

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA DE K, Ca, Mg e Al, EM FOLHAS DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* St. Hil.)

Charles Carneiro¹, Carlos Bruno Reissmann², Renato Marques²

(recebido: 10 de outubro de 2003; aceito: 23 de março de 2006)

RESUMO: Com este trabalho objetivou-se comparar cinco métodos de análise química foliar e suas relações para análise de K, Ca, Mg e Al. As amostras foram coletadas a partir de um experimento de campo com erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), sob efeito da calagem, localizado no município de Pinhais - PR. Os métodos avaliados foram: digestão úmida nitro-perclórica, digestão seca em cadinhos de porcelana, digestão seca em cadinhos de platina, extração úmida em HCl 1mol/L e extração úmida em HCl 1mol/L+d (d = diluição 1:3). As amostras em laboratório foram avaliadas segundo um arranjo em parcelas subdivididas, tendo como tratamentos as cinco metodologias de análise química, e os diferentes níveis de saturação por bases. Todas as variáveis avaliadas apresentaram diferenças significativas ($P < 0,01$) em função dos métodos analíticos testados. A digestão nitro-perclórica, a digestão em cadinhos de porcelana, a extração em HCl 1mol/L e a extração em HCl 1mol/L+d apresentaram altas solubilizações para a maioria dos elementos. As extrações sem digestão com HCl mostraram-se bastante promissoras pela rapidez, simplicidade e elevado grau de solubilização. As correlações estabelecidas entre os métodos foram significativas para os elementos K, Mg e Al. Para o Ca, os coeficientes de correlação foram baixos na maioria das relações testadas.

Palavras-chave: Análise de plantas, digestão via seca, digestão via úmida, extração.

COMPARATION OF METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS OF K, Ca, Mg e Al, IN MATÉ TEA TREE (*Ilex paraguariensis* St. Hil.)

ABSTRACT: This study was carried out in order to test five chemical methods for leaf analysis and their interrelationships in the analysis of K, Ca, Mg and Al in tea leaves. The samples were collected in a liming experiment, with different base saturation levels, laid out in the field with planted erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), located at Pinhais County, Paraná State. The evaluated methods were as follows: Wet digestion with nitro-perchloric acid, dry ashing in porcelain crucibles, dry ashing in platinum crucibles, wet extraction (non digestion) with 1 mol/L HCl and wet extraction (non digestion) with 1 mol/L HCl+d (d=further 1:3 dilution of the extract). In the laboratory, the samples were ordered according a split plot design, being factor A, the five tested methodologies and as factor B, the different base saturation levels of the field. All tested variables presented statistical significance ($P < 0,01$) for variation source and methods. High solubilizations were achieved for most of the tested elements with the nitro-perchloric, dry ashing in porcelain crucibles, and both HCl wet extractions methods. The non digestion methods with HCl showed to be highly promising. High significance was observed for the correlation among methods for K, Mg and Al. Ca showed the poorest correlations among methods.

Key words: Plant analysis, dry ashing, wet ashing, extraction.

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate ocorre na América do Sul, mais especificamente na Argentina, Brasil e Paraguai. No Brasil, onde cresce de forma espontânea, bem como plantada para fins comerciais, distribui-se nos Estados do Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Na economia nacional, apresenta uma expressiva participação, notadamente no sul do País, onde se consagrou como um dos importantes ciclos econômicos (CROCE, 2002). Ocupa, também, uma relevante posição como cultura

de bens sociais, uma vez que é largamente comercializada por pequenos produtores (MACCARI JUNIOR & SANTOS, 2000). O produto da colheita (folhas e ramos) passa por uma série de etapas que afetam a sua quantidade e qualidade e que, por sua vez, define sua aceitação ou rejeição no mercado consumidor (CIRIO & RÜECKER, 2000).

Apesar do longo tempo de uso e consumo, tem-se observado que a produtividade da erva-mate no campo precisa ser aumentada e que o preparo necessita aprimoramento para melhorar sua qualidade (VALDUGA et al., 1997). Neste sentido, sua

¹Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR – Rua Eng. Rebouças, 1376, Rebouças – 80215-900 – Curitiba, PR – charlesc@sanepar.com.br

²Professores do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná/UFPR – Rua dos funcionários, 1540, Cabral – 80035-050 – Curitiba, PR – reissman@ufpr.br ; rmarques@ufpr.br

composição química representa um dos pontos a ser investigado em maior profundidade. Esta preocupação com a qualidade químico-mineral dos ervais do Paraná já havia sido levantada por Ceccon & Bener (1952). Adicionalmente, a qualidade químico-mineral dos extratos obtidos de erva-mate é altamente dependente dos teores totais de nutrientes contidos nas folhas e ramos finos.

Outro aspecto importante da caracterização química das folhas está relacionado com o uso dos teores de nutrientes neste tecido vegetal para diagnosticar o estado nutricional das plantas. Entre os vários fatores que podem afetar estes teores, estão os procedimentos metodológicos de análise química. Além disso, na interpretação dos resultados, há necessidade de se reportar aos índices de calibração (BATAGLIA & SANTOS, 2001), aspecto ainda a ser descoberto para a erva-mate. Os métodos empregados têm sido os mais diversos (CROCE, 2002; FOSSATI, 1997; HEINRICHS & MALAVOLTA, 2001; NEIWERT et al., 2003; REISSMANN et al., 2003; VALDUGA et al., 1997), não havendo um procedimento considerado comum para esta espécie. Este fato não é específico para a erva-mate e tem sido observado no estudo de outras espécies florestais. O método empregado, depende dos objetivos do estudo, dos elementos ou compostos a serem analisados e, inclusive, das potencialidades do laboratório (JONES JUNIOR & CASE, 1990), da simplicidade, do custo e da segurança operacional (MIYASAWA et al., 1984).

Alguns métodos utilizam-se da digestão, que consiste na oxidação da matéria orgânica, convertendo os elementos à forma solúvel (oxidação via ácido ou forno-mufla); enquanto outros, promovem a liberação dos elementos por meio da extração desses do tecido, previamente desidratado, por solubilização com agente extrator (MIYASAWA et al., 1984).

No transcorrer dos últimos anos, pesquisas e trabalhos têm avançado significativamente no que diz respeito à análise química de tecidos. Os procedimentos atendem a uma gama maior de elementos; as técnicas de determinação ganharam em agilidade e confiabilidade; tornaram-se mais rápidas e precisas. Porém, ainda são relativamente poucos os trabalhos sobre análise de elementos químicos sem o uso de digestão.

O uso da extração, via solubilização de elementos químicos, aparece como uma promissora

alternativa para análises químicas, sendo metodologia que apresenta pequeno risco operacional e produz resíduos de fácil neutralização, minimizando impactos ao meio ambiente. No entanto, há necessidade de se comparar os resultados obtidos, com aqueles oriundos da análise, com outras metodologias correntes na área da nutrição mineral de plantas.

Com este trabalho, objetivou-se comparar os diferentes métodos de análise química de tecidos para a determinação de K, Ca, Mg e Al, em folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundas de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de saturação por bases.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização do experimento

As folhas de erva-mate utilizadas neste trabalho foram oriundas de plantio experimental instalado na Fazenda Canguirí, da Universidade Federal do Paraná, localizada no município de Pinhais/PR. Nesse experimento, o delineamento estatístico utilizado foi o de blocos ao acaso, com cinco tratamentos, seis repetições, 16 plantas úteis por parcela, plantadas em espaçamento 2 m x 2 m. A adubação de base foi fornecida a partir do equivalente por ha, de 50 kg de uréia, 100 kg de superfosfato simples e 50 kg de cloreto de potássio. Os tratamentos no campo foram dispostos conforme abaixo relacionados:

-Tratamento 1: saturação por bases igual a 12 % (testemunha);

-Tratamento 2: saturação por bases igual a 25 %;

-Tratamento 3: saturação por bases igual a 50 %;

-Tratamento 4: saturação por bases igual a 75 %;

-Tratamento 5: saturação por bases igual a 100 %;

A área onde foi instalado o ensaio encontra-se sobre Argissolo Vermelho-Amarelo aluminoso. As características químicas do solo, antes da aplicação do calcário e oito anos após a calagem, são mostradas na Tabela 1.

Para a análise comparativa das folhas, apesar de transcorridos oito anos, foi mantido o delineamento experimental original com o objetivo de verificar a sensibilidade dos diferentes processos metodológicos em detectar possíveis efeitos residuais da calagem nos tecidos foliares.

Tabela 1 – Composição química do solo, nos primeiros 20 cm, antes (a) e após oito anos de uso da aplicação da calagem (b), coletados aleatoriamente na área experimental.

Table 1 – Soil chemical composition, on the upper 20 cm, before (a) and after eight years of liming application (b), sampled at random, in the experimental area.

Amostra	pH	CaCl ₂	H+Al	Al	Ca	Mg	K	CTC	P	C	m	V
					cmol _c / dm ³				mg/dm ³	g/dm ³	%	
a	4,2	15,7	5,0	0,9	1,1	0,06	17,8	1,0	34,0	28,0	11,6	
b	3,7	19,6	5,6	1,1	0,8	0,14	21,6	1,8	34,3	25,9	9,4	

O número mínimo de seis (6) árvores coletadas por parcela foi definido segundo a fórmula de Stein (STEEL & TORRIE, 1960). A coleta foi realizada em julho, sendo retirados de três a quatro ramos, com um ano de idade, de cada quadrante do terço médio da copa, assegurando um número mínimo de 100 folhas por amostra. Após a lavagem com água corrente, água deionizada e secagem até peso constante ($\pm 70^{\circ}\text{C}$), as amostras foram novamente pesadas para obtenção da massa seca. Posteriormente, as folhas foram moídas para serem analisadas com relação aos teores de K, Ca, Mg e Al.

2.2 Metodologias analíticas

A matriz foi submetida às seguintes metodologias analíticas:

Digestão via úmida nitro-perclórica; adaptado de Zasosky & Burau (1977): Pesou-se 0,4 g ($\pm 0,001$) de material seco moído diretamente em tubos Taylor (dimensão: 25 mm x 200 mm). A cada tubo, foram adicionados 7 mL de ácido nítrico p.a.concentrado, sob temperatura ambiente. Após repouso por uma noite, os tubos foram aquecidos em bloco digestor (80 - 100°C) por aproximadamente 3 horas e 30 minutos, para evaporar o ácido nítrico. Em seguida, foi adicionado 1 mL de ácido perclórico p.a. concentrado (72%) e a temperatura foi gradativamente aumentada até atingir 200°C, procedendo-se a digestão até a dissipação de vapores emanados do tubo. Posteriormente, foram adicionados 20 mL de água deionizada, a solução estava pronta para análise. Não houve necessidade de filtração.

Digestão via seca em cadinhos de porcelana; adaptado de Jones Junior & Case (1990) e Perkin-Elmer (1973): Pesou-se 1,0 g ($\pm 0,001$) de

material seco moído da amostra diretamente em cadinhos de porcelana. Os cadinhos foram levados ao forno-mufla ainda frio, sendo a temperatura gradativamente elevada a 500°C, na qual permaneceram aproximadamente 3 horas. Após esfriamento natural, foram adicionadas 5 gotas de HCl 3 mol/L a cada cadinho, para auxiliar na decomposição. Em seguida, os cadinhos retornaram ao forno-mufla por mais 3 horas, para assegurar a completa decomposição do material. Após novo esfriamento, foram adicionados 10 mL de HCl 3 mol/L e aquecimento em placa aquecedora a 80°C por 15 minutos, para a completa solubilização das cinzas. Posteriormente, foi feita a filtração da solução com papel filtro (JP 42 Quanta – Cinza 0,007 – 15 cm) em balões volumétricos de 100 mL, completando o volume com água deionizada, estando assim, apta à leitura.

Digestão via seca em cadinhos de platina; adaptado de Perkin-Elmer (1973): Pesou-se 0,5 g ($\pm 0,001$) de material seco moído da amostra diretamente em cadinhos de platina. Os cadinhos foram levados ao forno-mufla ainda frio, sendo a temperatura gradativamente elevada a 500°C, na qual permaneceram por aproximadamente 3 horas. Após esfriamento natural, foram adicionadas 3 gotas de HCl 3 mol/L a cada cadinho, para auxiliar na decomposição. Em seguida, os cadinhos retornaram ao forno-mufla por mais 3 horas, para assegurar a completa decomposição do material. Após novo esfriamento, foram adicionados 5 mL de HCl 3 mol/L e aquecimento em placa aquecedora a 80°C por 15 minutos, para a completa solubilização das cinzas. A solução foi filtrada com papel filtro (JP 42 Quanta – Cinza 0,007 – 15 cm) em balões volumétricos de 50

mL, completando o volume com água deionizada, estando assim, em condição de leitura. Este procedimento foi adotado, tendo em vista um padrão comparativo com o cadinho de porcelana, já que as paredes do cadinho de platina seriam, a priori, menos reativas que as do cadinho de porcelana (PIJCK et al., 1961).

Extração via úmida em HCl 1 mol/L; (MIYASAWA et al., 1984): Pesaram-se 0,5 g ($\pm 0,001$) de material de amostra previamente seco e moído diretamente em balões volumétricos de 50 mL. Os balões foram adotados para este fim, tendo em vista que a agitação mostrou-se mais eficiente em balões volumétricos do que em tubos de digestão. Em seguida, foram adicionados 25 mL de HCl 1 mol/L a cada balão volumétrico e obtido o peso. Os balões com as amostras foram aquecidos por 15 minutos em temperatura de 80°C. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o peso foi reajustado ao peso inicial com água deionizada, devido a possíveis evaporações de HCl. A seguir, as amostras foram submetidas a um agitador horizontal por 50 minutos e posteriormente filtradas em papel filtro (Framex quantitativo – Cinza 0,00013 - 15 cm - 389³), estando em condições de leitura.

Extração via úmida em HCl 1 mol/L+d: O procedimento usado para esta extração foi semelhante ao descrito acima, com posterior diluição do extrato na proporção 1:3 (d), obtendo-se, assim, uma solução na concentração de aproximadamente 0,333 mol/L do ácido. Esta diluição foi feita tendo em vista observações anteriores, conferindo melhor sinal nas leituras.

Os elementos químicos Ca e Mg foram determinados por espectrofotometria de absorção

atômica em chama de ar-acetileno, em solução diluída de Cloreto de Estrôncio (CHRISTIAN, 1978); Al em chama de óxido nitroso-acetileno também em espectrofotometria de absorção atômica; e K foi medido por espectroscopia de emissão em fotômetro de chama.

2.3 Análise estatística

Para fins de avaliação, o modelo estatístico aplicado foi o de parcela sub-dividida, a partir de um delineamento em blocos ao acaso, com o estudo a campo. Os métodos de solubilização testados foram caracterizados como fatores principais e os níveis de saturação por bases como subfatores. As fontes de variação, métodos, blocos, níveis de saturação por bases e interação métodos x saturação por bases, foram submetidas à análise de variância (Teste de Fischer: $P < 0,05$ e $P < 0,01$). A comparação de médias foi realizada pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

A repetibilidade foi testada com base nos desvios em torno da média e coeficientes de variação.

A análise de correlação linear simples considerou como significativos os coeficientes a 5% de probabilidade, conforme a tabela de Fisher (FREESE, 1967). Adicionalmente, foi comparada a proporcionalidade entre as médias das determinações para cada elemento testado, assumindo como 100% os máximos valores de concentração observados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, são apresentados os resultados da ANOVA testando a variância das diferentes fontes de variação. Segundo os resultados do teste de F, pode-se observar que os métodos de análise empregados resultaram em valores de K, Ca, Mg e Al considerados significativamente diferentes.

Tabela 2 – Valores de “F” para as fontes de variação, segundo arranjo amostral em parcelas sub-divididas.

Table 2 – *F Values for the sources of variation in the split-plot arrangement*

Fonte	F requerido		K	Elementos (F observado)		
	(0,05)	(0,01)		Ca	Mg	Al
Métodos	2,87	4,43	99,12	394,49	109,75	71,82
Saturações	2,47	3,56	2,24	0,12	3,03	3,66
Met.x Sat.	1,75	2,22	0,26	0,59	0,21	0,16

Nas subparcelas, os valores de saturação por bases só afetaram os níveis de Mg e Al, não sendo detectada interação entre método analítico e nível de saturação por bases.

A comparação dos valores obtidos pelas diferentes metodologias analíticas é mostrada na Tabela 3.

De acordo com dados de análise foliar em erva-mate, constantes de um banco de dados para o Paraná, constata-se que os teores de K são muito baixos; Ca e Mg, ocupam os limites superiores daquele estudo, enquanto o Al encontra-se dentro da média (REISSMANN et al., 1999). Normalmente, os teores de K encontrados nos diferentes plantios de erva-mate são bem mais elevados, situando-se entre 12,5 a 25,8 g/kg. Neste sentido, embora incomuns em erva-mate, os dados de K, em folha, refletem os teores de K em solo que foram classificados no limite inferior da classe de fertilidade baixa, que se situa entre 41-60 mg/kg (COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO RS/SC, 1994). Comparativamente, *Ilex theezans*, espécie do mesmo gênero apresenta teores ainda mais baixos de K, que se situam entre 2,3 a 4,5 g/kg, quando crescendo em espodossolo não hidromórfico álico (BOEGER et al., 2005).

De uma maneira geral, pode-se observar que, para K e Ca, os maiores valores foram obtidos após digestão com ácido nitro-perclórico,

mas também, após extração com ácido clorídrico. No caso do Mg, observam-se maiores valores obtidos após extração com ácido clorídrico seguida de diluição, confirmando observações preliminares. E para Al, semelhante ao que ocorreu para K e Ca, foram observados valores elevados após digestão nitroperclórica, mas não, após extração com HCl 1 mol/L. A efetividade da oxidação nitroperclórica em digestões é amplamente comprovada (SMITH, 1965; ZASOSKI & BURAU, 1977); sua utilização só não é maior devido às restrições no manuseio dos ácidos, principalmente do perclórico, em capelas não planejadas para este fim em especial (OEHS&S, 2001). Entretanto, a obtenção de valores mais elevados com um determinado método não implica necessariamente na superioridade do mesmo; outros aspectos devem ser levados em consideração, como por exemplo, a repetibilidade analítica, como será discutido adiante. Mas só os estudos de calibração, relacionando os teores foliares com produção e com os teores do mesmo elemento no solo, poderiam garantir a eficiência de uma metodologia como ferramenta de diagnóstico nutricional, sendo que este, não foi o foco do presente trabalho. Buscou-se basicamente determinar o grau de correlação entre as diferentes metodologias atualmente empregadas, ou em potencial, no estudo nutricional da erva-mate.

Tabela 3 – Teste de médias (Tukey) para concentração foliar de K, Ca, Mg e Al em função do método de análise química foliar.

Table 3 – Tukey test for mean values of K, Ca, Mg and Al in leaves according to the analytical chemical process.

Métodos	Elementos			
	K	Ca	Mg	Al
		g/kg		mg/kg
Dig. nitro-perclórica	7,97 a	8,82 a	8,20 c	495,2 a
Dig. cad. porcelana	6,88 c	5,69 c	8,80 b	447,3 b
Dig. Cad. platina	6,29 d	5,48 c	7,41 d	399,7 d
Extr. HCl 1 mol/L	7,74 ab	8,76 a	8,72 b	424,2 c
Extração HCl 1 mol/L+d	7,60 b	6,63 b	9,40 a	438,0 bc

NOTA: Médias seguidas pela mesma letra, ordenadas verticalmente, não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

NOTE: Means followed by the same letter, ordered vertically, do not differ by the Tukey Test at 5% probability

Com relação ao efeito da saturação por bases no solo, foram observadas diferenças significativas apenas para os teores de Mg e Al, independentemente do método de digestão/extração empregado. Observa-se na Tabela 4 que, o nível de saturação por bases no solo igual a 100% resultou, mesmo após oito anos de aplicação do tratamento, em valores mais elevados de Mg e mais baixos de Al nas folhas analisadas.

A repetibilidade das diferentes metodologias foi avaliada e comparada, sendo os resultados apresentados na Tabela 5. Os maiores coeficientes de variação foram observados para K (13,4%), no caso da digestão nitroperclórica; para Al (8,0%), no caso da digestão em cadinho de platina e para Ca (6,6%) também para o cadinho de platina. Nas demais situações, os coeficientes de variação estiveram em torno ou abaixo de 5%, assegurando uma boa margem de

confiança na repetibilidade analítica.

A correlação entre os diferentes métodos foi testada e os resultados são apresentados na Tabela 6. Os coeficientes para K, Mg e Al representam estreita correlação entre as metodologias, conferindo possibilidades de comparação expressivas. Por outro lado, o Ca, apresentou coeficientes de correlação mais expressivos ($r > 0,60$), apenas entre a digestão nitroperclórica e as extrações ácidas. Diante disso, há necessidade de mais estudos comparativos, com maior número de amostras para que equações de regressão possam ser estabelecidas com maior grau de confiabilidade

Com relação à solubilização comparada entre as diferentes metodologias, foi observado que, para o K, todas as metodologias proporcionaram valores de solubilização bem próximos, ficando apenas a digestão em cadinho de platina com valor cerca de 20% inferior àquele mais elevado.

Tabela 4 – Teste de médias (Tukey) para concentração foliar de Mg e Al em função dos níveis de saturação por bases.

Table 4 – Tukey test for mean values of Mg and Al in leaves according to the saturation level of bases

Saturação por bases %	Mg		Al
	g/kg		mg/kg
(11,6)	8,26 ab		465,2 a
(25,0)	8,20 b		449,3 ab
(50,0)	8,76 ab		456,3 ab
(75,0)	8,36 ab		419,8 ab
(100,0)	8,95 a		413,7 b

NOTA: Médias seguidas pela mesma letra ordenadas verticalmente não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade.

NOTE: Means followed by the same letter ordered vertically do not differ by the Tukey Test at 5% probability

Tabela 5 – Teste de repetibilidade para os métodos em função dos desvios padrão e coeficientes de variação.

Table 5 – Repeatability test for the studied methods in relation to standard deviation and variation coefficient.

Elementos	Digestão		Digestão Cadinho		Digestão Cadinho		Extração HCl		Digestão HCl	
	nitro-perclórica		Porcelana		Platina		1 mol/L		1 mol/L+d	
	DP	CV (%)	DP	CV (%)	DP	CV (%)	DP	CV (%)	DP	CV (%)
K	0,68	13,4	0,22	4,8	0,11	2,0	0,14	1,6	0,14	1,6
Ca	0,33	4,7	0,22	3,0	0,52	6,6	0,25	4,1	0,44	5,4
Mg	0,38	3,3	0,15	1,8	0,21	2,6	0,22	3,2	0,21	3,7
Al	18,3	3,7	13,9	3,2	38,0	8,2	17,3	4,1	7,5	1,4

Tabela 6 – Matrizes de correlações entre métodos para K, Ca, Mg e Al.

Table 6 – Correlation matrix among methods for K, Ca, Mg e Al.

Potássio						Magnésio					
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc	Extr Dil.		Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc	Extr Dil.
Dig Nitr	1					Dig.Nitr	1				
Inc. Porc	0,901	1				Inc Porc	0,856	1			
Inc Plat	0,786	0,855	1			Inc Plat	0,836	0,801	1		
Extr Conc	0,843	0,879	0,828	1		Extr Conc	0,885	0,790	0,803	1	
Extr Dil.	0,887	0,937	0,855	0,980	1	Extr Dil.	0,909	0,836	0,859	0,896	1

Cálcio						Alumínio					
	Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc	Extr Dil.		Dig. Nitr.	Inc. Porc.	Inc. Plat.	Extr Conc	Extr Dil.
Dig. Nitr.	1					Dig Nitr	1				
Inc. Porc.	0,546	1				Inc Porc	0,844	1			
Inc. Plat.	0,571	0,560	1			Inc Plat	0,742	0,827	1		
Extr Conc	0,678	0,465	0,514	1		Extr Conc	0,838	0,895	0,878	1	
Extr Dil.	0,615	0,359	0,475	0,546	1	Extr Dil	0,827	0,911	0,848	0,940	1

Nota: significância para $r > 0,361$; coeficiente de Pearson (FREESE, 1967).

Note: significantly for $r > 0,361$; Pearson coefficient (FREESE, 1967).

Este é um resultado inexpressivo, considerando que é possível extrair quantidades substanciais de K, apenas com água quente (HEINRICHS & MALAVOLTA, 2001; REISSMANN et al., 1994). Para Ca, tanto a digestão em cadinho de platina como em cadinho de porcelana, proporcionaram solubilizações baixas, correspondendo a 60 % em relação ao máximo obtido na digestão nitro-perclórica e na extração com HCl 1 mol/L. No caso do Mg, novamente o cadinho de platina proporcionou menor solubilização, o mesmo acontecendo para os resultados com Al, possivelmente não se trata de falha na solubilização. A explicação mais provável é que se trate de perda de material particulado de cinzas por ocasião da queima, e posteriormente, por ocasião da adição do ácido, cuja efervescência é bastante forte tendo em vista que a capacidade do cadinho de platina é de apenas 15 mL. De qualquer maneira não se pretende viabilizar a utilização de cadinhos de platina para este fim. Foi utilizado apenas como um padrão comparativo.

A extração com HCl, na concentração de 1 mol/L, e mesmo diluído (0,33 mol/L), proporcionou excelentes valores de solubilização, sempre acima de 80% ou próximo da máxima solubilidade alcançada. Os resultados obtidos com esta metodologia, além disso, mostraram estreita correlação com as outras técnicas comparadas (exceção feita aos valores de Ca) e apresentaram baixos coeficientes de variação. Estes aspectos todos, associados ao fato de ser metodologia de simples execução rotineira, e de baixo risco operacional e ambiental, conferem a esta metodologia um potencial de utilização na rotina analítica para caracterizar K, Mg e Al em folhas de erva-mate. Estudos complementares precisam ser desenvolvidos para associar os valores obtidos com valores de solo e de produção, além de estudos com outras matrizes vegetais.

O K apresentou regularidade entre as metodologias experimentadas, obtendo solubilizações satisfatórias em quatro dos cinco métodos (Tabela 7).

Tabela 7 – Proporcionalidade de solubilização em função da metodologia utilizada.**Table 7** – Proportionality of solubilization as function of the employed methodology

Elementos	Método (%)				
	Digestão Nitro-perclórica	Digestão Cadinho Porcelana	Digestão Cadinho Platina	Extração HCl 1 mol/L	Digestão HCl 1 mol/L+d
Ca	100,00	64,45	62,14	99,23	75,11
K	100,00	86,31	78,88	95,29	97,11
Mg	87,18	93,62	78,80	92,76	100,00
Al	100,00	90,34	80,71	85,66	88,45

A digestão úmida nitro-perclórica e a com HCl 1 mol/L foram altamente eficientes na solubilização do Ca (Tabela 7). Porém, os métodos de extração foram bastante heterogêneos, sugerindo algum problema na diluição, ou na determinação, ou ainda na adição de SrCl_2 , visto que as leituras para os dois métodos foram obtidas a partir de uma mesma extração. As digestões em porcelana e platina tiveram rendimento baixo, 64,45% e 62,14%, respectivamente, em relação a maior solubilização alcançada, sugerindo a ligação de Ca com Si (PERKIN-ELMER, 1973). No entanto, ainda não há dados da determinação de Si em erva-mate que respaldem essa hipótese. As ligações de Ca a $(\text{SO}_4)^{2-}$ e $(\text{PO}_4)^{3-}$, possivelmente, são desprezíveis (KENKEL, 1994), visto que SrCl_2 foi adicionado igualmente a todas as amostras.

Há possibilidade de superestimação nos resultados de Mg da extração em HCl 1 mol/L+d, já que os métodos: extração em HCl 1 mol/L, digestão em cadinho de porcelana e digestão nitro-perclórica apresentam solubilizações semelhantes.

Al foi o elemento químico melhor solubilizado pelo conjunto dos métodos, tendo como menor solubilização o percentual 80,71% da digestão em cadinhos de platina (Tabela 7).

As determinações feitas para Al requerem chama que proporcione maior temperatura para que a sensibilidade do equipamento seja maior. Comumente, são utilizadas chamas de óxido nitroso-acetileno, aumentando significativamente o grau de dissociação de compostos quando expostos a esse tipo de chama (WATSON & ISAAK, 1990).

4 CONCLUSÕES

Dos elementos estudados, a digestão nitro-perclórica mostrou-se mais eficiente na extração de K, Ca e Al;

O processo de não digestão com HCl equivaleu ao poder de extração da digestão nitro-perclórica para K e Ca.

As matrizes de correlação entre métodos destacaram o Ca como sendo o elemento químico que apresentou os menores coeficientes de correlação ($r < 0,60$).

No conjunto dos elementos estudados, a digestão em cadinho de porcelana apresentou os menores coeficientes de variação.

Os maiores coeficientes de variação foram observados para o K, na digestão nitro-perclórica, e para o Al e Ca, na digestão via seca, em cadinhos de platina.

As extrações sem digestão, com HCl, mostraram ser os métodos mais promissores, pela rapidez e simplicidade, aliados ao baixo nível de risco no manuseio e contaminação ambiental.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATAGLIA, O. C.; SANTOS, W. R. dos. Estado nutricional de plantas perenes: avaliação e monitoramento. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba, n. 96, p. 1-8, dez. 2001.
- BOEGER, M. R. T.; WISNIEWSKI, C.; REISSMANN, C. B. Nutrientes foliares de espécies arbóreas de três estádios sucessionais de floresta ombrófila densa no sul do Brasil. **Acta Botânica Brasileira**, São Paulo, v. 19, n. 1, p. 167-181, 2005.
- CECCON, O.; BENER, R. W. O. Contribuição ao estudo da erva-mate (*Ilex* sp). **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba, v. 7, n. 1, p. 123-136, 1952.
- CHRISTIAN, G. D. Flame spectroscopy. In: BAUER, H. H.; CHRISTIAN, G. D.; O'REILLY, J. E. (Eds.). **Instrumental analysis**. Boston: Allin and Bacon, 1978. 832 p.

CIRIO, G. M.; RUECKER, N. G. A. Ecofisiologia da erva-mate e os parâmetros legais. In: MACCARI JÚNIOR, A.; MAZUCHOWSKI, J. Z. **Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate**. Curitiba: SEAB, 2000. p. 105-121.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO RS e SC. **Recomendações de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Passo Fundo: SBCS Núcleo Regional Sul, 1994. 224 p.

CROCE, D. M. da. Caracterização físico-química de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) no estado de Santa Catarina. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 12, n. 2, p. 107-113, 2002.

FOSSATI, L. C. **Avaliação do estado nutricional e da produtividade da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) em função do sítio e da dioícia**. 1997. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1997.

FREESE, F. **Elementary statistical methods for foresters**. Madison: U.S. Department of Agriculture, 1967. 91 p. (Agriculture handbook, 317).

HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 781-785, 2001.

JONES JUNIOR, J. B.; CASE, V. W. Sampling handling, and analyzing plant tissue samples. In: WESTERMAN et al. (Eds.). **Soil testing and plant analysis**. Madison: SSSA Book, 1990. p. 389-427. (Series, 3).

KENKEL, J. **Analytical chemistry for technicians**. Boca Raton: Lewis, 1994. 541 p.

MACCARI JUNIOR, A.; SANTOS, A. P. R. Parâmetros tecnológicos para a utilização industrial da erva-mate. In: MACCARI JUNIOR, A.; MAZUCHOWSKI, J. Z. **Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate**. Curitiba: SEAB, 2000. p. 43-68.

MIYASAWA, M.; PAVAN, M. A.; BLOCK, M. F. M. Determination of Ca, Mg, K, Mn, Cu, Zn, Fe and P in coffee, soybean, corn, sunflower, and pasture grass leaf tissues

by a HCl extraction method. **Communities Soil Science and Plant Analysis**, Madison, v. 15, n. 2, p. 141-147, 1984.

NEIWERH, P. C.; MACCARI JUNIOR, A.; REISSMANN, C. B.; RIBEIRO, M. M. Digestão via seca de dois morfotipos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) submetidos a diferentes normalidades de HCl na solubilização das cinzas. In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DA ERVA-MATE, 3., 2003, Chapecó, SC. **Resumos expandidos...** Chapecó: [s.n.], 2003. CD-ROM.

OFFICE OF ENVIRONMENTAL HEALTH AND SAFETY. **Chemical safety manual**. 2001. Disponível em: <<http://www.ehs.ucsf.edu/Manuals/CSM/oehsCSMFull.asp>>. Acesso em: 27 jun. 2005.

PERKIN-ELMER. **Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry**. Norwalk: Perkin-Elmer Corporation, 1973. Não paginado.

PIJCK, J.; GILLIS, J.; HOSTE, J. The determination of Cu, Cr, Zn e Co, in serum by radioactivation. **International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, Germantown, v. 10, p. 149-157, 1961.

REISSMANN, C. B.; DÜNISCH, O.; BOEGER, M. R. T. Beziehung zwischen ernährungsbiologischen (Fe, Mn, Ca) und strukturellen merkmalen ausgewälter morphotypen der mate-pflanze (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). In: HÜTTEL R. F. **Boden, wald und wasser**. Aachen: Schaker Verlag, 2003. 249 p.

REISSMANN, C. B.; RADOMSKI, M. I.; QUADROS, R. M. B. de. Chemical composition of *Ilex paraguariensis* St. Hil., under different management conditions in seven localities of Paraná State. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 42, n. 2, p. 187-194, 1999.

REISSMANN, C. B.; RADOMSKI, M. I.; QUADROS, R. M. B. de. Relação entre os teores totais e a fração hidrossolúvel dos elementos K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn e Al em folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba, v. 37, n. 4, p. 959-971, 1994.

SMITH, G. F. **The wet chemical oxidation of organic compositions employing perchloric acid (with or without added HNO₃–H₅IO₆–H₂SO₄)**. Ohio: The G. F. S. Chemical, 1965. 105 p.

STEEL, R. G. D.; TORRIE, J. H. **Principles and procedures of statistics with special reference to the biological sciences**. New York: McGraw-Hill, 1960. 481 p.

VALDUGA, E.; FREITAS, R. J. S. de; REISSMANN, C. B.; NAKASHIMA, T. Caracterização química da folha de *Ilex paraguariensis* St. Hil. (erva-mate) e de outras espécies utilizadas na adulteração do mate. **B. Ceppa**, Curitiba, v. 15, n. 1, p. 25-36, 1997.

WATSON, M. E.; ISAAK, R. A. Analytical instruments for soil and plant analysis. In: WESTERMAN et al. **Soil testing and plant analysis**. Madison: SSSA Book, 1990. p. 691-740. (Series, 3).

ZASOSKI, R. J.; BURAU, R. G. A rapid nitric-perchloric acid digestion method for multi-element tissue analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 8, n. 5, p. 425-436, 1977.