

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**SAMIRA AMANDA APARECIDA ALVES**

**COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS COLORIMÉTRICOS DE DOSAGEM DE  
FÓSFORO**

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

**2016**

**SAMIRA AMANDA APARECIDA ALVES**

**COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS COLORIMÉTRICOS DE DOSAGEM DE  
FÓSFORO**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado à  
Universidade Federal de Viçosa como parte das  
exigências para a obtenção do título de Engenheira  
Agrônoma. Modalidade: trabalho científico.**

**Orientador: Leonardus Vergütz**

**Coorientadora: Fernanda Schulthais**

**Coorientador: Wedisson O. Santos**

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

**2016**

**SAMIRA AMANDA APARECIDA ALVES**

**COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS COLORIMÉTRICOS DE DOSAGEM DE  
FÓSFORO**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado  
à Universidade Federal de Viçosa como parte  
das exigências para a obtenção do título de  
Engenheira Agrônoma.**

**Modalidade: trabalho científico.**

**APROVADA: 21 de novembro de 2016**



---

**Prof.**  
**(Leonardus Vergütz)**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

Agradeço à UFV credi que juntamente com a UFV proporcionaram melhores condições para o desenvolvimento da pesquisa. Ao meu orientador Leonardus e coorientadora Fernandinha, por toda paciência e ensinamentos adquiridos.

Aos meus pais e irmão, pelo amor, incentivo e apoio incondicional durante todos os dias de minha graduação.

E, finalmente, a todos que de alguma forma contribuíram para minha formação, o meu muito obrigada.

## RESUMO

O método colorimétrico de dosagem de Fósforo (P) conhecido pela comunidade científica internacional é o método azul de molibdênio proposto por Murphy & Riley (1962) (M&R), e o método de dosagem amplamente difundido no Brasil é o de Braga & Defelipo (1974) (B&D). O método de B&D é mais simples e de fácil preparação, e por isso é amplamente utilizado no Brasil. Porém, internacionalmente este método é pouco conhecido, causando problemas para pesquisadores que o utilizam, quando da publicação de artigos. Adicionalmente, há a necessidade de checagem das correspondências entre teores de P dosados por M&R ou B&D tendo em vista o diagnóstico da fertilidade do solo em P para recomendação de adubação. Assim, o objetivo desse trabalho foi relacionar teores de P extraídos do solo pelos métodos Mehlich-1 (M1) e Mehlich-3 (M3) e dosados pelos métodos de B&D e M&R. O experimento foi conduzido utilizando-se 14 amostras de solo, em blocos casualizados, com três repetições, totalizando 42 unidades experimentais. Para a obtenção de amostras com diferentes teores de P, foram utilizadas sete amostras de solo que receberam ou não a aplicação de P referente à duas vezes a dose recomendada para a cultura do milho. A dosagem de P foi realizada utilizando os métodos M&R e B&D, a partir de extratos obtidos pelos métodos M1 e M3. Os teores de P obtidos pelos dois métodos foram submetidos ao teste de Identidade de Modelos. Apesar de os teores de P, determinados por M&R e B&D, apresentarem alta correlação linear positiva, são estatisticamente diferentes. Foi possível gerar equações que relacionam os teores de P quantificados por ambos os métodos, permitindo estimar teores de P para o método B&D a partir do método de M&R ou vice-versa. Assim, valores de P-disponível determinados por estes desses métodos não são equivalentes. Comentar aqui sobre o efeitos desses métodos sobre o diagnóstico da disponibilidade de P, por exemplo, pela 5 aproximação para o M-1.

**Palavras-chave:** Fósforo (P), Murphy & Riley (1962), Braga & Defelipo (1974).

## ABSTRACT

The colorimetric method of phosphorus dosage (P) known by the international scientific community is the blue molybdenum method, proposed by Murphy & Riley (1962) (M&R), and the method of P dosage widely used in Brazil is Braga & Defelipo (1974) (B&D). The B&D method is simpler and easier to prepare. On the other hand, the B&D method is not well recognized internationally, fact that cause problems for researchers who publishing articles. Additionally, is necessary to check the correspondence between levels of P measured by M&R or B&D in a view to the diagnosis of soil fertility in P for fertilizer recommendation. Thus, the objective of this work was to relate the levels of P extracted from the soil by the Mehlich-1 (M1) and Mehlich-3 (M3) method by the B & D and M & R method. The experiment was conducted using 14 soil samples in randomized blocks in three turns and, totalizing 42 experimental. In order to obtain samples with different levels of P, seven soil samples were used, with or without application of P, at twice the recommended dose for maize. The P dosage was performed using the (M & R) and (B & D) from extracts by M1 and M3. The P levels obtained by both methods were submitted to the Model Identity Test. Although the levels of P certain by (M & R) and (B & D) have high linear positive correlation are statistically different. It was possible to generate equations that relate the levels of P quantified by both methods, allowing us to estimate the P content to (B & D) from the (M & R) method, or vice versa. Thus P available values determined by these methods are not equivalent.

**Key words:** Phosphorus (P), Murphy & Riley (1962), Braga & Defelipo (1974).

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	8
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	10
<b>2.1. Extração de P pelo método M1 .....</b>	<b>13</b>
<b>2.2. Extração de P pelo método M3 .....</b>	<b>13</b>
<b>2.3. Dosagem de P nos extratos de M1 e M3 utilizando-se os métodos de M&amp;R e B&amp;D .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.1. Reagentes utilizados no método original de Murphy &amp; Riley (1962):.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.2. Reagentes utilizados no método de Braga &amp; Defelipo (1974).....</b>	<b>15</b>
<b>2.4. Diluição e dosagem.....</b>	<b>15</b>
<b>2.5. Comparação dos métodos de dosagem .....</b>	<b>16</b>
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
<b>3.1. Dosagem de P em extratos obtidos com o método Mehlich-1 e Mehlich-3.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. Comparação dos teores de P disponível em extratos obtidos com Mehlich-1 e Mehlich-3 pelo teste de Identidade de Modelos .....</b>	<b>19</b>
4. CONCLUSÃO .....	22
5. REFERÊNCIAS .....	23

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento essencial para o crescimento e desenvolvimento das plantas e deve ser disponibilizado em quantidades adequadas para obtenção de altas produtividades. Atua em diversos processos metabólicos, como transferência de energia, síntese de ácidos nucleicos, síntese e estabilização da membrana plasmática, respiração, síntese de glicose, ativação e desativação enzimática, reações redox, metabolismo de carboidratos e fixação de N<sub>2</sub> (Vance et al., 2003).

Devido aos solos brasileiros geralmente apresentam baixa disponibilidade de P, e alta capacidade de adsorção química deste elemento, fertilizantes fosfatados são utilizados em elevadas doses nas adubações das culturas (Lana et al., 2009). Dependendo do manejo da adubação fosfatada, grande parte do P aplicado ao solo é adsorvido quimicamente nos oxidróxidos de Fe e Al e argilominerais do tipo 1:1, tornando-se indisponível às plantas. Além disso, as fontes de P utilizadas para a produção de fertilizantes, as apatitas, são recursos naturais não-renováveis, o que torna ainda mais importante a necessidade de uso do P de forma mais sustentável (Vance et al., 2003).

O P disponível de um solo é extraído por meio de soluções que se diferem quanto à acidez, sensibilidade a tamponamentos, diluições, presença de compostos complexantes, diluição isotópica e, também com resina de troca aniônica e catiônica (mista) (Novais et al., 2007). Mundialmente, os métodos mais utilizados são Mehlich-1 (M1), Bray-1, e Olsen (Corrales, 2013). No Brasil, o M1 e resina mista são os mais empregados na determinação do P disponível, sendo este último utilizado oficialmente apenas no estado de São Paulo (Raij et al, 2001).

O método colorimétrico de dosagem de P conhecido pela comunidade científica internacional é o método azul de molibdênio proposto por Murphy & Riley (1962), M&R. Neste método, originalmente desenvolvido para determinação de P em água do mar, apenas uma solução estoque preparada a partir de diferentes reagentes é utilizada. No processo, ocorre a formação e redução do complexo fosfomolibdico quando se adiciona molibdato a uma solução contendo ácido ascórbico (vitamina C), e assim, a cor azul arroxeadada se desenvolve rapidamente. Segundo os autores, a vantagem deste método em relação a outros métodos de dosagem refere-se ao fato de que a cor azul do cromóforo de molibdênio permanece estável por um período de tempo maior.

Cada método de dosagem apresenta um comprimento de onda ideal, ou seja, aquele complementar à cor azul do complexo fosfomolibdico formado. Segundo M&R, a maior absorbância, independentemente da concentração de P presente na amostra analisada ocorreu no comprimento de 882 nm. Nesse método de dosagem são utilizados ácido sulfúrico, molibdato de amônio, ácido ascórbico e tartarato duplo de antimônio e potássio para a formação da solução padrão estoque (Murphy & Riley, 1962).

Existem ainda, outros métodos que são utilizados para a dosagem de P em diferentes extratos. Nos laboratórios de rotina de análises de solo e de planta no Brasil, o método colorimétrico de dosagem de P de diferentes extratos Braga & Defelipo (1974), B&D, é amplamente utilizado, e uma das vantagens desse método é a utilização do bismuto que acelera a velocidade de redução do complexo fosfomolibdico. O P nesse caso também é determinado por espectrofotometria de absorção molecular. Quando em meio ácido, ocorre a formação do complexo fosfomolibdico, seguido de sua redução, dando origem ao azul de molibdênio (Braga & Defelipo, 1974). Segundo estes autores, no comprimento de 725 nm ocorre a absorbância máxima. Todavia, apesar de amplamente utilizado nos laboratórios de rotina do Brasil, o método de B&D ainda é desconhecido internacionalmente pela comunidade científica, o que tem gerado problemas a pesquisadores brasileiros na submissão de artigos em periódicos internacionais.

O objetivo desse trabalho foi relacionar teores de P extraídos do solo pelos métodos M1e M3 e dosados pelos métodos de B&D e M&R.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido nos laboratórios de Solos Florestais e de Fertilidade do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, Campus Viçosa.

As amostras de solos utilizadas fizeram parte de um experimento previamente conduzido por Reis (2016), que avaliou a eficiência de diferentes extratores de P-disponível. Optou-se pela utilização destas amostras por se tratar de solos com características químicas, físicas e mineralógicas distintas (Quadros 1, 2 e 3), que apresentavam ampla variação nos teores de P-disponível. Além disso, estas amostras também haviam recebido a adição de diferentes doses de P, baseados na recomendação de P para a cultura do milho de acordo com a 5ª aproximação (Ribeiro et al., 1999).

Apesar de o trabalho de Reis (2016) contemplar um maior número de amostras de solo, foram selecionados sete solos e dois níveis de aplicação de P. As amostras de solo foram coletadas na camada de 0-20 cm, algumas provenientes de áreas previamente cultivadas e outras de áreas nativas (Quadro 1).

O experimento foi conduzido utilizando-se 14 amostras de solo, distribuídas em blocos casualizados, com três repetições, totalizando 42 unidades experimentais. Para a obtenção de amostras com diferentes teores de P, foram utilizadas sete amostras de solo que receberam ou não aplicação de P referente à duas vezes a dose recomendada para a cultura do milho.

**Quadro 1.** Classificação e procedência dos solos

Solo	Símbolo	Procedência
Latossolo Vermelho distrófico	LVd2	Rio Paranaíba (AC)
Argissolo Vermelho distrófico	PVd	Viçosa (ANC) <sup>1/</sup>
Latossolo Vermelho distroférico	LVdf	Presidente Olegário (ANC)
Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico	LVAd1	Viçosa (ANC) <sup>1/</sup>
Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico	PVAd2	Viçosa (AC)
Cambissolo Háptico distrófico	CXbd	João Pinheiro (ANC)
Latossolo Amarelo distrófico	LAd	Linhares-ES (ANC) <sup>1/</sup>

<sup>1/</sup>Solos pertencentes ao banco de solo do Departamento de Solos da UFV (DPS-UFV). ANC – Solo coletado em área não cultivada; AC – Solo coletado em área cultivada.

**Quadro 2.** Características químicas dos solos

Solo	Características																	
	pH H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	P	P-rem	MO	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H + Al	SB	t	T	V	m	Cu	Mn	Fe	Zn
		mg/dm <sup>3</sup>	mg/L	g/kg	mg/dm <sup>3</sup>	----- cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> -----					---- % ----			----- mg/dm <sup>3</sup> -----				
LVd2	6,92	39,4	8,3	43,5	159	5,14	1,37	0,01	3,02	6,92	6,93	9,94	69,6	0,1	6,34	26,69	33,24	17,60
PVd	5,14	0,5	10,8	17,7	5	0,32	0,00	0,72	3,84	0,33	1,06	4,17	8,0	68,4	2,23	3,46	74,91	0,53
LVdf	5,50	3,8	11,4	44,8	44	1,39	0,78	0,40	7,69	2,28	2,69	9,98	22,9	15,0	7,63	99,49	120,02	2,70
LVAd1	6,16	0,7	12,6	15,2	15	1,39	0,29	0,13	2,65	1,72	1,85	4,37	39,4	7,1	6,66	101,16	59,09	2,75
PVAd2	6,02	21,4	26,1	23,7	96	4,46	1,49	0,11	3,32	6,19	6,30	9,51	65,1	1,7	6,98	88,79	111,11	13,71
CXbd	5,24	0,4	28,8	10,5	12	0,12	0,00	0,43	2,87	0,15	0,57	3,02	4,9	74,4	0,95	3,29	107,93	0,26
LAd	5,70	7,9	44,1	15,2	68	3,35	1,13	0,13	1,72	4,66	4,79	6,38	73,0	2,7	1,46	8,21	73,25	7,25

<sup>1</sup>Relação solo: água 1:2,5; P, K, Cu, Mn, Fe e Zn - Método Mehlich-1; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> - Método do KCl 1,0 mol/L; (H + Al) – Método do Acetato de Cálcio 0,5 mol/L (pH 7,0); SB – Soma de Bases Trocáveis; t – Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; T – Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0; V – Saturação por Bases; m – Saturação por Al; MO – Matéria Orgânica = C. Org × 1,724 (Walkley-Black); P-rem – Fósforo Remanescente. Solos coletados em área não cultivada: PVd, LVdf, LVAd1, CXbd e LAd; solos coletados em área cultivada: LVd2 e PVAd2.

**Quadro 3.** Características físicas dos solos

Solo	Característica						Classe Textural <sup>(3)</sup>
	DS <sup>(1)</sup>	EU <sup>(2)</sup>	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	
	kg/dm <sup>3</sup>		-----	kg/kg -----			
LVd2	1,075	0,300	0,105	0,080	0,292	0,523	Argila
PVd	1,030	0,330	0,210	0,140	0,030	0,620	Muito Argilosa
LVdf	1,245	0,250	0,114	0,121	0,275	0,490	Argila
LVAd1	1,045	0,275	0,200	0,150	0,100	0,550	Argila
PVAd2	1,210	0,300	0,206	0,193	0,146	0,455	Argila
CXbd	1,340	0,090	0,277	0,455	0,026	0,241	Franco Argilo Arenosa
LAd	1,340	0,085	0,540	0,200	0,040	0,220	Franco Argilo Arenosa

<sup>1</sup>Densidade do solo (DS). <sup>2</sup>Equivalente de Umidade (EU). <sup>3</sup>Lemos e Santos (1996).

Após o crescimento de plantas de milho nestes solos, conduzido por Reis (2016), foram tomadas as amostras para a realização do presente estudo.

Subamostras de solo foram secas e passadas em peneira com malha de 2,0 mm (TFSA), para extração do P disponível pelos métodos M1 e M3 e dosagem pelos métodos de M&R e B&D.

### **2.1. Extração de P pelo método M1**

O extrator M1, com concentração 2X (duplamente concentrado), constitui-se na mistura de HCl 0,10 mol/L e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025 mol/L. Para o preparo deste extrator, dissolveu-se 8,3 mL de HCl concentrado ( $\rho=1,19$  kg/L; PM=36,46 g/mol e Pureza= 37%) e 1,4 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado ( $\rho=1,84$  kg/L; PM=98,08 g/mol e Pureza=96%) em 200 mL de água. Em seguida, o volume foi completado para 1L, utilizando-se água destilada. Posteriormente, parte dessa solução extratora 2X, foi diluída duas vezes (v/v) com água destilada, obtendo-se assim a concentração X, utilizada na extração do P disponível. A relação solo: solução utilizada na extração de P foi de 1:10 { 10 cm<sup>3</sup> de solo para 100 mL do extrator M1(X)}. As amostras foram agitadas em agitador horizontal a 220 rpm durante cinco min e deixadas em repouso por 16 h. Após a obtenção dos extratos, as três repetições de cada solo foram misturadas a fim de reduzir erros analíticos.

Embora as amostras tenham sido misturadas, para a determinação de P nestes extratos foram tomadas em triplicatas. Este procedimento foi realizado a fim de se minimizar a variabilidade natural das amostras de solo tomadas. Assim, considerou-se que a variabilidade entre as amostras era devido apenas aos erros analíticos.

### **2.2. Extração de P pelo método M3**

O extrator M3 com concentração 2X constitui-se na mistura de CH<sub>3</sub>COOH 0,2 mol/L, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,25 mol/L, NH<sub>4</sub>F 0,015 mol/L, HNO<sub>3</sub> 0,013 mol/L e EDTA 0,001 mol/L. Para o preparo deste extrator, dissolveu-se 22,94 mL de CH<sub>3</sub>COOH ( $\rho=1,05$  kg/L; PM=60,05 g/mol e Pureza= 99,7%), 1,78 ml de HNO<sub>3</sub> ( $\rho=1,41$  kg/L; PM=63,01 g/mol e Pureza=65%), 1,14 g NH<sub>4</sub>F (PM= 37,04; Pureza=98%), 40,22 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (PM=80,04; Pureza= 99,5) e 0,5964 g EDTA (PM= 292,24; Pureza= 98) em 200 mL de água. Em seguida, o volume foi completado para 1L, com água destilada. Posteriormente, parte dessa solução extratora 2X, foi diluída duas vezes em água destilada, obtendo-se assim a solução X, utilizada para extração do P disponível. A

relação solo:solução utilizada na extração foi de 1:10 {10 cm<sup>3</sup> de solo para 100 mL do extrator M3(X)}. As amostras foram agitadas em agitador horizontal a 220 rpm durante cinco min e, deixadas em repouso por 16 h. Passadas aproximadamente 16 horas, procedeu-se a filtração utilizando-se papel filtro de filtração lenta. Após a obtenção dos extratos, as três repetições de cada solo foram misturadas a fim de diminuir erros analíticos.

Embora estas amostras tenham sido misturadas e homogeneizadas, para a determinação de P nestes extratos foram tomadas em triplicatas. Este procedimento foi realizado a fim de se minimizar a variabilidade natural das amostras de solo tomadas. Assim, considerou-se que a variabilidade entre as amostras era devido apenas aos erros analíticos.

### 2.3. Dosagem de P nos extratos de M1 e M3 utilizando-se os métodos de M&R e B&D

Após a obtenção dos extratos a partir dos métodos M1 e M3, foi feita a determinação de P utilizando-se os métodos de M&R e de B&D utilizando se espectroscopia de absorção molecular.

#### 2.3.1. Reagentes utilizados no método original de Murphy & Riley (1962):

##### Reagentes\_Solução Estoque:

- **(1) Ácido sulfúrico:** Diluir 70 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em um balão volumétrico de 500 mL.
- **(2) Molibdato de amônio:** Em outro balão de mesmo volume diluir 20 g de molibdato de amônio, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, e armazenar a 4 °C.
- **(3) Tartarato de antimônio e potássio:** Em 100 ml de água destilada diluir 0,2743 g de tartarato de antimônio potássio K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.5H<sub>2</sub>O.
- **(4) Ácido ascórbico:** Diluir 1,32 g de ácido ascórbico em 75 mL de água destilada. Obs: deve-se preparar esta solução próximo a sua utilização.
- **Reagente de trabalho (RT):** Pipetar 50 mL da solução 1, 15 mL da solução 2, 5 mL da solução 3 e 30 mL da solução 4 e completar o volume para 100 mL.
- **Soluções padrão de P:** Inicialmente foi utilizada uma solução padrão concentrada de 326,14 mg/L de P. A partir dessa solução, retirou-se uma alíquota de 0,75 mL e completou-se o volume para 100 mL com água destilada. Ao final, a concentração da solução de P utilizada foi de 2,44605 mg/L.

### 2.3.2. Reagentes utilizados no método de Braga & Defelipo (1974)

#### Reagente “725” (Solução ácida de molibdato de amônio com bismuto):

- **Solução 1:** Dissolveu-se 1 g de subcarbonato de bismuto  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em aproximadamente 200 mL de água, acrescentando lentamente 138,8 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.
- **Solução 2:** Dissolveu-se 20 g de molibdato de amônio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 500 mL de água destilada, aproximadamente. Posteriormente, as soluções A e B foram misturadas, e após o esfriamento, o volume foi completado com água destilada para 1 L.
- **Vitamina C:** A proporção entre o reagente “725” e a vitamina C é da ordem de 1:8 (v/m) para a produção do reagente de trabalho (RT).
- **Reagente de trabalho (RT):** Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 50 mL de “725” e 0,4 g de Vitamina C e completou-se o volume com água destilada. O Reagente de trabalho foi preparado no momento de sua utilização.
- **Soluções padrão de P:** A mesma utilizada em M&R, ou seja, 2,44605 mg/L.

### 2.4. Diluição e dosagem

A dosagem de P dos extratos M1 e M3 foi realizada pelos métodos M&R e de B&D. Foi utilizado o método de dosagem 8 + 2, representado pela utilização 8 mL do extrato (M1 ou M3) + 2 ml de RT. Foram seguidos os mesmos procedimentos utilizados para o preparo das curvas de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica (Quadro 4).

**Quadro 4:** Proporções da solução de leitura dos pontos da curva de calibração de P

Concentração de P (mg/L)	Solução padrão de P <sup>1/</sup>	H <sub>2</sub> O	M1 ou M3 (2X) <sup>2/</sup>	RT <sup>3/</sup>	Total
0,0	0,0	4,0	4,0	2,0	10,0
0,2	0,8	3,2	4,0	2,0	10,0
0,4	1,6	2,4	4,0	2,0	10,0
0,6	2,4	1,6	4,0	2,0	10,0
0,8	3,2	0,8	4,0	2,0	10,0
1,0	4,0	0,0	4,0	2,0	10,0

<sup>1/</sup>Volume da solução padrão de P = 2,44605 mg/L. <sup>2/</sup>Concentração 2X (duplamente concentrado) dos extratores M1 ou M3. <sup>3/</sup>Reagente de trabalho (RT).

Após testes prévios, na etapa de dosagem, tomou-se uma alíquota de até 8 mL de cada extrato. Quando a concentração era elevada e ultrapassava o limite superior da curva, foram realizadas diluições. Para aquelas amostras nas quais não foi necessária a utilização de 8 mL, foi utilizado o branco X, Br(X) (M1 ou M3), para a diluição e então, adicionou-se 2 ml de RT. As soluções foram homogeneizadas e deixadas em repouso por 30 min para o desenvolvimento da cor azul. Posteriormente, as amostras foram lidas em um espectrofotômetro de absorção molecular, em comprimento de onda ajustado em 882 e 725 nm, para os métodos de dosagem M&R e de B&D, respectivamente.

## 2.5. Comparação dos métodos de dosagem

Após a leitura, os dados foram submetidos ao teste de Identidade de Modelos, segundo Leite & Oliveira (2002), utilizando os teores de P obtidos por ambos os métodos de dosagem. Esse procedimento testa o coeficiente de correlação linear ( $r$ ), combinando a estatística F, modificada por Graybill (1976) com o teste de erro médio e  $r$ .

No caso de comparação dos dados quantitativos obtidos por dois métodos de análise, existem dois vetores de dados quantitativos. Nesse trabalho, temos o vetor  $Y_1$  como método padrão M&R e o vetor  $Y_j$  como método B&D. Ao ajustar a regressão linear  $Y_j = \beta_0 + \beta_1 Y_1 + e_i$ , os dois métodos são considerados estatisticamente iguais se, simultaneamente,  $\beta_0 = 0$  e  $\beta_1 = 1$ , e  $e_i = 0$ . Nesse caso, os valores de  $R^2$  e  $r_{y_j y_1}$  serão próximos de um. Além disso, é importante a quantificação do erro médio, pois a informação que  $\beta_0 \neq 0$  apenas relata a existência de um erro, mas esse não é quantificado.

Dessa forma, para testar as hipóteses  $H_0: \beta' = [0 \ 1]$ ,  $H_0: \bar{e} = 0$  e avaliar o coeficiente de correlação linear,  $r$ , foi utilizado o teste de identidade entre métodos analíticos (M1 e M3) a 5 % de probabilidade.

Também foram obtidas as correlações lineares entre os teores de P utilizando-se os dois métodos de dosagem.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Dosagem de P em extratos obtidos com o método Mehlich-1 e Mehlich-3

Os solos utilizados, com características físicas, químicas e mineralógicas distintas, atenderam ao objetivo do presente trabalho que foi a necessidade de se trabalhar com solos que apresentassem diferentes teores de P disponíveis pelos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3. Os teores de P-disponível pelo M1 foram, de modo geral, muito semelhantes entre as repetições tanto para os extratos dosados pelo método de M&R, como aqueles dosados pelo método de B&D, independentemente do tipo de solo e do nível de P. As médias dos teores obtidos pelas repetições são apresentadas no quadro 5. Os resultados indicam que, de modo geral, a dosagem dos extratos pelo método de B&D resultou em maiores teores de P disponíveis pelo M1 em comparação ao método original de M&R.

**Quadro 5.** Teores de P e coeficientes de variação obtidos pelos métodos de dosagem de P Murphy & Riley (1962), M&R, e Braga & Defelipo (1974), B&D

Solos	Nível de P	Método de dosagem			
		M&R		B&D	
		Média mg/dm <sup>3</sup>	Coefficiente de variação %	Média mg/dm <sup>3</sup>	Coefficiente de variação (%)
LVd2	0	43,19	3,07	52,63	3,49
	2	50,02	7,56	60,19	4,85
CXbd	0	1,01	3,67	1,24	3,44
	2	14,81	3,87	18,60	2,81
LVdf	0	4,25	1,65	5,19	0,31
	2	16,34	1,59	20,33	0,44
PVd	0	0,83	2,24	0,94	2,97
	2	11,74	3,69	14,19	3,19
LAd	0	10,12	1,99	12,36	2,26
	2	28,39	1,47	35,26	0,66
LVAd1	0	1,26	0,74	1,59	2,68
	2	12,10	1,97	14,66	4,23
PVAd2	0	23,03	2,29	28,05	1,96
	2	32,42	3,78	39,62	3,78

<sup>1/</sup>Média obtidas de triplicatas

Assim como os resultados obtidos com a utilização do método M1, os teores de P-disponível para o extrator M3 indicam que os resultados obtidos entre as triplicatas de cada amostra foram semelhantes, tanto para a utilização do método M&R como para o B&D.

Todavia, a utilização do método de dosagem M&R resultou em maiores teores de P-disponível pelo M3 em comparação ao método de B&D, resultado contrário aquele obtido pelo método de B&D (Quadro 6).

**Quadro 6.** Teores de P e coeficientes de variação obtidos pelos métodos de dosagem de P Murphy & Riley (1962), M&R, e Braga & Defelipo (1974), B&D

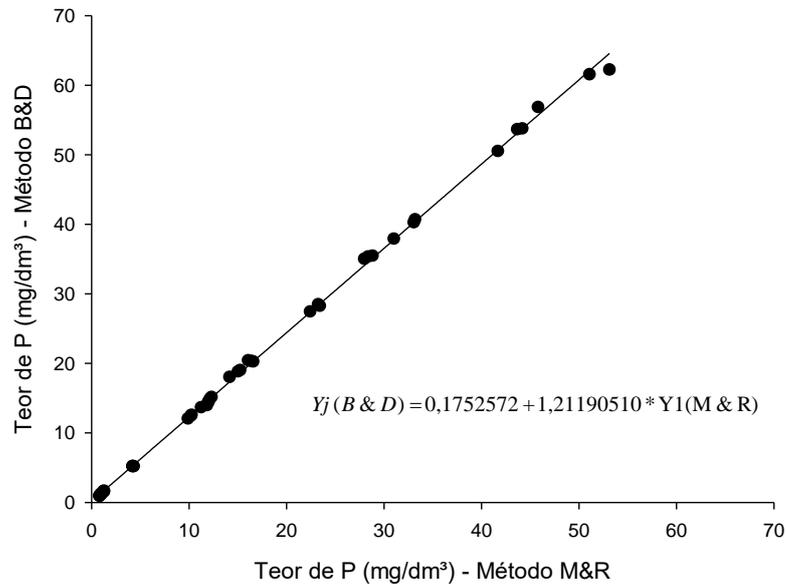
Solos	Nível de P	Método de dosagem			
		M&R		B&D	
		Média	Coeficiente de variação	Média	Coeficiente de variação
		mg/dm <sup>3</sup>	%	mg/dm <sup>3</sup>	%
LVd2	0	65,12	4,90	41,94	1,11
	2	75,86	3,43	48,39	4,07
CXbd	0	2,25	2,60	2,33	5,70
	2	22,23	3,32	14,38	1,97
LVdf	0	14,20	0,61	8,68	0,88
	2	31,97	1,72	19,76	0,72
PVd	0	0,91	4,73	1,54	5,75
	2	11,89	5,37	8,38	8,15
LAd	0	24,29	4,05	11,56	2,13
	2	37,14	0,00	23,58	1,50
LVAd1	0	1,09	3,00	2,31	7,66
	2	11,34	4,79	8,79	3,55
PVAd2	0	35,38	3,64	20,75	1,50
	2	54,60	0,86	33,27	1,06

<sup>1/</sup>Média obtidas de triplicatas.

### 3.2. Comparação dos teores de P disponível em extratos obtidos com Mehlich-1 e Mehlich-3 pelo teste de Identidade de Modelos

No método M1, a comparação dos métodos pelo teste de Identidade de Modelos indicou que  $F(H_0) \geq F\alpha$  ( $1861,4001 \geq 2,0211$ ) e que  $t\bar{e} \geq t\alpha$  ( $41,9474 \geq 2,0211$ ). Estes resultados indicam a existências de erros sistemáticos do método original M&R em relação ao método B&D ( $\beta_0 \neq 0$ ) e também erros proporcionais ( $\beta_1 \neq 1$ ). A partir deste resultado rejeita-se a hipótese de que  $\beta_0 = 0$  e  $\beta_1 = 1$ , e  $e_i = 0$  e não se admite igualdade entre os dois métodos de dosagem para  $\alpha$  a 5 % de significância.

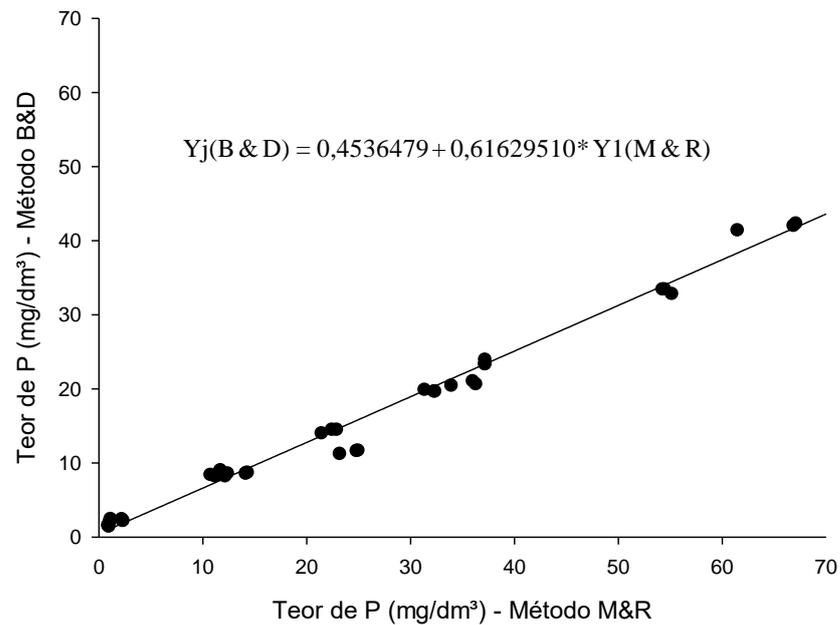
Assim, apesar da elevada correlação linear ( $r=0,99995$ ) entre os teores de P-disponível utilizando-se o método M&R e o de B&D, estes não são estatisticamente iguais. No entanto, a partir da equação de correlação obtida pelo teste de identidade, é possível através do método M&R, estimar o teor de P-disponível pelo B&D, e vice-versa.



**Figura 1:** Dispersão de teores de P-disponível pelo M1 dosados pelos métodos de Murphey & Riley (1962), M&R, e de Braga & Defelipo (1974), B&D

Assim como ocorreu para os resultados obtidos para o extrator M1, para o M3, a comparação dos métodos indicou a existências de erros sistemáticos do método original M&R em relação ao método B&D ( $\beta_0 \neq 0$ ) e também erros proporcionais ( $\beta_1 \neq 1$ ). No método de extração M3, a comparação dos métodos pelo teste de Identidade de Modelos indicou que  $F(H_0) \geq F_\alpha$  ( $1776,1684 \geq 2,0211$ ) e que  $t\bar{e} \geq t_\alpha$  ( $2,1798 \geq 2,0211$ ). Assim, a hipótese que  $\beta_0 = 0$  e  $\beta_1 = 1$ , e  $e_i = 0$  é rejeitada e também não se admite igualdade entre os dois métodos de dosagem para  $\alpha$  a 5 % de significância.

Segundo o teste de identidade entre métodos analíticos, os métodos não podem ser considerados estatisticamente iguais, mesmo apresentando alta correlação entre os teores de P disponível ( $r=0,9949$ ). No entanto, a partir da equação de correlação obtida segundo o teste de identidade entre métodos analíticos, é possível através dos teores de P-disponíveis pelo M3, utilizando-se como método de dosagem de P dos extratos o método de M&R, estimar o teor de P-disponível pelo B&D, e vice-versa.



**Figura 2:** Resultados gerados por meio do teste de identidade entre os métodos de Murphey & Riley (1962), M&R, e de Braga & Defelipo (1974), B&D

Em relação aos métodos de dosagem de P, caso estes sejam alterados no método de extração, o teor de P pode ser variável, alcançando diferentes classe de disponibilidade de P de acordo com a 5ª aproximação (Ribeiro et al.,1999). Esse fato pode ser ilustrado por exemplo, no Solo PVAd2 (P-rem=26,1). Segundo resultados alcançados pelo M1, quando dosado por M&R (Média dos teores de P=35,3 mg/dm<sup>3</sup>), este enquadra-se na classe boa da classe de disponibilidade de P. No entanto, quando dosado por B&D (Média dos teores de P=23,03), o mesmo solo enquadra-se na classe muito boa de disponibilidade de P.

#### 4. CONCLUSÃO

A dosagem de P pelo método B&D, a partir de extratos obtidos pelo método M1, resulta em maiores teores de P disponíveis comparativamente ao método M&R, enquanto para o M3 ocorre o contrário.

Segundo o teste de identidade de modelos, apesar de os métodos de dosagem de M&R e B&D não resultarem em teores iguais de P-disponível quando são utilizados os extratores M1 ou M3 ( $\beta_0 \neq 0$ ,  $\beta_1 \neq 1$ ,  $e_i = 0$ ), é possível a partir de equações, estimar o teor de P pelo B&D a partir do método de M&R, e vice-versa.

Há necessidade de realização de novos estudos que contemplem outros extratores para avaliar se os teores de P obtidos via utilização destes dois métodos de dosagem são iguais ou não.

A alteração no método de dosagem de P no extrator, pode alterar a interpretação dos resultados das classes de disponibilidade de P emitidos pelos laboratórios de integrados ao PROFERT- Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais.

## 5. REFERÊNCIAS

- Braga JM, Defelipo BV (1974) Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. R. Ceres, 21, 73-85.
- Corrales RAF (2013) Avaliação e calibração de extratores de fósforo em três diferentes ordens de solo da Costa Rica. Esalq/USP.
- Graybill FA (1976) Theory and application of the linear model. Duxbury Press Belmont, CA.
- Lana MC, Steiner F, Frandoloso JF, Zoz T & Fey R (2009) Disponibilidade de Fósforo e Desenvolvimento do Algodoeiro cv IPR 120 Em função de fontes de fósforo em diferentes solos. Synergismus Scyentifica, 4, 4-6.
- Leite HG & Oliveira FHT (2002) Statistical procedure to test identity between analytical methods. Commun. Soil Sci. Plant Anal, 37, 1105-1118.
- Lemos RC & Santos RD (1996) Manual de descrição e coleta de solo no campo. Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo- Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 3<sup>a</sup>Ed., p. 83, Campinas.
- Murphy J & Riley, JP (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, 27, 31-36.
- Novais RF, Smyth TJ & Nunes NF (2007) VIII Fósforo. In: Novais RF, Alvarez V VH, Barros NF, Fontes RLF, Cantarutti RB & Neves JCL (Eds.) Fertilidade do Solo: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa.p.471-550.
- Raij BV, Andrade JC, Cantarella H & Quaggio JA (2001)Editores. Análise química para avaliação da fertilidade do solo. Campinas: Instituto Agrônômico.
- Reis JV (2016) Potencial do extrator Mehlich-3 na avaliação da disponibilidade de fósforo de diferentes solos. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2016.
- Ribeiro AC, Guimarães PTG & Alvarez V VH (1999) editores. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5<sup>a</sup> aproximação. Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais.
- Vance CP, Uhde-stone C & Allen DL (2003) Phosphorus acquisition and use: Critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. New Phytol, 157, 423-447.