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

Em laboratórios de solos do Estado de São Paulo, quando se utiliza a resina de carga positiva para a extração do fósforo, costuma-se utilizar juntamente na mesma agitação a resina de carga negativa, que extrai também o potássio trocável (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

Boeira et al. (2004) avaliaram a extração com NH_4Cl 1 mol L^{-1} (cloreto de amônio) na determinação simultânea dos cinco cátions trocáveis: Al, Ca, Mg, K e Na, em comparação aos extratores KCl e Mehlich 1, e concluíram que a solução de NH_4Cl é uma opção conveniente para a extração destes cátions trocáveis do solo. Yamada e Roberts (2005) observaram boa relação entre os teores de potássio extraídos pelos seguintes extratores: resina de troca iônica, Mehlich 1, acetato de amônio a pH 7,0 e HNO_3 fervente.

Segundo Tomé Júnior (1997), os extratores mais utilizados no Brasil são o Mehlich 1 e a resina trocadora de íons, não sendo verificadas grandes variações entre os teores quantificados pelos dois métodos ao contrário do que é observado para o fósforo. A determinação do potássio pode ser feita através da leitura direta pelo fotômetro de chama e também pelo espectrofotômetro de absorção atômica, porém este último método tem seu uso reduzido devido ao alto custo na aquisição de lâmpada de cátodo oco e a chama utiliza o acetileno, que é um gás mais caro que o butano (RAIJ et al., 1987). O fotômetro de chama quantifica os fótons luminosos emitidos pelos átomos de potássio

que são excitados pelo calor de uma chama de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) atingindo temperaturas próximas de 700° C, e anteriormente a leitura do extrato o aparelho deve ser calibrado com solução conhecida de potássio (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

Determinação de micronutrientes (cobre, ferro, manganês, zinco e boro)

De acordo com Raij (1991), a extração e determinação de micronutrientes em solos é mais complexa que a convencional de macronutrientes, pois problemas como contaminações, tanto na fase de amostragem através de ferramentas inadequadas, como também na fase laboratorial pelo emprego de reagentes muitas vezes impróprios para tais determinações, podem causar erros. Os micronutrientes apresentam-se em teores baixos sendo de difícil detecção, aumentando o erro analítico e ainda não há concordância nos métodos a serem usados no Brasil (RAIJ, 1991).

Os laboratórios de análises de amostras de terra no Brasil têm utilizado diferentes soluções extratoras para a quantificação de micronutrientes, nas quais destacam-se os ácidos diluídos, complexantes orgânicos e soluções salinas diluídas, porém tais soluções vêm sendo utilizadas sem uma devida e criteriosa avaliação de eficiência (ORTIZ et al., 2007).

Segundo Raij (1991) na extração de metais, tais como Cu, Fe, Zn e Mn, têm sido empregados muitos extratores, sendo indicado atualmente o uso de DTPA, Mehlich 1 ou de HCl 0,1 mol L⁻¹. No caso do elemento boro o método de extração com água quente ainda é o mais utilizado, sendo este proposto por Berger e Truog (1940) (RAIJ, 1991).

O princípio da determinação de micronutrientes em amostras de terra consiste na extração dos microelementos através de solução quelante, dietilenotriaminopentacético (DTPA) ou solução mista de ácidos, como o extrator de Mehlich 1, seguindo-se a determinação dos seus teores através da espectrofotometria de absorção atômica (EMBRAPA, 1997). Raij et al. (2001), cita, além da espectrofotometria de absorção atômica, a espectrofotometria de emissão em plasma (ICP-AES) para a determinação de micronutrientes.

O método de extração através do DTPA está entre os mais eficientes para a avaliação de micronutrientes (SILVA, 1999). O princípio do método DTPA, desenvolvido por Lindsay e Norvell (1978), é a complexação dos metais (RAIJ et al., 2001). De acordo com ABREU et al. (1997), em seus estudos realizados em solos do Estado de São Paulo, verificaram que os valores de correlação obtidos entre os teores de Zn ou de Cu em amostras de solo extraídos pelo DTPA e seus teores na planta se mostraram iguais ou melhores do que aqueles obtidos utilizando-se

os extratores Mehlich 1 e HCl que são aqueles comumente utilizados no Brasil.

Na maioria dos laboratórios do Estado do Paraná, utiliza-se solução Mehlich 1, proposta por Nelson e Mehlich (1953) para extrair os micronutrientes Fe, Cu, Zn e Mn em amostras de solos, pois a adoção de tal extrator não implica em custos adicionais e também dispensa adaptações da estrutura física dos laboratórios, pois já é utilizado rotineiramente para extração de P e de K do solo (ORTIZ et al., 2005).

Segundo Ortiz, Brito e Borkert (2007) em estudo realizado no município de Mamborê-PR, utilizando amostras superficiais coletadas da camada de 0 a 20 cm e de forma aleatória de um Latossolo Vermelho distrófico de textura franco arenosa, comparando os extratores Mehlich 1 e DTPA para a quantificação de zinco, cobre e manganês, observou que o extrator Mehlich 1 foi o que extraiu as maiores quantidades destes micronutrientes e as maiores diferenças entre as quantidades extraídas foram observadas para o elemento manganês, extraído com a solução Mehlich 1, como pode ser visualizado na tabela 1.

forma trocável às cargas negativas dos colóides do solo, porém as quantidades de íons H^+ são tão pequenas na forma trocável que pode-se dizer que a acidez trocável é o mesmo que alumínio trocável.

Segundo Silva (1999) utiliza-se para a extração do Al^{3+} do solo o KCl 1 mol L^{-1} e os

íons extraídos podem ser determinados pela titulação ácido-base ou, pela espectrofotometria de absorção atômica, por meio de leitura direta no aparelho (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

No caso da titulação, esta é feita com o titulador NaOH 0,025 mol L^{-1} diluído com um indicador, a fenolftaleína ou azul de bromotimol. Quando a solução de NaOH entra em contato com o extrato, as hidroxilas (OH^-) reagem com os íons de Al^{3+} formando o hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) que é insolúvel, até que todos os íons Al^{3+} sejam consumidos e então o indicador mude de cor indicando o fim da reação. O NaOH tem sua concentração ajustada de forma tal que o seu volume gasto na titulação corresponde a quantidade de Al presente no solo, sem necessidade de cálculos após a leitura (TOMÉ JÚNIOR, 1997; EMBRAPA, 1997).

Determinação da matéria orgânica

O teor de matéria orgânica de uma amostra de terra pode ser determinado por métodos diretos ou indiretos, entre os diretos temos a queima da matéria orgânica a 500°C, que necessita de altas temperaturas tornando assim a análise cara e perigosa, ou a digestão da matéria orgânica com água oxigenada concentrada, mas neste caso a oxidação não é completa, e devido a tais limitações, tem-se preferência pelos métodos indiretos (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

De acordo com Raij e Quaggio (1983) os métodos indiretos para se determinar a matéria orgânica do solo se baseiam na oxidação do carbono orgânico por dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico, sendo no primeiro método empregada a titulação (método de Walkley-Black), e no outro a colorimetria.

No método de Walkley-Black, o dicromato de potássio é utilizado em excesso em relação ao teor esperado de carbono orgânico, sendo uma parte deste dicromato usada para oxidar o carbono orgânico que transforma-se em CO₂ e a restante, sendo esta titulada com sulfato ferroso na presença do indicador difenilamina. Após a viragem e então calcula-se a quantidade de carbono através da quantidade gasta de sulfato ferroso na titulação (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

O método colorimétrico foi desenvolvido por Quaggio e Raij, recorrendo a modificações em um método já utilizado nos Estados Unidos (RAIJ et al., 1987). Este método difere do método de Walkley-Black nos seguintes aspectos: a oxidação é feita a frio, apenas agita-se o solo em uma solução de dicromato e ácido sulfúrico; utiliza-se o dicromato de sódio no lugar do dicromato de potássio, por este ser um sal de maior solubilidade; e não se determina o excesso de dicromato por titulação, mas determina-se por colorimetria o íon Cr³⁺ que é formado na reação de oxi-redução, oxidação do carbono

orgânico e redução do dicromato (LIMA, 2003).

A determinação direta da quantidade de íons Cr³⁺ através da colorimetria é obtida medindo-se a intensidade da cor esverdeada produzida por tais íons em solução. Esta determinação requer a montagem de uma curva-padrão de calibração, feita com uma série de amostras de solo, determinando-se o teor de matéria orgânica por titulação, pois apresenta maior precisão (RAIJ et al., 2001).

De acordo com Raij et al. (1987), os resultados obtidos pelo método de Walkley-Black são mais precisos do que os obtidos por colorimetria, porém, em um laboratório que manuseia um número elevado de amostras este método se torna inconveniente devido ao tempo gasto nas titulações, sendo assim mais conveniente o uso do método colorimétrico.

Ebeling (2006) cita também o método do analisador elementar, conhecido como CHN, que permite a quantificação do teor total de C em uma amostra, valendo-se do princípio de que elementos simples são convertidos em gases e podem então ser quantificados, porém seu uso é limitado nas condições de solos com altos teores de carbonatos e naqueles solos com presença de carvão.

Este método exige muita precisão e alto grau de representatividade da amostra, pois o equipamento trabalha com pequenas quantidades de material, de 1 a 3 mg, embora, de acordo com Perez et al. (2001), estudando

solos de diversas regiões do Brasil, verificaram que o uso de 100 mg de amostra foi muito mais confiável do que de 10 mg.

Determinação do fósforo disponível

O elemento P (fósforo) pode ser determinado na sua forma trocável, apresentando assim boa correlação com a absorção deste elemento do solo pelas plantas (LIMA, 2003).

É encontrada nas diferentes regiões do mundo uma grande variedade de métodos de extração de fósforo de solos, tal fato demonstra a complexidade do padrão deste elemento no solo, e a falta de um método considerado mais adequado (RAIJ, 1991). Diversos métodos de extração podem ser utilizados, entre estes pode-se destacar: o Mehlich 1, Bray 1, resina trocadora de ânions e Mehlich 3, porém a eficiência destes depende principalmente das suas características em relação às do solo e da interação do P com o solo (OLIVEIRA et al., 2007). Silva et al. (2008) ressalta que para solos de reação alcalina ou calcários, deve-se usar extratores alcalinos, como o extrator de Olsen.

Segundo Tomé Júnior (1997), no Brasil, dependendo da região são empregados os extratores Mehlich 1 e a resina de troca aniônica, e a existência destes dois métodos sempre proporcionou dúvidas entre os

profissionais sobre qual destes melhor caracteriza a condição do solo em fornecer o elemento fósforo para as culturas.

O extrator de Mehlich 1, conhecido também como solução duplo-ácida ou de Carolina do Norte, constituído de HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹, empregado também como extrator de potássio, sódio e micronutrientes do solo, atua solubilizando o elemento fósforo através do efeito do pH, entre 2,0 e 3,0, e o íon Cl⁻ tendo o papel de restringir a reabsorção dos fosfatos recém-extraídos (SILVA, 1999).

De acordo com Silva et al. (1999) a utilização de extratores ácidos, como o Mehlich 1, em solos corrigidos com fosfatos de baixa solubilidade, proporciona valores superestimados do P disponível, não apresentando boa correlação com os rendimentos das culturas. Segundo Raij (1999) os extratores ácidos subestimam o teor do P disponível em solos argilosos, mesmo quando o histórico da área indica ausência de respostas de plantas à adubação fosfatada.

Os extratores ácidos possuem a vantagem para uso rotineiro em laboratório, o fato de fornecer extratos límpidos por sedimentação, ocasionada por uma maior velocidade de decantação das suspensões, dispensando a filtração (RAIJ et al., 1987).

Quanto as resinas de troca aniônica estas são formadas por hidrocarbonetos em cadeia tridimensional contendo grupos químicos com cargas elétricas, e são produtos

sintéticos de estrutura porosa e flexível, onde tais cargas atraem íons de forma trocável assim como acontece com os colóides do solo. (TOMÉ JÚNIOR, 1997).

De acordo com Silva et al. (1999) a utilização de resinas de troca iônica teoricamente corrigem ou minimizam alguns problemas apresentados pelos extratores ácidos, como a superestimar valores de fósforo disponível em determinadas condições, e apresenta melhor correlação com respostas à adubação fosfatada.

O método de extração com resinas aniônicas, segundo Raij (1991), é mais complexo que os demais, e necessita de longo período de extração (16 horas), separação da resina e extração do P da resina. Segundo Tomé Júnior (1997) os métodos que utilizam resinas de troca aniônica têm sido hoje utilizados somente por laboratórios do Estado de São Paulo que seguem o método desenvolvido pelo Instituto Agrônomo de Campinas.

Independente do extrator utilizado, a determinação do fósforo em solução pode ser feita através da colorimetria, onde através da intensidade de cor azul ou amarelo refletida pelas moléculas formadas, estabelece-se uma relação entre concentração de P em solução e a absorvância em um determinado comprimento de onda (440 ou 660 nm, dependendo do método utilizado), através do aparelho conhecido como colorímetro ou espectrocolorímetro (LIMA, 2003).

Determinação do potássio trocável

De acordo com Raij (1981), na maioria dos países, a determinação do potássio do solo leva em consideração os seus teores na forma trocável, que é atualmente o critério mais usado para diagnosticar o estado de carência deste elemento, e no processo de extração são utilizadas soluções salinas ou de ácidos fortes diluídos.

Segundo Kaminski et al. (1998) o potássio disponível, índice utilizado para diagnosticar a disponibilidade deste elemento e recomendação de adubação para os solos e culturas do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, é estimado pelo extrator de Mehlich 1. Quando utilizado este extrator para extrair o fósforo disponível, o mesmo extrato pode ser utilizado para a determinação do potássio trocável, pois o Ortiz et al. (2007) concluíram em seus estudos que os coeficientes de correlação entre os extratores Mehlich 1 e DTPA, para extração de Zn, Cu e Mn em amostras de solo arenoso, são significativos, e que extrator Mehlich 1 é mais indicado para a extração conjunta de zinco, cobre e manganês uma vez que substitui com vantagens o DTPA e se adapta facilmente a rotina dos laboratórios.

Tabela 1. Teores mínimos e máximos (mg_dm^{-3}) de Zn, Cu e Mn extraídos com soluções Mehlich 1 e DTPA em um LVd – Latossolo Vermelho distrófico, textura franco arenosa do município de Mamborê, PR. Camada de 0-20 cm.

Extrator	Zinco	Cobre	Manganês
Mehlich 1	0,39 – 1,63	1,02 – 1,94	20,99 – 46,73
DTPA	0,46 – 0,95	0,73 – 1,48	3,05 – 6,01

FONTE: Ortiz et al. (2007).

Controle de qualidade dos laboratórios

Segundo Raij et al. (1987) os erros analíticos prejudicam tanto a precisão, que está relacionada com a proximidade em relação ao valor verdadeiro, quanto à exatidão dos resultados, referindo-se à concordância das medidas entre si, e podem ser divididos em erros determinados ou sistemáticos que são conhecidos e tem valores definidos, e podem ser corrigidos no resultado final, como limitações de equipamentos de laboratório, calibração inadequada de buretas e pipetas, erros pessoais como verificação da mudança de cor de um indicador, e erros indeterminados que não possuem valores definidos e somente através de procedimentos estatísticos podem ser considerados.

O controle de qualidade realizado diariamente em um laboratório de solos tem como objetivo decidir se tais resultados analíticos obtidos são aceitáveis ou devem ser descartados (RAIJ et al., 2001). Segundo Silva (1999) a qualidade dos resultados fornecidos pelo laboratório não deve se limitar apenas ao controle analítico, mas deve envolver diversos outros cuidados que

transcendem a análise, como a definição da responsabilidade pelo laboratório ou pelo controle de qualidade, treinamento do pessoal envolvido nas diversas atividades, descrição e fácil acesso aos procedimentos laboratoriais, documentação das etapas envolvidas na análise com anotações completas e precisas, uso de computadores ou meios eletrônicos para geração e manuseio de dados, manutenção de equipamentos, observação da qualidade dos reagentes, uso de amostras-controle e participação em programas interlaboratoriais.

O uso da amostra-controle, ou padrão de laboratório, com o decorrer dos anos se tornou indispensável no controle de qualidade dos laboratórios de análises de solos, pois através dela pode-se determinar tanto os erros determinados como os indeterminados (RAIJ et al., 1987). Amostras-controle são amostras com teores ou concentrações conhecidos, devem ser homogêneas inclusive quanto à granulometria, o ideal é utilizar amostras-padrão ou certificadas, que foram preparadas e garantidas por uma instituição idônea, porém tais amostras são muito caras para uso em rotina, por isso podem ser preparadas no próprio laboratório a partir de amostras

homogêneas, analisadas repetidas vezes a fim de se obter uma estimativa razoável dos valores verdadeiros e intervalos de confiança para os resultados desejados (SILVA, 1999). Normalmente dois sistemas são utilizados para o controle de qualidade das análises através do uso de amostras-controle, o primeiro que consiste em repetir, a intervalos regulares de amostras analisadas, a análise de uma única amostra-controle, e, o segundo, repete-se, a intervalos irregulares, a análise de uma de várias amostras-controle, sendo o uso simultâneo destes dois sistemas um acompanhamento detalhado da atividade analítica desenvolvida como também a identificação de possíveis erros sistemáticos existentes, e ainda fornecendo indicações sobre suas causas (ZULLO, 1985).

De acordo com Raij et al. (2001) atualmente no mercado brasileiro muitos reagentes disponíveis podem não ser de alta qualidade, por isso cada lote deve ser testado antes de entrar em uso, e deve-se usar um caderno para anotar informações como quando o lote de reagentes entrou em uso, e observar o período de validade destes, pois alguns reagentes orgânicos e soluções preparadas podem sofrer alterações em um curto período de tempo.

Segundo Raij et al. (1987) é conveniente utilizar em um laboratório de rotina várias amostras-controle diferentes, e que sejam conhecidas apenas pelo responsável pelo laboratório, evitando-se

assim por parte do analista o erro de pré-julgamento. Para o preparo da amostra-controle deve-se escolher pelo menos quatro amostras de solo com resultados em faixas de teores variados para as determinações no laboratório, estas devem ser secas, peneiradas e homogeneizadas, na quantidade de amostra suficiente para um ano, em seguida faz-se as análises químicas seguindo a rotina do laboratório, no mínimo dez vezes e em dias diferentes, os resultados das diferentes determinações devem ser tabulados e estimados os valores da média, desvio-padrão e coeficiente de variação, caso ocorram resultados discrepantes dentro das determinações realizadas, ao ponto de elevar o coeficiente de variação acima de 20%, tais resultados deverão ser rejeitados e realizar outras repetições e novos cálculos estatísticos (RAIJ et al., 2001).

É mais comumente recomendado que as amostras-controle sejam colocadas ao acaso entre as demais amostras do lote a ser analisado, pois deste modo o laboratorista não consegue identificá-la e assim não incorra em erro de pré-julgamento, porém com o passar do tempo esta amostra pode ser identificada pelo operador pela cor ou aparência, devido a isso o laboratório do IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) optou por colocar tais amostras em posições fixas e treinou os operadores para colaborar com o processo de qualidade (RAIJ et al., 2001).

Segundo Silva (1999) após a verificação e aprovação dos resultados da amostra-controle é necessário um exame ou controle individual dos resultados analíticos, que visa detectar erros não-sistemáticos ou ocasionais que podem ocorrer em uma ou algumas amostras da bandeja, normalmente este erro decorre de contaminações da amostra, falhas de anotações de leitura de equipamentos, diluições e erros de cálculo. De acordo com Raij et al. (1987) o controle individual baseia-se na coerência e interrelações que existem entre os resultados das várias determinações realizadas em cada amostra, cada vez que um resultado apresentar um desvio razoável deve-se verificar a análise e repeti-la, e a mais importante relação que existe é entre o pH e a porcentagem de saturação de bases que deve ser bem definida, principalmente para solos de uma mesma região.

Os programas interlaboratoriais de controle de qualidade promovem um intercâmbio entre laboratórios, onde uma entidade coordenadora envia amostras idênticas a todos os participantes, que realizam as análises independentes e enviam os resultados à coordenação que faz a avaliação estatística (SILVA, 1999). De acordo com Raij (1991) tais programas são importantes, pois minimizam as diferenças de resultados entre laboratórios e visam a uniformização e o aprimoramento analítico, estes programas funcionam não só com o

envio de amostras iguais para os laboratórios, mas também através de reuniões e troca de informações.

Segundo Silva (1999) existem vários programas interlaboratoriais, alguns internacionais, no Brasil os programas em funcionamento são: Programa de Controle de Qualidade de Laboratórios com o Sistema IAC de Análise de Solo, o PAQLF (Programa de Análise de Qualidade dos Laboratórios de Fertilidade) – Método da Embrapa Solos, Programa Interlaboratorial de Controle de Qualidade de Análise de Fertilidade de Solo – Profert, Comissão Estadual de Laboratórios de Análises Agronômicas do Paraná – C.E.L.A. e a Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e Tecido Vegetal do Rio Grande do Sul e Santa Catarina – Rolas.

De acordo com Bernardi et al. (2003), o Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade que utilizam o Método Embrapa – PAQLF é de participação voluntária, de âmbito nacional e coordenado pela Embrapa Solos, atualmente fazem parte mais de 90 laboratórios de fertilidade de 23 estados brasileiros. Segundo Bernardi (2004) o programa foi instituído em 1992 e dele participam os laboratórios que utilizam os métodos proposto pela (Embrapa, 1997) para a análise de amostras de terra, inicialmente proporcionava uma avaliação e correção da qualidade analítica dos laboratórios participantes, mas a partir de 1998, foi instituído o Selo de Qualidade, e com isso o

PAQLF também passou a funcionar como um meio de atestar o desempenho satisfatório dos participantes perante aos seus clientes externos.

O Programa de Controle de Qualidade de Laboratórios com o Sistema IAC de Análise de Solo teve início em 1984, após o lançamento em 1983 dos métodos de análise de solo do IAC, o programa foi depois denominado de “Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solo para fins Agrícolas”, e é um ensaio interlaboratorial onde amostras de solo idênticas são enviadas a todos os participantes, que fazem as análises e têm seus resultados comparados e avaliados estatisticamente, conforme procedimentos publicados pelo IAC (PÁGINAS AZUIS, 2005).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

1- O laboratório de solos possui diversas metodologias químicas para a determinação dos mais variados nutrientes, cabendo ao responsável pelo laboratório ou pelo engenheiro agrônomo que pediu a análise, escolher aquele método que julga mais apropriado para a condição em que está inserido, principalmente atentando-se para aqueles solos com características especiais, como os salinos, organossolos e carbonáticos, onde os métodos de análise de solos comumente difundidos não se adaptam a tais solos.

2- O controle de qualidade no laboratório de solos deve ser praticado de forma a garantir uma análise confiável e de qualidade.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F., HARADA, L.S.; ANDRADE, J.C. The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 28:1-11, 1997.

BERNARDI, A. C. C. Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) que usam o Método Embrapa: resultados de 2003. **Comunicado técnico 03**, EMBRAPA: Rio de Janeiro, 2004.

BERNARDI, A. C. C.; SOUZA, E. R.; MAGALHÃES, P. M. S.; PINTO, M. C. A.; SILVA, C. S. Sistema PAQLF 1.0 para Administração do Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade da Embrapa Solos. **Circular técnica 18**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: Rio de Janeiro. 2003.

BOEIRA, R. C.; RAIJ, B. V.; SILVA, A. S.; MAXIMILIANO, V. C. B. Extração simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com solução de

Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas

cloreto de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.5, p.929-936, 2004.

CFSG. COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLOS DE GOIÁS. **Recomendações de corretivos e fertilizantes**. 5^a aproximação. Goiânia: UFG/EMGOPA, 1988. 101 p. (Convênio. Informativo técnico, 1).

EBELING, A. G. *Caracterização analítica da acidez em organossolos*. 2006. 97 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2ed. rev. e atual. EMBRAPA: Rio de Janeiro, 1997. 212p.

KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S.; BARTZ, H. R.; XAVIER, F. M.; VEDUIN, J. V. R. **Dinâmica da disponibilidade de potássio em solo arenoso**. In: XIII CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 1998, Águas de Lindóia. *Solos Suelos*, 1998. v. 4. p. 95-99. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/ppgcs/congressos/XIII_Congresso_Latinoamericano/11.pdf> Acesso em: 02 abr. 2008.

LIMA, M. R. **Manual de diagnóstico da fertilidade e manejo dos solos agrícolas**. 2^a ed. Curitiba: UFPR, 2003. 143 p.

LOPES, A. S.; SILVA, M. C.; GUILHERME, L. R. G. **Acidez do solo e calagem**. Boletim técnico, 1. ANDA: São Paulo. 1991. Disponível em: <http://www.anda.org.br/boletins/Boletim_01.pdf> Acesso em 10 abr. 2008.

OLIVEIRA, A. C.; SIMÕES NETO, D. E.; ROCHA, A. T.; OLIVEIRA, E. C. A.; RODRIGUES, A. N.; FREIRE, F. J. **Fósforo disponível por quatro extratores químicos em dois solos do estado de Pernambuco com propriedades e características físicas diferentes**. In: Jornada de Ensino Pesquisa e Extensão da UFRPE, 7., 2007, Recife: UFRPE. *Anais...*, v.1, p. 1-1.

ORTIZ, F. R.; BRITO, O. R.; BORKERT, C. M. Extratores para a quantificação de zinco, cobre e manganês em solo arenoso. **Scientia Agraria**, v.8, n.1, p.95-98, 2007.

ORTIZ, F. R.; BRITO, O. R.; BORKERT, C. M.; BRITO, R. M. Procedimentos para obtenção de extratos e determinação de micronutrientes em amostras de solo. **Semina: Ciências Agrárias**, v.26, n.1, p.49-52. 2005.

PÁGINAS AZUIS. O Agrônomo, Campinas, 57(2), 2005. **Controle de qualidade das análises de solos: IAC elaborou e mantém programa.** Disponível em:

<http://www.iac.sp.gov.br/OAgronomico/57_2/PaginasAzuis.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2008.

PEREZ, D. V.; ALCANTARA, S.; ARRUDA, R. J.; MENEGHELLI, N. A. Comparing two methods for soil carbon and nitrogen determination using selected brazilian soils. *Commun. Soil Sci. Plant Annual.*, v. 32, p. 295-309, 2001.

RAIJ, B. V. **Avaliação da fertilidade do solo.** Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato: Instituto Internacional da Potassa, 1981. 142p.

RAIJ, B. V. **Determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA em extratos ácidos de solos.** *Bragantia* (São Paulo), Campinas, v. 15, p. 317-326, 1966.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e adubação.** Piracicaba: Ed. Agronômica Ceres, 1991. 343p.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da**

fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade.** 1. ed. Fundação Cargill: Campinas, 1987. 170p.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. **Boletim técnico**, 81. Campinas: Instituto Agrônomo, 1983. 31p.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.

SILVA, E. B.; COSTA, H. A. O.; FARNEZI, M. M. M. Acidez potencial estimada pelo método do pH SMP em solos da região do Vale do Jequitinhonha no Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n.30, p.751-757, 2006.

SILVA, W. M.; FABRÍCIO, A. C.; MARCHETTI, M. E.; KURIHARA, C. H.; MAEDA, S.; HERNANI, L. C. Eficiência de extratores de fósforo em dois latossolos do Mato Grosso do Sul. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 12, p. 2277-2285, 1999.

SILVA, L. S.; RANNO, S. K.; RHODEN, A. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GRAUPE, F. A. **Avaliação de métodos para estimativa da disponibilidade de fósforo para arroz em solos de várzea do Rio Grande do Sul.** Revista Brasileira de Ciência do Solo (Online), v. 32, p. 207-216, 2008.

TOMÉ JÚNIOR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo.** Guaíba: Agropecuária, 1997. 247p.

YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. **Potássio na agricultura brasileira.** Piracicaba: Potafós, 2005. 841p.

ZULLO, M. A. T. Método para controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina. **Bragantia**, Campinas, v.44, n.1, p.209-215, 1985.