

EFEITO DE PARÂMETROS ANALÍTICOS SOBRE A PRECISÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ZINCO DO SOLO¹

MARA CRISTINA PESSÔA DA CRUZ², CELSO AUGUSTO FESSEL GRANER³ e MANOEL EVARISTO FERREIRA⁴

RESUMO - Amostras de quinze solos representativos do Estado de São Paulo e quatro extratores (DTPA, Na₂EDTA, HCl, e Mehlich 1) foram usados em estudo de métodos de extração de zinco do solo. Cada extrator foi estudado nas relações solo:solução extratora de 1:2, 1:4 e 1:10 e em três tempos de agitação na relação mais comumente adotada em cada caso. Com os extratores DTPA, Na₂EDTA e HCl, a quantidade extraída de zinco se manteve praticamente inalterada nas relações solo:solução de 1:2 e 1:4, e aumentou na relação 1:10, a qual resultou em coeficientes de variação maiores. Com o Mehlich, não houve tendência definida. O aumento do tempo de agitação com o DTPA, na relação 1:2, praticamente não afetou a quantidade extraída, nem a precisão. Com o Na₂EDTA, na relação 1:10, ambas aumentaram. Com o HCl e o Mehlich, ambos na relação 1:4, o aumento do tempo de agitação não afetou a quantidade extraída, e não teve efeito definido sobre a precisão. Assim, recomenda-se o emprego da relação 1:2 com os extratores complexantes, e 1:4, com os ácidos. Quanto aos tempos de agitação, recomenda-se 120 min com os complexantes, 15 min com o HCl e 5 min com o Mehlich.

Termos para indexação: avaliação da fertilidade do solo, análise de solo, micronutriente, DTPA, Na₂EDTA, HCl, Mehlich 1.

EFFECT OF ANALYTICAL PARAMETERS ON THE PRECISION OF SOIL ZINC EXTRACTION METHODS

ABSTRACT - Fifteen soil samples and four extractants (DTPA, Na₂EDTA, HCl and Mehlich 1) were used to study soil extraction methods for available zinc. Each extractant was studied in three soil:solution ratios (1:2, 1:4 and 1:10) and in three extraction periods in the ratio most frequently used. The zinc extracted by DTPA, Na₂EDTA and HCl was not affected by use of soil:solution ratios 1:2 and 1:4, but the amount extracted increased with the 1:10 ratio. In this relation, the variation coefficients increased. With Mehlich, no definite tendency was observed. The increase of extraction period for DTPA extractant, in 1:2 ratio, had little effect on the amount of zinc extracted and on the precision. As to Na₂EDTA extractant in 1:10 ratio, with the increase of extraction time, both increased. As to HCl and Mehlich, both in 1:4 ratio, the increase in extraction period had no effect on the amount of zinc extracted and no definite effect on the precision. Thus, the use of 1:2 ratio for DTPA and Na₂EDTA and 1:4 ratio for acid extractants is recommended. Concerning the period of extraction, 120 min should be used with DTPA and Na₂EDTA, 15 min with HCl and 5 min with Mehlich.

Index terms: soil fertility evaluation, soil test, micronutrient, DTPA, Na₂EDTA, HCl, Mehlich 1.

INTRODUÇÃO

Os métodos de análise de nutrientes são propostos com a finalidade de definir a correspondência

entre as quantidades extraídas do solo e as absorvidas pelas plantas; este aspecto é o mais importante, do ponto de vista da avaliação da fertilidade. Contudo, nem sempre que se propõe um método ele atende a esta expectativa, sendo necessários ajustes na tentativa de atingir o objetivo. Os estudos de métodos compreendem três fases: a primeira, diz respeito à definição ou padronização de parâmetros analíticos; a segunda, tem em vista a avaliação do seu desempenho, como medida de disponibilidade; e, a terceira, visa à determinação de classes de teores ou limites críticos para interpretação de resultados.

¹ Aceito para publicação em 13 de agosto de 1996.

Extraído da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada ao Instituto de Química/UNESP, Araraquara (SP). Trabalho apresentado no XXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 1995, Viçosa (MG).

² Eng. Agr., Dr., Prof. Assist., Dep. de Solos e Adubos, Fac. Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Rodovia Carlos Tonanni, km 5, CEP 14870-000 Jaboticabal, SP.

³ Eng. Agr., Dr., Livre-Docente, Prof. Titular, Dep. de Química, Inst. Biociências, UNESP, CEP 18618-000 Botucatu, SP.

⁴ Eng. Agr., Dr., Livre-Docente, Prof. Titular, Dep. de Solos e Adubos, Fac. Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP.

A análise de rotina (macronutrientes e outras características), no Brasil, compreende procedimentos que, pelo menos regionalmente, estão padronizados. No tocante à análise de micronutrientes, a padronização ainda não existe e entre os procedimentos utilizados, tem-se: a) o de Lindsay & Norvell (1978), que emprega 20 ml de solução do ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) na concentração $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7,3, 10 g de solo, e 120 minutos de agitação, seguidos de filtração para extração simultânea de Cu, Fe, Mn e Zn; b) o de Brown et al. (1971), que usa 20 ml de solução do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético ($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na concentração $0,027 \text{ mol.L}^{-1}$ (1%), 2 g de solo, agitação por 120 minutos, e filtração; c) os do HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em vários tempos de agitação, relações e quantidades de solo, e solução; d) o de Nelson et al., descrito em Olsen & Dean (1965), que emprega 20 ml da solução de HCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$ (Mehlich), 5 g de solo, 200 mg de carvão ativado, agitação por 5 minutos, e filtração.

Vários fatores afetam a qualidade do resultado da análise, e um, que é pouco considerado, principalmente fora do Brasil, se refere ao emprego de volume ou massa de solo para análise de micronutrientes. Há, nesse sentido, falta de padronização, que traz conseqüências negativas, pela dificuldade de comparar resultados obtidos numa mesma região, e, às vezes, pela ausência de informações sobre o que foi empregado. Para Sillanpää (1972), a maneira mais conveniente de expressar os resultados é por volume de solo. Compreende-se facilmente o fato, considerando-se que os solos apresentam densidades diferentes, que as plantas exploram volume de solo, e que há interação entre densidade, volume de solo, e quantidade de nutrientes colocada à disposição da planta.

Outro fator refere-se ao uso da filtração, ou, em substituição, da decantação, o qual tem implicação prática e também deve ser considerado em análise de solo. Quando se consegue a substituição, têm-se ganhos de tempo e de material, e redução do custo final da análise. A decantação foi empregada, sem prejuízo da qualidade dos resultados obtidos, por Ferreira & Cruz (1992), quando estudaram diferentes procedimentos para extração de Zn no solo com DTPA.

Dois outros fatores, dos mais importantes a serem considerados, são o tempo de extração e a relação entre quantidades de solo:solução extratora. Embora esses fatores afetem a quantidade de Zn extraída de modo diferente, segundo o extrator empregado (Chowdhury et al., 1992), estudos específicos sobre seus efeitos são escassos na literatura. Sobre as soluções extradoras de sais, de ácidos e sobre o Na_2EDTA , tem-se, na literatura, uma ampla variação de procedimentos de extração, e mesmo de concentração das soluções decorrentes da adaptação de procedimentos a condições específicas de cada laboratório, o que dificulta ou mesmo impossibilita a comparação de resultados. Quanto ao tempo de agitação da suspensão, tem-se que, à medida que ele aumenta, as quantidades extraídas também aumentam, até atingir o equilíbrio. Segundo Chowdhury et al. (1992), não é aconselhável parar a extração quando a quantidade extraída ainda está aumentando, pois isso pode levar a erros muito grandes, em decorrência de pequenas variações no tempo de extração ou no tempo consumido nas etapas posteriores de filtração e centrifugação. No caso da solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, uma das mais empregadas na extração de Zn, de acordo com a bibliografia consultada, o tempo requerido para que as quantidades extraídas se mantenham estáveis variou de 15 a 120 minutos. Tucker & Kurtz (1955) verificaram aumento da quantidade extraída até 40 minutos; Jacintho et al. (1971) obtiveram o mesmo efeito no tempo de 10 a 15, mas não de 15 a 30 minutos; Muraoka et al. (1983) observaram aumento da quantidade extraída entre 15 e 120 minutos, e Chowdhury et al. (1992) comentaram que a extração se completava entre 30 e 60 minutos.

Quando lançaram as bases teóricas do método do DTPA, Lindsay & Norvell (1978) apresentaram as variações nas quantidades extraídas quando a suspensão foi submetida a 1, 3, 8 e 16 horas de agitação. Dos quatro elementos em estudo (Cu, Fe, Mn e Zn), a quantidade extraída de Mn foi a que apresentou maiores acréscimos, e a de Zn, os menores. Os autores escolheram o tempo de agitação de 120 minutos, porque nesse período, segundo eles, a dissolução inicial rápida dos micronutrientes já se completara, e pequenas variações no tempo de preparo e filtração não mais afetavam os resultados de forma

crítica. Em estudo anterior, Soultanpour et al. (1976) já haviam verificado que a extração ocorre rapidamente nos primeiros cinco minutos de reação, e que depois de 120 minutos o equilíbrio ainda não havia sido atingido. Em vista disso, os autores sugeriram 15 ou 30 minutos de agitação, e obtiveram coeficiente de correlação de 0,9771 entre Zn extraído aos 15 minutos e o extraído aos 120 minutos. Em relação a esse mesmo extrator e ao Na₂EDTA 0,04 mol.L⁻¹ pH 6,0, Chowdhury et al. (1992) também observaram uma extração inicial muito rápida, que praticamente se completou em 30 a 60 minutos.

O efeito da relação solo:solução extratora se manifesta de maneira distinta em cada um dos diferentes grupos de extratores. Quanto aos extratores ácidos, à medida que a relação diminui, a quantidade extraída aumenta, e para os complexantes ela se mantém praticamente constante. Esta é a conclusão a que se chega após análise dos resultados obtidos por Tucker & Kurtz (1955), Jacintho et al. (1971) e Chowdhury et al. (1992) no tocante ao HCl, e os apresentados por Soultanpour et al. (1976) e Chowdhury et al. (1992) no que se refere ao DTPA.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar os efeitos de tempos de agitação, de relações solo:solução extratora, e de diferentes quantidades de solo em uma

mesma relação, sobre as quantidades de Zn extraídas e a precisão dos métodos de extração DTPA 0,005 mol.L⁻¹ pH 7,3, Na₂EDTA 0,027 mol.L⁻¹, HCl 0,1 mol.L⁻¹ e Mehlich 1.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de solo da camada arável (0 a 20 cm), coletadas em quinze localidades do Estado de São Paulo (nos municípios de Jaboticabal, Monte Alto, Ribeirão Preto, Piracicaba, São Carlos, Santa Rita do Passa Quatro, Pontal e Pindorama), foram utilizadas para avaliação de técnicas de extração de Zn. Todos os solos eram bem drenados e apresentavam-se em pousio, ou eram cobertos por mata, sendo seis podzolizados (amostras 1, 2, 3, 4, 8 e 10), seis latossolos (5, 6, 7, 11, 14 e 15), dois areias quartzosas (12 e 13) e um solo de transição LVE/Pln (9). Na Tabela 1 têm-se os resultados da caracterização química desses solos, de acordo com os métodos descritos em Raij et al. (1987), e granulométrica, segundo o método internacional da pipeta.

Para extração de Zn das amostras, foram utilizados quatro procedimentos básicos: do DTPA 0,005 mol.L⁻¹ pH 7,3 (Lindsay & Norvell, 1978); do Na₂EDTA 0,027 mol.L⁻¹, conforme Brown et al. (1971); do HCl 0,1 mol.L⁻¹; e do HCl 0,05 mol.L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol.L⁻¹ (Mehlich), descrito em Olsen & Dean

TABELA 1. Caracterização química e granulométrica das amostras de solo.

Solo	P resina	M.O.	pH	K	Ca	Mg	H+Al	Argila	Limo	Areia fina	Areia grossa
	mg.dm ⁻³	g.dm ⁻³	CaCl ₂								
				----- mmol _c .dm ⁻³ -----			----- % -----				
1	69	19	4,5	0,7	24	5	38	15	4	43	38
2	61	17	4,5	0,7	21	5	38	10	2	29	59
3	74	16	4,4	1,0	18	4	42	10	1	36	53
4	71	23	4,6	0,4	20	5	38	28	1	28	43
5	69	28	4,8	0,3	25	6	38	35	1	24	40
6	88	20	4,5	0,4	20	6	42	35	2	26	37
7	104	33	4,8	0,9	39	8	47	60	16	12	12
8	48	20	4,3	0,6	20	5	38	17	16	52	15
9	80	16	4,9	0,9	27	6	31	20	1	50	29
10	74	16	4,4	0,6	13	5	38	13	2	60	25
11	80	49	5,0	1,5	52	9	52	51	31	14	4
12	52	14	4,4	0,4	9	3	28	4	1	30	65
13	61	16	4,5	0,4	10	3	28	5	1	50	44
14	108	25	5,0	1,4	35	9	38	44	8	23	25
15	92	30	5,1	2,9	32	5	42	54	22	18	6

(1965). Em cada procedimento foram estudadas alterações nos parâmetros tempo de agitação, relação entre quantidades de solo:solução extratora, e volumes de solo e solução dentro de uma mesma relação (Tabela 2).

Em todos os procedimentos, foram uniformizados: o uso de volume de solo; o emprego de decantação por uma noite, obtendo-se sobrenadantes lípidos para todos os extratores, nos quais foram feitas as leituras; a extração com três repetições, e a quantificação do Zn diretamente nos extratos, utilizando-se espectrofotometria de absorção atômica. A marcha analítica adotada em todos os casos, em linhas gerais, foi: para frascos de plástico cilíndricos com capacidade para 100 ml e tampa de pressão, transferiu-se o solo com auxílio de cachimbo apropriado a cada caso, e adicionou-se a solução extratora, por meio de dispensador, variando-se os volumes de ambos e as rela-

ções entre eles, de acordo com o que se apresenta na Tabela 2. Aguardaram-se 30 minutos de repouso para o completo molhamento do solo, e, em seguida, procedeu-se à agitação da suspensão em agitador para 240 provas, com movimento circular-horizontal a 220 rpm, obedecendo-se os tempos também citados na Tabela 2. Após a agitação, os frascos foram mantidos em repouso por uma noite, para decantação das partículas, e na manhã seguinte, retirou-se fração do sobrenadante, para quantificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 3, 4, 5 e 6 estão apresentados os resultados médios obtidos com os extratores DTPA, Na₂EDTA, HCl e Mehlich, respectivamente, e os intervalos de confiança, caso a caso. Na Tabela 7 tem-se a faixa de variação de quantidades extraídas mediante cada procedimento, o teor médio e o coeficiente de variação.

Considerando inicialmente o extrator DTPA, observa-se que entre os procedimentos em que se tem a mesma relação original de 1:2 entre quantidades de solo:solução extratora, a quantidade extraída praticamente não variou com aumento nos tempos de agitação de 120 a 240 minutos. Isso significa que o equilíbrio já havia sido atingido aos 120 minutos de agitação, o que está de acordo com os resultados obtidos por Lindsay & Norvell (1978), embora contrarie os observados por Soultanpour et al. (1976). Chowdhury et al. (1992) observaram, relativamente a esse extrator, que a maior quantidade de Zn foi extraída durante os primeiros 30 minutos de agitação, e que nas 15,5 horas seguintes houve apenas pequenos acréscimos graduais, que deixaram de ser significativos após as primeiras oito horas. Comparando o efeito do aumento do tempo de agitação de 120 para 180 minutos nos procedimentos em que se manteve a relação 1:2 mas se empregou 20 cm³ de solo e 40 ml de solução (DTPA-2 e 3), observa-se certo ganho de precisão, detectado pela redução nos coeficientes de variação. O aumento de 180 para 240 minutos (DTPA-4), no entanto, praticamente não afetou a precisão. A diminuição da relação entre quantidades de solo:solução extratora de 1:2 (DTPA-1) para 1:4 (DTPA-5) não causou mudança na quantidade extraída, o que confirma os resultados obtidos por Soultanpour et al. (1976), tendo sido maiores na relação 1:10 (DTPA-6). Em termos de

TABELA 2. Relações solo:solução extratora, volumes empregados e tempos de agitação adotados para os extratores DTPA 0,005 mol.L⁻¹, Na₂EDTA 0,027 mol.L⁻¹, HCl 0,01 mol.L⁻¹ e Mehlich 1.

Método	Relação solo:solução extratora		Tempo de agitação
	Proporção	Quantidade	
	v:v	cm ³ :ml	min
DTPA-1	1:2	10:20	120
DTPA-2	1:2	20:40	120
DTPA-3	1:2	20:40	180
DTPA-4	1:2	20:40	240
DTPA-5	1:4	10:40	120
DTPA-6	1:10	5:50	120
Na ₂ EDTA-1	1:2	10:20	120
Na ₂ EDTA-2	1:4	5:20	120
Na ₂ EDTA-3	1:10	2:20	120
Na ₂ EDTA-4	1:10	4:40	60
Na ₂ EDTA-5	1:10	4:40	120
Na ₂ EDTA-6	1:10	4:40	240
HCl-1	1:2	10:20	30
HCl-2	1:4	10:40	15
HCl-3	1:4	10:40	30
HCl-4	1:4	10:40	60
HCl-5	1:4	5:20	30
HCl-6	1:10	5:50	30
Mehlich-1	1:2	10:20	5
Mehlich-2	1:4	5:20	5
Mehlich-3	1:4	10:40	5
Mehlich-4	1:4	10:40	15
Mehlich-5	1:4	10:40	30
Mehlich-6	1:10	5:50	5

TABELA 3. Quantidades de zinco extraídas dos solos com solução de DTPA 0,005 mol.L⁻¹ pH 7,3, segundo os diferentes procedimentos analíticos adotados (médias de 3 repetições e intervalos de confiança com $\alpha = 0,05$).

Solo	Zinco extraído					
	DTPA-1 ¹	DTPA-2	DTPA-3	DTPA-4	DTPA-5	DTPA-6
	----- mg.dm ⁻³ -----					
1	1,07 ±0,03	0,99 ±0,08	1,06 ±0,05	1,05 ±0,14	1,04 ±0,26	1,67±0,29
2	1,05 ±0,08	1,01 ±0,25	0,99 ±0,13	1,05 ±0,08	1,01 ±0,07	1,20±0,25
3	0,87 ±0,06	0,76 ±0,05	0,79 ±0,03	0,82 ±0,05	0,83 ±0,06	0,90±0,43
4	0,41 ±0,08	0,40 ±0,09	0,41 ±0,08	0,49 ±0,10	0,61 ±0,06	0,97±0,14
5	0,34 ±0,05	0,36 ±0,10	0,40 ±0,10	0,35 ±0,06	0,55 ±0,06	0,40±0,00
6	0,86 ±0,09	0,79 ±0,03	0,79 ±0,08	0,80 ±0,10	0,92 ±0,17	0,87±0,14
7	1,52 ±0,26	1,28 ±0,09	1,32 ±0,18	1,32 ±0,23	1,43 ±0,06	1,67±0,38
8	1,65 ±0,42	1,65 ±0,08	1,63 ±0,19	1,66 ±0,09	1,67 ±0,23	1,77±0,38
9	0,45 ±0,08	0,33 ±0,06	0,39 ±0,10	0,37 ±0,03	0,45 ±0,15	0,47±0,14
10	0,92 ±0,09	0,81 ±0,13	0,80 ±0,10	0,83 ±0,10	0,84 ±0,10	0,87±0,14
11	1,57 ±0,06	1,62 ±0,25	1,69 ±0,14	1,84 ±0,17	1,67 ±0,21	1,73±0,52
12	0,28 ±0,05	0,27 ±0,06	0,29 ±0,08	0,31 ±0,10	0,23 ±0,06	0,30±0,25
13	0,24 ±0,10	0,23 ±0,08	0,23 ±0,08	0,25 ±0,03	0,19 ±0,06	0,33±0,14
14	0,91 ±0,08	0,73 ±0,10	0,79 ±0,03	0,84 ±0,05	0,84 ±0,20	1,07±0,14
15	0,75 ±0,17	0,63 ±0,08	0,63 ±0,10	0,71 ±0,13	0,77 ±0,06	0,97±0,38

¹ Os primeiros valores entre parêntesis a seguir referem-se às quantidades de solo e de solução extratora, em cm³ e ml, e o outro, ao tempo de agitação: DTPA-1 = (10:20, 120 min); DTPA-2 = (20:40, 120 min), DTPA-3 = (20:40, 180 min), DTPA-4 = (20:40, 240 min), DTPA-5 = (10:40, 120 min), DTPA-6 = (5:50, 120 min).

TABELA 4. Quantidades de zinco extraídas dos solos com solução de Na₂EDTA 0,027 mol.L⁻¹, segundo os diferentes procedimentos analíticos adotados (médias de 3 repetições e intervalos de confiança com $\alpha = 0,05$).

Solo	Zinco extraído					
	Na ₂ EDTA-1 ¹	Na ₂ EDTA-2	Na ₂ EDTA-3	Na ₂ EDTA-4	Na ₂ EDTA-5	Na ₂ EDTA-6
	----- mg.dm ⁻³ -----					
1	1,52 ±0,09	1,55 ±0,35	1,83 ±0,52	1,60 ±0,43	1,67 ±0,14	2,20±0,25
2	1,41 ±0,10	1,43 ±0,06	1,83 ±0,14	1,47 ±0,29	1,60 ±0,00	2,13±0,14
3	1,03 ±0,03	1,07 ±0,21	1,17 ±0,29	1,07 ±0,14	1,27 ±0,38	1,47±0,29
4	0,60 ±0,10	0,65 ±0,11	1,00 ±0,25	0,63 ±0,14	0,83 ±0,14	1,10±0,25
5	0,51 ±0,03	0,49 ±0,11	0,97 ±0,14	0,37 ±0,14	0,63 ±0,14	1,10±0,00
6	1,09 ±0,03	1,00 ±0,17	1,37 ±0,14	0,93 ±0,14	1,17 ±0,29	1,37±0,14
7	1,87 ±0,10	1,85 ±0,15	2,43 ±0,29	1,87 ±0,38	2,03 ±0,14	2,50±0,43
8	2,35 ±0,08	2,33 ±0,15	2,83 ±0,14	2,20 ±0,25	2,37 ±0,14	2,73±0,38
9	0,61 ±0,08	0,60 ±0,10	0,93 ±0,14	0,53 ±0,14	0,77 ±0,14	0,97±0,29
10	1,18 ±0,05	1,17 ±0,15	1,53 ±0,14	1,33 ±0,52	1,33 ±0,14	1,57±0,14
11	2,31 ±0,14	2,37 ±0,21	2,70 ±0,25	2,47 ±0,14	2,43 ±0,38	2,93±0,29
12	0,44 ±0,09	0,51 ±0,06	0,73 ±0,52	0,43 ±0,14	0,57 ±0,29	0,83±0,14
13	0,33 ±0,08	0,33 ±0,06	0,43 ±0,38	0,27 ±0,14	0,37 ±0,14	0,67±0,14
14	1,55 ±0,06	1,45 ±0,11	1,77 ±0,63	1,37 ±0,14	1,57 ±0,14	1,83±0,29
15	0,86 ±0,13	0,92 ±0,10	1,30 ±0,00	0,87 ±0,14	1,17 ±0,38	1,33±0,14

¹ Os primeiros valores entre parêntesis a seguir referem-se às quantidades de solo e de solução extratora, em cm³ e ml, e o outro ao tempo de agitação: Na₂EDTA-1 = (10:20, 120 min); Na₂EDTA-2 = (5:20, 120 min), Na₂EDTA-3 = (2:20, 120 min), Na₂EDTA-4 = (4:40, 60 min), Na₂EDTA-5 = (4:40, 120 min), Na₂EDTA-6 = (4:40, 240 min).

TABELA 5. Quantidades de zinco extraídas dos solos com solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹, segundo os diferentes procedimentos analíticos adotados (médias de 3 repetições e intervalos de confiança com $\alpha = 0,05$).

Solo	Zinco extraído					
	HCl-1 ¹	HCl-2	HCl-3	HCl-4	HCl-5	HCl-6
	mg.dm ⁻³					
1	1,82 ± 0,10	1,61 ± 0,06	1,72 ± 0,26	1,76 ± 0,10	1,85 ± 0,06	3,87 ± 1,69
2	1,87 ± 0,13	1,55 ± 0,11	1,72 ± 0,10	1,72 ± 0,10	1,83 ± 0,06	2,00 ± 0,66
3	1,55 ± 0,19	1,16 ± 0,00	1,27 ± 0,15	1,19 ± 0,06	1,29 ± 0,06	1,53 ± 0,52
4	0,77 ± 0,03	0,65 ± 0,06	0,71 ± 0,11	0,69 ± 0,15	0,77 ± 0,06	1,00 ± 0,43
5	0,65 ± 0,03	0,61 ± 0,11	0,63 ± 0,06	0,61 ± 0,11	0,73 ± 0,06	0,93 ± 0,52
6	1,67 ± 0,25	1,31 ± 0,11	1,40 ± 0,10	1,33 ± 0,15	1,51 ± 0,06	1,73 ± 0,14
7	2,52 ± 0,35	2,07 ± 0,15	2,19 ± 0,23	2,27 ± 0,15	2,69 ± 0,06	2,73 ± 0,29
8	2,89 ± 0,19	2,32 ± 0,34	2,56 ± 0,17	2,56 ± 0,17	2,59 ± 0,35	3,17 ± 0,52
9	0,69 ± 0,03	0,61 ± 0,06	0,77 ± 0,06	0,65 ± 0,06	0,75 ± 0,06	1,10 ± 0,25
10	1,56 ± 0,05	1,35 ± 0,06	1,36 ± 0,10	1,41 ± 0,23	1,57 ± 0,15	1,47 ± 0,14
11	2,65 ± 0,17	2,92 ± 0,10	2,63 ± 0,32	3,04 ± 0,10	3,36 ± 0,30	3,03 ± 0,14
12	0,35 ± 0,10	0,33 ± 0,06	0,33 ± 0,06	0,35 ± 0,15	0,44 ± 0,10	0,47 ± 0,14
13	0,27 ± 0,03	0,31 ± 0,11	0,29 ± 0,06	0,27 ± 0,06	0,33 ± 0,06	0,43 ± 0,14
14	1,72 ± 0,13	1,57 ± 0,06	1,49 ± 0,21	1,60 ± 0,00	1,84 ± 0,10	1,77 ± 0,14
15	1,35 ± 0,10	1,16 ± 0,10	1,15 ± 0,25	1,20 ± 0,10	1,39 ± 0,11	1,43 ± 0,14

¹ Os primeiros valores entre parêntesis a seguir referem-se às quantidades de solo e de solução extratora, em cm³ e ml, e o outro ao tempo de agitação: HCl-1 = (10:20, 30 min); HCl-2 = (10:40, 15 min); HCl-3 = (10:40, 30 min); HCl-4 = (10:40, 60 min); HCl-5 = (5:20, 30 min); HCl-6 = (5:50, 30 min).

TABELA 6. Quantidades de zinco extraídas dos solos com solução de HCl 0,05 mol.L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol.L⁻¹ (Mehlich) segundo os diferentes procedimentos analíticos adotados (médias de 3 repetições e intervalos de confiança com $\alpha = 0,05$).

Solo	Zinco extraído					
	Mehlich-1 ¹	Mehlich-2	Mehlich-3	Mehlich-4	Mehlich-5	Mehlich-6
	mg.dm ⁻³					
1	1,77 ± 0,25	2,12 ± 0,10	1,45 ± 0,11	1,47 ± 0,11	1,41 ± 0,06	2,70 ± 0,90
2	1,78 ± 0,05	2,08 ± 0,20	1,39 ± 0,15	1,39 ± 0,06	1,40 ± 0,20	2,43 ± 0,14
3	1,41 ± 0,17	1,47 ± 0,06	1,07 ± 0,06	1,07 ± 0,21	1,07 ± 0,11	1,90 ± 0,25
4	0,83 ± 0,06	0,93 ± 0,06	0,59 ± 0,11	0,71 ± 0,06	0,69 ± 0,06	1,23 ± 0,14
5	0,75 ± 0,15	0,84 ± 0,10	0,56 ± 0,10	0,51 ± 0,06	0,57 ± 0,06	1,23 ± 0,38
6	1,49 ± 0,15	1,77 ± 0,15	1,28 ± 0,17	1,24 ± 0,10	1,25 ± 0,06	2,03 ± 0,14
7	1,66 ± 0,13	2,57 ± 0,06	1,72 ± 0,10	1,89 ± 0,29	1,96 ± 0,10	2,80 ± 0,25
8	2,53 ± 0,25	2,81 ± 0,06	2,17 ± 0,25	2,11 ± 0,41	2,27 ± 0,32	3,03 ± 0,14
9	0,75 ± 0,10	0,88 ± 0,00	0,59 ± 0,15	0,57 ± 0,06	0,57 ± 0,06	1,23 ± 0,38
10	1,59 ± 0,08	1,72 ± 0,00	1,19 ± 0,15	1,20 ± 0,10	1,20 ± 0,00	1,97 ± 0,14
11	1,62 ± 0,05	3,07 ± 0,06	2,04 ± 0,10	2,19 ± 0,38	2,17 ± 0,30	3,33 ± 0,14
12	0,37 ± 0,15	0,47 ± 0,06	0,24 ± 0,10	0,24 ± 0,00	0,27 ± 0,06	0,87 ± 0,14
13	0,35 ± 0,08	0,43 ± 0,11	0,19 ± 0,11	0,20 ± 0,00	0,19 ± 0,06	0,77 ± 0,14
14	1,44 ± 0,00	1,95 ± 0,15	1,35 ± 0,21	1,27 ± 0,06	1,36 ± 0,17	2,20 ± 0,00
15	1,19 ± 0,19	1,61 ± 0,15	0,91 ± 0,11	0,97 ± 0,11	1,01 ± 0,06	1,97 ± 0,29

¹ Os primeiros valores entre parêntesis a seguir referem-se às quantidades de solo e de solução extratora, em cm³ e ml, e o outro ao tempo de agitação: Mehlich-1 = (10:20, 5 min); Mehlich-2 = (5:20, 5 min); Mehlich-3 = (10:40, 5 min); Mehlich-4 = (10:40, 15 min); Mehlich-5 = (10:40, 30 min); Mehlich-6 = (5:50, 5 min).

TABELA 7. Tempos de agitação e relações entre quantidades de solo:solução extratora empregadas para cada extrator e faixa de variação, teores médios e coeficientes de variação calculados considerando todos os solos.

Método	Tempo de agitação	Relação	Teor de zinco		Coeficiente de variação
			Varição	Média	
	min	v:v cm ³ :ml	-----mg.dm ³ -----		%
DTPA-1	120	1:2 (10:20)	0,24-1,65	0,86	6,98
DTPA-2	120	1:2 (20:40)	0,23-1,65	0,79	6,04
DTPA-3	180	1:2 (20:40)	0,23-1,69	0,81	5,29
DTPA-4	240	1:2 (20:40)	0,25-1,84	0,85	5,25
DTPA-5	120	1:4 (10:40)	0,19-1,67	0,87	6,47
DTPA-6	120	1:10 (5:50)	0,30-1,77	1,01	11,32
Na ₂ EDTA-1	120	1:2 (10:20)	0,33-2,35	1,18	2,92
Na ₂ EDTA-2	120	1:4 (5:20)	0,33-2,37	1,18	5,39
Na ₂ EDTA-3	120	1:10 (2:20)	0,43-2,83	1,52	8,31
Na ₂ EDTA-4	60	1:10 (4:40)	0,27-2,47	1,16	8,72
Na ₂ EDTA-5	120	1:10 (4:40)	0,37-2,43	1,32	6,97
Na ₂ EDTA-6	240	1:10 (4:40)	0,67-2,93	1,65	6,00
HCl-1	30	1:2 (10:20)	0,27-2,89	1,49	4,16
HCl-2	15	1:4 (10:40)	0,31-2,92	1,30	3,86
HCl-3	30	1:4 (10:40)	0,29-2,63	1,35	5,10
HCl-4	60	1:4 (10:40)	0,27-3,04	1,38	3,67
HCl-5	30	1:4 (5:20)	0,33-3,36	1,53	3,70
HCl-6	30	1:10 (5:50)	0,43-3,87	1,78	12,49
Mehlich-1	5	1:2 (10:20)	0,35-2,53	1,30	4,43
Mehlich-2	5	1:4 (5:20)	0,43-3,07	1,65	2,53
Mehlich-3	5	1:4 (10:40)	0,19-2,17	1,11	5,10
Mehlich-4	15	1:4 (10:40)	0,20-2,19	1,13	6,48
Mehlich-5	30	1:4 (10:40)	0,19-2,27	1,16	5,01
Mehlich-6	5	1:10 (5:50)	0,77-3,33	1,98	6,34

precisão, o uso de 10 cm³ de solo e 20 ml de solução (DTPA-1) levou à obtenção de coeficiente de variação mais alto do que os coeficientes obtidos nos casos em que se empregou relação 1:2 mas com o dobro da quantidade de solo (DTPA-2, 3 e 4). O emprego da relação 1:10 (DTPA-6), dependendo do referencial, mais que dobrou o coeficiente de variação.

Se no caso do DTPA, na relação solo:solução extratora original (1:2), o tempo de agitação praticamente não afetou a quantidade extraída, no do Na₂EDTA, também considerando a relação solo:solução extratora original (1:10), o aumento de 120 para 240 minutos resultou em teores maiores. Quando Jacintho et al. (1971) testaram essa mesma solução extratora, encontraram acréscimos significativos nas quantidades extraídas com o aumento

de 10 para 15 minutos de agitação, o que não ocorreu entre 15 e 30 minutos. O resultado obtido contraria também o de Chowdhury et al. (1992), que verificaram comportamento semelhante no tocante a DTPA e Na₂EDTA 0,04 mol.L⁻¹ pH 6 em relação ao tempo de agitação.

Com a diminuição da relação entre quantidades de solo:solução extratora de 1:2 para 1:4 (Na₂EDTA-1 e 2), mantido o tempo de 120 minutos de agitação, as quantidades extraídas permaneceram praticamente constantes, mas ao se reduzir a relação para 1:10 (Na₂EDTA-3), elas aumentaram. Jacintho et al. (1971) observaram acréscimos na quantidade extraída diminuindo a relação de 1:10 para 1:20. Segundo Chowdhury et al. (1992) todas as extrações são essencialmente processos de equilíbrio e, no caso do Na₂EDTA e do DTPA, ele tende

para maior concentração de Zn complexado em solução com o tempo, e, mesmo quando a relação é maior, a quantidade de Na₂EDTA ou de DTPA presente na solução extratora está em excesso em relação à que seria necessária para complexar todo o Zn. Então, pode-se esperar que, diminuindo a relação e, portanto, aumentando a quantidade de Na₂EDTA ou de DTPA por quantidade de solo, ocorra pequeno efeito sobre o valor obtido, e isso pode apenas ajudar a justificar as tendências dos resultados obtidos com esses extratores.

No tempo de agitação (120 min) e na relação solo:solução extratora (1:10), originalmente propostos para o extrator Na₂EDTA, foi observado um coeficiente de variação igual a 8,31%. A mudança na relação solo:solução propiciou ganho na precisão, com o coeficiente de variação caindo para 5,39% com a relação 1:4 e para 2,92% com a 1:2. Ganhos de precisão menos evidentes foram obtidos quando se aumentou, na relação 1:10, as quantidades de solo e de solução, com ou sem aumento do tempo de agitação. A tentativa de redução do tempo de agitação levou à menor precisão entre os procedimentos estudados com o Na₂EDTA.

No caso da solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹, a mudança da relação entre quantidades de solo:solução extratora de 1:2 para 1:4 não alterou a quantidade extraída; mas com a relação 1:10, as quantidades foram maiores. Tucker & Kurtz (1955) observaram elevação na quantidade extraída com HCl 0,1 mol.L⁻¹ diminuindo a relação de 1:1 a 1:7 e, por isso recomendaram o emprego da 1:10. Chowdhury et al. (1992) obtiveram aumento substancial da quantidade de Zn extraída por HCl 0,05 mol.L⁻¹ à medida que passaram a utilizar maior quantidade de extrator para uma mesma quantidade de solo. Contudo, segundo os autores, diminuindo a relação entre as quantidades de solo:solução extratora, embora uma quantidade maior seja extraída, a concentração de equilíbrio no extrato pode diminuir, ficando às vezes muito baixa, a ponto de trazer problemas de detecção. Quanto ao efeito do tempo de agitação, o aumento na quantidade extraída com a relação 1:4, empregando-se 15, 30 e 60 minutos, foi muito pequeno, ao contrário do que relataram Tucker & Kurtz (1955), Jacintho et al. (1971) e Muraoka et al. (1983), que verificaram elevação

substancial dos teores de Zn até 40, até 15, até 120 minutos de agitação, respectivamente.

Com relação à precisão do método do HCl, os coeficientes de variação foram, com uma única exceção, menores do que os obtidos com o Na₂EDTA e o DTPA. Todavia, com o aumento do tempo de agitação não houve o mesmo efeito que nos casos anteriores. Nessa circunstância os dados não foram consistentes, tendo havido aumento seguido de diminuição do coeficiente de variação. Também contrariando os resultados relativos aos extratores quelantes, o aumento da quantidade de solo de 5 para 10 cm³, mantidos a relação e o tempo de agitação, provocou elevação da dispersão dos resultados, e o coeficiente de variação mais alto foi obtido em relação ao maior volume de solo. Com respeito à relação 1:10, o coeficiente de variação praticamente quadruplicou, em comparação com os demais procedimentos testados, o que, apesar da maior facilidade para se retirar o extrato sobrenadante, desaconselha a adoção da relação.

Assim como se verificou em relação ao HCl, a quantidade extraída pelo Mehlich praticamente não foi alterada com o aumento do tempo de agitação de 5 para 30 minutos quando se usou mesma relação solo:solução extratora e, quanto à dispersão, os resultados não foram conclusivos. O menor coeficiente de variação e, portanto, a maior precisão, foi obtida com o procedimento que mais se aproximou do apresentado originalmente por Olsen & Dean (1965), isto é, relação 1:4, 5 cm³ (o descrito era 5 g) de solo e cinco minutos de agitação. O aumento da quantidade de solo de 5 para 10 cm³ elevou o coeficiente de variação de 2,53% para 5,10%, resultado oposto ao que se obteve com os extratores complexantes. Com o extrator Mehlich, o uso da relação 1:10 não determinou a obtenção de coeficiente de variação tão alto quanto o que se obteve com os extratores HCl e DTPA.

Observando-se os resultados obtidos com os procedimentos Na₂EDTA-3 e 5, HCl-3 e 5 e Mehlich-2 e 3, verifica-se que, em todos os casos, mantida a relação solo:solução constante e aumentando a quantidade de solo, a quantidade de Zn extraída diminuiu. Quanto ao DTPA, procedimentos 1 e 2, a tendência foi a mesma, apesar de o efeito ter sido menor. Considerando que os procedimentos para de-

cantação e retirada do sobrenadante foram constantes, o observado só se justifica se se admitir que a eficiência da extração no frasco cilíndrico com paredes retas tenha diminuído à medida que o seu conteúdo aumentou. Desse modo, embora não se possa justificar plenamente este tipo de resultado, fica clara a importância de fixar a quantidade de solo empregada em uma mesma relação.

Com auxílio dos dados da Tabela 7, foram calculadas as médias gerais das quantidades de Zn extraídas com os extratores em estudo, tendo-se obtido os seguintes valores: DTPA = 0,87, Na₂EDTA = 1,34, HCl = 1,47 e Mehlich = 1,39 mg.dm⁻³. Observa-se que o Na₂EDTA, apesar de ser considerado um extrator complexante, apresentou capacidade de extração de Zn mais próxima da dos extratores ácidos. Por outro lado, ao se determinar o valor de pH dessas soluções, obteve-se: DTPA = 7,3, Na₂EDTA = 4,5, HCl = 1,2, e Mehlich = 1,3. Portanto, a solução de Na₂EDTA é bastante ácida, e isso deve conferir a ela, além do comportamento de extrator complexante, também o de extrator ácido. Como resultado, essa solução tem, de certa forma, maior eficiência do que o DTPA na extração de Zn.

CONCLUSÕES

1. A ordem de extração é DTPA < Na₂EDTA < Mehlich < HCl, e a grande diferença obtida entre os dois complexantes está relacionada às concentrações diferentes e ao caráter ácido da solução de Na₂EDTA.

2. Há ganho de precisão com o DTPA com o aumento das quantidades de solo e de solução extratora.

3. Há ganho de precisão com o Na₂EDTA com o emprego de relações solo:solução maiores, como 1:4 e 1:2.

4. A relação 1:10 de solo:solução extratora está associada a altos coeficientes de variação.

5. O aumento do tempo de agitação em relação ao previsto no método original, exceção feita ao do Na₂EDTA, não resulta em aumento nas quantidades extraídas.

6. A relação 1:2 é a melhor quando se usam extratores complexantes.

7. A relação 1:4 é a melhor quando se usam extratores ácidos.

8. O melhor tempo de agitação é de 120 min quando se usam extratores complexantes; de 15 min, quando se emprega o HCl, e de 5 min, quando se usa o Mehlich.

REFERÊNCIAS

- BROWN, A.L.; QUICK, J.; EDDINGS, J.L. A comparison of analytical methods for soil zinc. *Soil Science Society of America. Proceedings*, Madison, v.35, p.105-107, 1971.
- CHOWDHURY, A.K.; McLAREN, R.G.; SWIFT, R.S.; CAMERON, K.C. Effects of extraction period and soil:solution ratio on the amount of zinc extracted from soils by different extractants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.23, p.1451-1459, 1992.
- FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da. Seleção de extratores químicos para avaliação da disponibilidade de zinco em solos do Estado de São Paulo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.27, n.2, p.293-304, 1992.
- JACINTHO, A.O.; CATANI, R.A.; PIZZINATTO, A. Extração e determinação do teor solúvel de zinco do solo. *Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, Piracicaba, v.28, p.275-285, 1971.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America. Journal*, Madison, v.42, p.421-428, 1978.
- MURAOKA, T.; NEPTUNE, A.M.L.; NASCIMENTO FILHO, V.F. Avaliação da disponibilidade de zinco e de manganês do solo para o feijoeiro. I. Zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.7, p.167-175, 1983.
- OLSEN, S.R.; DEAN, L.A. Phosphorus. In: BLACK, C.A.; EVANS, D.D.; WHITE, J.L.; ENSMINGER, L.E.; CLARCK, F.E. (Eds.). *Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties*. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p.1035-1049.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. *Análise química do solo para fins de fertilidade*. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.

SILLANPÄÄ, M. **Los oligoelementos en los suelos y en la agricultura.** Rome: Food and Agriculture Organization of United Nations, 1972. 71p. (Boletín de Suelos, 17)

SOULTANPOUR, P.N.; KHAN, A.; LINDSAY, W.L. Factors affecting DTPA-extractable Zn, Fe, Mn, and Cu from soils. **Communications in Soil Science**

and Plant Analysis, New York, v.7, p.797-821, 1976.

TUCKER, T.C.; KURTZ, L.T. A comparison of several chemical methods with the bio-assay procedure for extracting zinc from soils. **Soil Science Society of America. Proceedings, Madison, v.19, p.477-481, 1955.**