

Métodos para quantificação do teor disponível de K no solo

GONÇALVES, M. S.¹; CORSINO, D. L. M.¹; KLEINERT, J. J.²; GERMANO, M. G.³; CASTRO, C. de⁴; OLIVEIRA JUNIOR, A. de⁴

¹UEL-Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, moh_goncalves@hotmail.com;

²Químico Industrial; ³Analista, Embrapa Soja; ⁴Pesquisador, Embrapa Soja.

Introdução

O potássio (K) é um dos nutrientes mais importantes para o desenvolvimento das culturas. Depois do nitrogênio, constitui o mineral mais absorvido pela soja (*Glycine max*), visto que para cada 1000 kg de grãos produzidas são absorvidos 58 kg ha⁻¹ de K₂O. Os teores de nutrientes nos tecidos vegetais podem apresentar grande variabilidade em função da disponibilidade no solo e da eficiência de absorção e utilização (Marschner, 1995).

O K do solo é encontrado na solução do solo e nas formas trocável, não trocável (fixado) e estrutural. O suprimento para as plantas advém da solução e dos sítios de troca dos colóides do solo, que estão em equilíbrio com o K não trocável e com o K estrutural dos minerais (Sparks; Huang, 1985). A disponibilidade de K, assim como a capacidade de suprimento deste nutriente pelo solo, depende da presença de minerais primários e secundários, da aplicação de fertilizantes e da CTC do solo, além da ciclagem do nutriente pelas plantas. Depende também das formas de potássio presentes e da quantidade armazenada em cada uma dessas formas, aspectos que contribuem na movimentação e dinâmica do mesmo no perfil do solo (Rosolem; Nakagawa, 2001).

O teor do K na solução do solo pode variar desde 1 a 50 mg.L⁻¹ ou mais em áreas fertilizadas, dependendo das características químicas e mineralógicas do solo. O K trocável no solo constitui a reserva prontamente disponível, absorvido pelas plantas no período de cultivo. Solos com alto teor de K trocável, em equilíbrio com o K da solução do solo, mantêm o gradiente de concentração o que favorece a difusão do K para junto da superfície radicular das plantas (Meurer, 2006).

Métodos de análise espectroscópicos foram avaliados para determinação de K em amostras de solos. Na fotometria de chama, que consiste na medida de radiação emitida por átomos ou íons em que a solução da amostra é previamente nebulizada, a fonte de excitação é do tipo chama (Lajunen, 1992). Esta técnica implica em etapas e custos adicionais ao processo de extração.

Em contrapartida, o fundamento da determinação por absorção atômica é a medida da intensidade da radiação absorvida por átomos de um elemento no estado fundamental em altas temperaturas, no comprimento de onda da linha de ressonância, permitindo maior seletividade. A determinação via absorção atômica constitui metodologia simples, com potencial para acelerar o processo de análise.

A solução extratora Mehlich-1, também chamada de solução duplo-ácida ou Carolina do Norte (Mehlich, 1953), é constituída por uma mistura de HCl e H_2SO_4 . O emprego dessa solução como extratora de fósforo, potássio, sódio e micronutrientes do solo baseia-se na solubilização desses elementos pelo efeito de pH entre 2 e 3, sendo o papel do Cl⁻ o de restringir o processo de readsorção dos fosfatos recém-extraídos.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a viabilidade técnica de quantificação da concentração de K por absorção atômica, em comparação à fotometria de chama, para determinação dos teores deste nutriente em amostras de solo.

Material e Métodos

Foram avaliadas 20 amostras do solo no Laboratório de Análise de Solo e Tecido Vegetal da Embrapa Soja (Londrina, PR), com grande amplitude nos teores de K, além de seis amostras (CQ) do ensaio Inter laboratorial da Comissão Estadual de Laboratórios de Análises Agronômicas (CELA-PR). Os extratos foram analisados em triplicata, totalizando 78 leituras. As médias foram utilizadas para a construção do modelo de regressão linear.

A extração de K via Mehlich-1 (H_2SO_4 0,025 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹) foi feita segundo metodologia descrita por Silva (2009). O método utiliza a razão solo:extrator de 1:10, agitação por 10 minutos a 200 rpm, seguido de decantação por 16h. Por rotina, a determinação analítica da concentração de K no extrato é realizada por fotometria de chama, utilizando o equipamento marca/

modelo Digimed/DM-62, com as seguintes condições operacionais: chama de GLP/ar, que abrange uma faixa de leitura 0-100 mg L⁻¹. A determinação da concentração de K, por espectrometria de absorção atômica (EAA), foi realizada com equipamento marca/modelo Perkin Elmer/PinAAcle 900 F.

Foram testados três parâmetros (condições) de operação do EAA descritos na Tabela 1. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados considerando-se LD = 3 s/b e LQ = 10 s/b, onde (s) é o desvio-padrão (b) é a inclinação da curva de calibração (Ribeiro et al., 2008).

Tabela 1. Parâmetros de análise avaliados na técnica de absorção atômica no presente estudo

Modo de operação	Condição 1 Absorção	Condição 2 Absorção	Condição 3 Emissão
Comprimento de onda (nm)	769,9	404,4	766,5
Slit (nm)	0,2	0,7	0,2
Corrente HCL*	12		N/A**
Fluxo Ar (L/min)	10		
Fluxo Acetileno (L/min)	2,66		

*HCL: Hollow Catode Lamp; ** não aplicável

O fluxo de gases do equipamento foi ajustado para todas as condições em 2,66L/min para obtenção de maior sensibilidade. Para o modo de absorção atômica a 769,9 nm (condição 1) foi utilizada uma curva expandida para 50 ppm com coeficiente de correlação de Pearson $r = 0,99$ (Tabela 2). O *slit* padrão de 0,7 foi ajustado para 0,2 com o objetivo de reduzir a intensidade de energia radiante que chega ao detector, modulando o sinal e aumentando a seletividade.

A metodologia estatística utilizada foi proposta por Leite e Oliveira (2002). O teste verifica se houve semelhança entre os métodos apresentados. No procedimento foram comparadas duas variáveis dependentes quantitativas, no qual foi avaliado três testes: (I) $F(H_0)$ para averiguar os estimadores do modelo de regressão linear b_0 e b_1 são iguais a 0 e 1; (II) o teste t, utilizado para o erro médio ($t_{\text{erro médio}}$), que avalia a possibilidade de variáveis que se relacionam na precisão do método em comparação e (III) análise do coeficiente de correlação linear ($r_{y_i y_j}$) em comparação do erro médio

$[(r_{y_i y_j}) \geq |1 - \text{erro médio}|]$. Com base nessas estatísticas, é proposta uma regra de decisão para o teste de hipóteses de identidade entre dois vetores quaisquer, ou seja, grupos de dados quantitativos. Dessa maneira, os métodos comparados são idênticos:

em que, y_i e y_j são as variáveis em estudo,

$$\text{a) } F(H_0) = \text{ns}; t_{\text{erro médio}} = \text{ns}; [(r_{y_i y_j}) \geq |1 - \text{erro médio}|] = \text{Sim}) F(H_0) = *; t_{\text{erro médio}} = \text{ns};$$

$$[(r_{y_i y_j}) \geq |1 - \text{erro médio}|] = \text{Sim}$$

Resultados e Discussão

O limite de detecção e o limite de quantificação foram respectivamente de 0,31 mg/L e 1,04 mg/L. Para a condição 2 (404,7 nm), e os limites de detecção e de quantificação foram respectivamente de 2,67 mg/L e 8,90 mg/L. No modo de emissão atômica em 766,5 nm, os limites de detecção e quantificação não foram calculados (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir das condições testadas para o uso da técnica de absorção atômica

	EAA Condição 1	EAA Condição 2	EAA Condição 3
Linearidade da curva (máx, ppm)	50	20	não linear
r	0,99	0,99	0,59
Slope (sensibilidade)	0,05062	0,00039	296,7649
LD (mg/L)	0,31	2,67	N/C*
LQ (mg/L)	1,04	8,9	N/C*

*N/C: não calculados; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação

Com base nos parâmetros obtidos em função das duas condições testadas no EAA, foi possível selecionar a melhor opção de configuração de operação, para ser posteriormente correlacionada com o método convencional em fotômetro de chama. Assim, optou-se pela condição 1 em virtude da alta correlação entre a concentração e os valores de absorbância, bem como menores limites de detecção (LD) e detecção (LQ), quando comparados com a condição 2 e com os valores obtidos em fotômetro de chama (LD: 0,42 mg/L e LQ: 1,41 mg/L).

O método testado na condição 2 não foi escolhido para comparação em virtude da baixa sensibilidade e altos valores de LD e LQ. Simultaneamente, a condição 3 foi rejeitada em virtude da não linearidade da curva de calibração (baixa correlação entre a concentração de K e os valores de intensidade de emissão); desse modo, para esta condição, os LD e LQ não foram calculados.

Os valores médios da concentração de K nas amostras de solo obtidos via fotometria de chama e absorção atômica estão representados na figura 1.

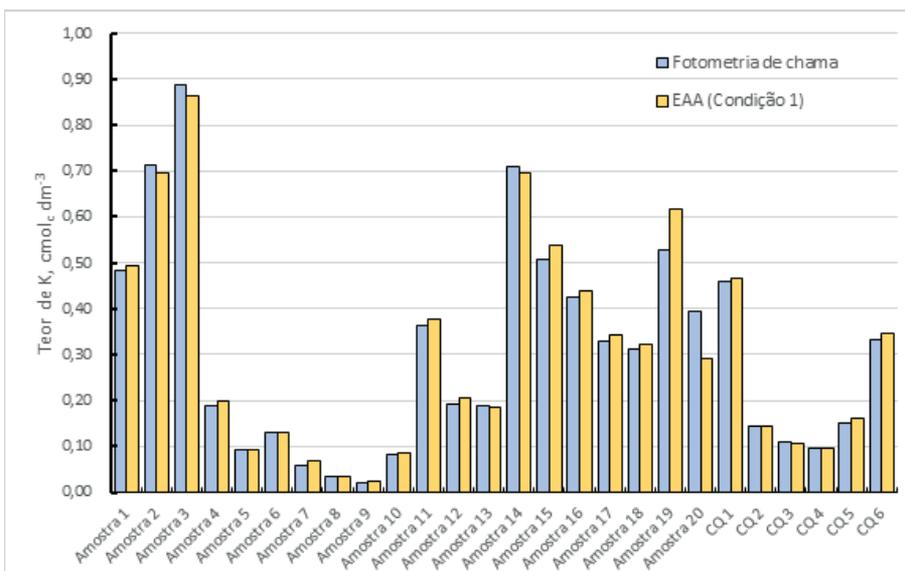


Figura 1. Teores médios de K obtidos em função das formas de quantificação dos extratos: Fotometria de chama (condição de rotina) e EAA – Espectrometria de Absorção Atômica. CQ: amostras Cela-PR

O teste proposto por Leite e Oliveira (2002) (Figura 2) demonstrou que *houve igualdade* nas concentrações de K determinadas pelo método convencional (fotometria de chama) e absorção atômica a 769,9 nm (condição 1). Em ambos os casos, a identidade foi verificada pelo atendimento das pressuposições do teste t para o erro médio, que não foi significativo.

$$F(H_0) = \frac{(\beta - \theta)'(Y_1'Y_1)^{-1}(\beta - \theta)}{\bar{e} - 0} \sim F_{\alpha}(2, n - 2 \text{ d.f.}) = 0,041 \text{ ns}$$

$$t_{\bar{e}} = \frac{2RMS}{S_{\bar{e}}} = 1,629 \text{ ns}$$

$$r_{Y_1Y_1} \geq |1 - \bar{e}| \quad ? = \text{sim}$$

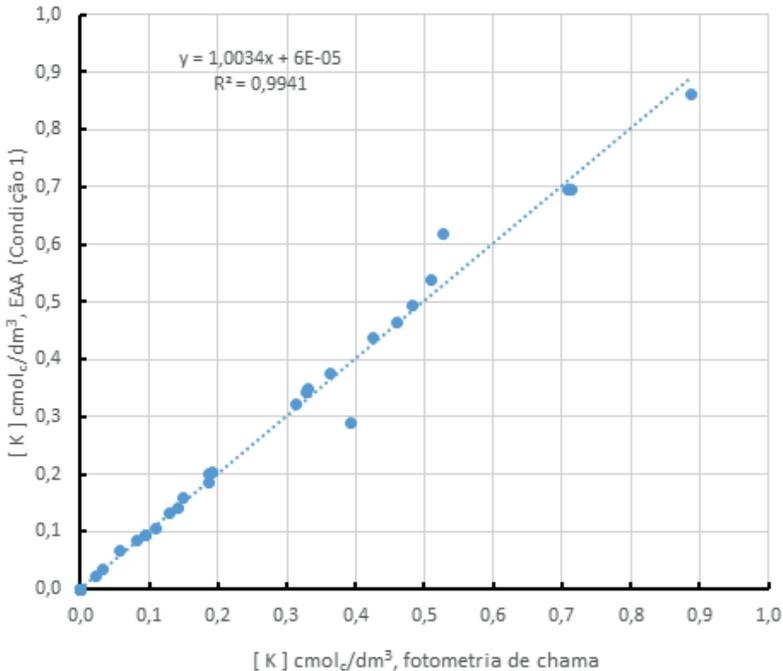


Figura 2. Modelo de regressão linear ajustado para as concentrações de K testados no método padrão (fotometria) e as concentrações por EAA.

Conclusão

Muito embora sejam necessários estudos complementares para refinar a técnica de análise via absorção atômica, o fato de haver identidade é um excelente indicativo de que o método constitui uma opção menos onerosa, com redução de etapas, uma vez que utiliza apenas um equipamento para determinação de vários elementos em amostras de solo (K e micronutrientes) a partir de um único extrator, além de se obter um ganho na sensibilidade analítica, indicando o potencial de uso da EAA para quantificação do K.

Referências

LAJUNEN, L.H.J. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**. 2nd. ed. Cambridge: The Royal Society Chemistry, 2002.

LEITE, H. G.; OLIVEIRA, F. H. T. Statistical procedure to test the identity of analytical methods. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, p. 1105-1118, 2002.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratories**. Raleigh: University of North Carolina, 1953.

MEURER, E.J. Potássio. In: FERNANDES, M.S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. p.281-299.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos variados. **Química Nova**, v. 31, p. 164-171, 2008.

ROSOLEM, C.A.; NAKAGAWA, J. Residual and annual potassic fertilization for soybeans. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 59, p. 143-149, 2001.

SILVA, F. C. da. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. 627 p.

SPARKS, D. L.; HUANG, P. M. **Physical chemistry of soil potassium**. Atlanta: Potash & Phosphate Institute, 1985. 1223 p.