
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Química de Araraquara

Tese de Doutorado

**“A espectrometria de absorção atômica com fonte
contínua e de alta resolução no diagnóstico
nutricional foliar de cana-de-açúcar e na avaliação
de fertilizantes foliares”**

Jorge Luiz Raposo Júnior

Dezembro
2010

JORGE LUIZ RAPOSO JÚNIOR

A espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução no diagnóstico nutricional foliar de cana-de-açúcar e na avaliação de fertilizantes foliares

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Araraquara
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

R219e Raposo Júnior, Jorge Luiz
A espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução no diagnóstico nutricional foliar de cana-de-açúcar e na avaliação de fertilizantes foliares / Jorge Luiz Raposo Júnior. – Araraquara : [s.n], 2010
127 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Anchieta Gomes Neto

1. Química analítica. 2. HR-CS AAS. 3. Estado nutricional da cana-de-açúcar. 4. Fertilizante foliar. 5. Produtividade.
I. Título.

JORGE LUIZ RAPOSO JUNIOR

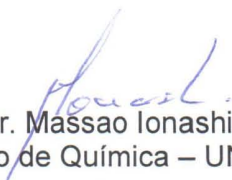
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 16 de dezembro de 2010.

BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Massao Ionashiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Fernando Gustavo Tonin
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – USP, Pirassununga



Profª Drª Marcia Andréia Mesquita Silva da Veiga
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto



Drª Ana Rita de Araújo Nogueira
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, São Carlos

DADOS CURRICULARES

1. Dados pessoais

1.1 Data de nascimento: 10 de dezembro de 1981

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Campo Grande – MS

1.4 Estado civil: Casado

1.5 Filiação: Jorge Luiz Raposo

Vera Lúcia Fontalva Raposo

2. Formação acadêmica

2.1 Bacharelado em Química com ênfase em Tecnologia

Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS – Campo Grande/MS

Período: 03/2000 – 12/2003

Título: Determinação de metais em líquens do cerrado por espectrometria de absorção atômica em chama

Orientadora: Profa. Dra. Nilva Ré Poppi

2.2 Mestrado em Química

Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS – Campo Grande/MS

Período: 08/2004 – 08/2006

Título: Otimização e validação de método para determinação de pesticidas organoclorados em água de poços empregando MEFS-CG-DCE

Orientadora: Profa. Dra. Nilva Ré Poppi

2.3 Doutorado em Química

Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista – UNESP – Araraquara/SP

Período: 03/2007 – 12/2010

Título: A espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução no diagnóstico nutricional foliar de cana-de-açúcar e na avaliação de fertilizantes foliares

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

3. Produção científica

3.1 Artigos científicos submetidos, aceitos e publicados

1. **RAPOSO Jr., J. L.**; SACRAMENTO, L. V. S.; GOMES NETO, J. A. Evaluation of different foliar fertilizers on the crop production of sugar-cane. **Journal of Plant Nutrition** (Submetido).
2. VIRGILIO, A.; **RAPOSO Jr., J. L.**; CARDOSO, A. A.; NÓBREGA, J. A.; GOMES NETO, J. A. Determination of sulfur in agricultural samples by high-resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** (Submetido).
3. FERREIRA, R. B.; OLIVEIRA, S. R.; FRANZINI, V. P.; VIRGILIO, A.; **RAPOSO Jr., J. L.**; GOMES NETO, J. A. Evaluation of Lines of Phosphorus and Potassium for Liquid Fertilizer Analysis by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Atomic Spectroscopy** (Aceito).
4. LIMA, R.T., **RAPOSO Jr, J. L.**, VIRGILIO, A., GOMES NETO, J.A. Determination of copper at wide range concentrations using instrumental features of high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Eclética Química** (Aceito).
5. **RAPOSO Jr., J. L.**; OLIVEIRA, S. R.; NÓBREGA, J. A.; GOMES NETO, J. A.; JONES, B. T. Determination of Silicon in Lubricant Oil by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Least-Square Background Correction and Internal Standardization. **Analytical Letters** (Aceito).
6. **RAPOSO Jr., J. L.**; OLIVEIRA, S. R.; NÓBREGA, J. A. ; GOMES NETO, J. A. Mathematical equation correction to spectral and transport interferences in high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry: determination of lead in phosphoric acid. **Eclética Química**, v. 35, p. 19-24, 2010.
7. RÉ-POPPI, N; ALMEIDA, F. F. P.; CARDOSO, C. A. L.; **RAPOSO Jr., J. L.**; VIANA, L. H.; SILVA, T. Q.; SOUZA, J. L. C.; FERREIRA, V. S. Screening analysis of type C Brazilian gasoline by gas chromatography – Flame ionization detector. **Fuel** (Guildford), v. 88, p. 418-423, 2009.
8. CALDAS, N. M.; **RAPOSO Jr., J. L.**; GOMES NETO, J. A.; BARBOSA Jr., F. Effect of modifiers for As, Cu and Pb determinations in sugar-cane spirits by GF AAS. **Food Chemistry**, v. 113, p. 1266-1271, 2009.
9. CALDAS, N. M.; **RAPOSO Jr., J. L.**; OLIVEIRA, S. R.; GOMES NETO, J. A.; BARBOSA Jr., F. Direct and simultaneous determination of Cd, Cu, and Se in blood samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, v. 30, p. 115-119, 2009.

10. OLIVEIRA, S. R.; **RAPOSO Jr., J. L.**; GOMES NETO, J. A. Fast sequential multi-element determination of Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn and Zn for foliar diagnosis using high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry: Feasibility of secondary lines, side pixel registration and least-squares background correction. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 593-596, 2009.

11. **RAPOSO Jr., J. L.**; SOUZA, J. L. C.; RÉ-POPPI, N. Evaluation of metal ions and nitrate levels in ground water from private wells in Culturama (Mato Grosso do Sul State, Brazil) by Flame AAS. **Atomic Spectroscopy**, v. 29, p. 137-144, 2008.

12. **RAPOSO Jr., J. L.**; OLIVEIRA, S. R.; CALDAS, N. M.; GOMES NETO, J. A. Evaluation of alternate lines of Fe for sequential multi-element determination of Cu, Fe, Mn and Zn in soil extracts by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 627, p. 198-202, 2008.

13. AMORIM FILHO, V. R.; CALDAS, N. M.; **RAPOSO Jr., J. L.**; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E.; GOMES, J. A.; GOMES NETO, J. A. Simultaneous determination of Ba, Cr, Mo (Group 1), and Cu, Fe, Ni, and Pb (Group 2) in commercial fuel ethanol by Graphite Furnace AAS. **Atomic Spectroscopy**, v. 29, p. 230-235, 2008.

14. **RAPOSO Jr., J. L.**; OLIVEIRA, S. R.; NÓBREGA, J. A. ; GOMES NETO, J. A. Internal standardization and least-squares background correction in high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry to eliminate interferences on determination of Pb in phosphoric acid. **Spectrochimica Acta. Part B**, v. 63, p. 992-995, 2008.

15. CARDOSO, J. C.; ARMONDES, B. M. L.; ARAÚJO, T. A.; **RAPOSO Jr., J. L.**; RÉ-POPPI, N.; FERREIRA, V. S. Determination of 4-methylbenzilidene camphor in sunscreen by square wave voltammetry in media of cationic surfactant. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 301-307, 2007.

16. STROHER, G.; RÉ-POPPI, N.; **RAPOSO Jr., J. L.**; SOUZA, J. B. G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 86, p. 112-118, 2007.

17. **RAPOSO Jr., J. L.**; RÉ-POPPI, N.; HONDA, N. K. Avaliação da concentração de alguns íons metálicos em diferentes espécies de líquens do cerrado Sul-Mato-Grossense. **Química Nova**, v. 30, p. 582-587, 2007.

18. **RAPOSO Jr., J. L.**; RÉ-POPPI, N. Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection. **Talanta** (Oxford), v. 72, p. 1833-1841, 2007.

19. SIMIONATTO, E.; BONANI, V. F. L.; MOREL, A. F.; RÉ-POPPI, N.; **RAPOSO Jr., J. L.**; STUKER, C. Z.; PERUZZO, G. M.; PERES, M. T. L. P.; HESS, S. C. Chemical composition and evaluation of antibacterial and antioxidant activities of the essential oil of Croton urucurana Baillon (Euphorbiaceae) stem bark. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 879-885, 2007.

Dedico este trabalho...

...aos meus queridos pais

Jorge Luiz e Vera Lúcia,

pelo dom da vida, e por serem exemplos de integridade, honestidade, união e felicidade, e em reconhecimento por todos os esforços feitos a favor da minha educação.

...à minha esposa e eterna companheira

Carolina,

por todo amor, respeito, amizade, paciência e felicidade, e por todos os momentos inesquecíveis que já passamos juntos.

...aos meus amados filhos

João Victor e Maria Clara,

pela alegria contagiante que sempre encontro em seus rostos ao final de mais um dia de trabalho.

...às minhas lindas irmãs

Luciana e Maria Alice,

pelo amor, carinho, incentivo e amizade durante todas as etapas de nossas vidas.

Pela felicidade de ter uma família tão especial

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. José Anchieta Gomes Neto pela orientação, amizade, parceria e apoio irrestrito durante o doutorado, além dos ensinamentos de busca por uma pesquisa e uma didática mais rica e cada vez melhor.

Aos professores e servidores do Departamento de Química Analítica, em especial a professora Dra. Mercedes de Moraes, pela amizade e valiosos ensinamentos em química analítica.

À minha amada família, pelo incentivo permanente, enorme amor e grande união durante todas as conquistas.

Aos queridos Bira e Rose, pela harmonia, convivência, amizade, respeito e família maravilhosa que eu aprendi a amar.

Aos meus grandes amigos Alex e Flávio, pela grande amizade e companheirismo dentro e fora do laboratório.

Aos amigos os quais eu tive o prazer de conviver no grupo de Espectroanalítica e Automação (GEA): Beatriz, Camila, Denise, Jardes, Manaus, Mariana, Naise, Rafael, Renata, Roberta, Simone, Silvana, Tiago, Vanessa e Volnei, pelos momentos de diversão e amizade.

Aos amigos do Instituto de Química (IQ): Ednaldo, Emerson, Eurípides, João Batista, Juliano, Luciano, Magno, Patrícia, Ricardo, Talal pela convivência e boas conversas na hora do “cafezinho”.

Ao Sr. Arnaldo Landgraf por permitir que o trabalho realizado fosse desenvolvido na Fazenda Bela Aliança, à agrônoma Katia Landgraf pelo suporte oferecido junto aos trabalhos de campo, e também aos funcionários que auxiliaram com o corte, carregamento e transporte da cana-de-açúcar.

À Maria Cristina, do Laboratório de Análise de Solo do Instituto de Química - UNESP, pelo fornecimento dos solos de referência do Instituto Agrônomo de Campinas.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial à equipe da seção de Pós-Graduação e da Biblioteca, pelo atendimento sempre atencioso e amigo.

À Industria e Comércio Samaritá Ltda, pelo fornecimento das amostras de fertilizantes.

À Usina Ferrari – Porto Ferreira/SP, pela análise da cana-de-açúcar (grau Brix, ATR e sacarose).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa concedida no período de 09/2007 a 12/2010. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, pela bolsa concedida no período de 03/2007 a 08/2007. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo suporte financeiro.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigado.

*“A mente que se abre a uma nova
idéia jamais voltará ao seu
tamanho original”*

Albert Einstein

RESUMO

A influência da composição de diferentes fertilizantes foliares, designados por testemunha (T1), fosfito (T2), micronutrientes (T3), fosfito + micronutrientes (T4), bioestimulante (T5), fosfito + bioestimulante (T6), micronutrientes + bioestimulante (T7), fosfito + micronutrientes + bioestimulante (T8), foi avaliada na nutrição e produtividade da cana-de-açúcar da safra de 2007/2008. Foram desenvolvidas novas metodologias analíticas para determinações multielementares de Cu, Fe, Mn e Zn em extrato de solo e Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS FAAS). A produtividade da cana-de-açúcar foi avaliada por meio da análise do grau Brix, açúcares totais recuperáveis (ATR), teor de sacarose, massa de colmos e massa de colmos \times ATR. As determinações de micronutrientes em solo foram feitas empregando as linhas atômicas principais de Cu (324,754 nm), Mn (279,482 nm), Zn (213,857 nm) e a secundária (252,744 nm) e adjacente (248,325 nm) do Fe. Exatidão e precisão foram avaliadas pela análise de dois materiais de referência do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) e os resultados foram concordantes ao nível de 95% de confiança. A concentração encontrada para os micronutrientes nos solos variou de 0,52 – 0,69 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cu; 20,26 – 22,54 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Fe; 1,77 – 2,47 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Mn e 0,18 – 0,24 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Zn. A determinação multielementar de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS foi feita usando as linhas atômicas 324,754 nm (Cu), 248,327 nm (Fe), 279,482 nm (Mn), 213,857 nm (Zn), 239,852 nm (Ca), 404,414 nm (K) e 202,588 nm (Mg). Exatidão e precisão foram avaliadas pela análise de materiais de referência certificados e os resultados foram concordantes ao nível de 95% de confiança. Os intervalos de concentração encontrados foram: $7,9 \pm 0,7 - 17,4 \pm 0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ Cu, $98,8 \pm 7,4 - 209,3 \pm 22,4 \text{ mg kg}^{-1}$ Fe, $47,0 \pm 5,3 - 87,2 \pm 14,0 \text{ mg kg}^{-1}$ Mn, $22,0 \pm 1,0 - 36,5 \pm 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ Zn, $3,7 \pm 0,2 - 7,0 \pm 0,3 \text{ g kg}^{-1}$ Ca, $6,0 \pm 2,0 - 14,6 \pm 1,2 \text{ g kg}^{-1}$ K, $2,1 \pm 0,4 - 5,6 \pm 2,6 \text{ g kg}^{-1}$ Mg (massa seca). O Teste de Duncan revelou que os resultados obtidos para massa de colmos e massa de colmos \times ATR na cana submetida ao T5 e T7 são estatisticamente diferentes dos resultados obtidos para testemunha ao nível de 95%. Nestas situações, o ganho em produtividade obtido com T5 foi de 16% e 13% nos experimentos 2 e 3, respectivamente, e de 12% com T7 no experimento 3. Na safra seguinte (2008/2009), foram realizados estudos com diferentes concentrações de bioestimulante na cana. Os resultados obtidos para a variável massa de colmos \times ATR não foram estatisticamente diferentes ao nível de 95% de confiança entre os tratamentos propostos e a testemunha. As diferenças observadas entre os resultados desse experimento com os da safra anterior podem ser atribuídas ao solo mais desgastado, e principalmente a um canavial no 4º corte cujo ciclo comercial se completará no 5º corte.

Palavras-chave: Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução. Estado nutricional da cana-de-açúcar. Fertilizante foliar. Produtividade.

ABSTRACT

The influence of the composition of different foliar fertilizers, referred by testify (T1), phosphite (T2), micronutrients (T3), phosphite + micronutrients (T4), biostimulant (T5), phosphite + biostimulant (T6), micronutrients + biostimulant (T7), phosphite + biostimulant + micronutrients (T8) was evaluated on nutrition and yield of 2007/2008 sugarcane crop. New analytical methodologies were developed for multielement determinations of Cu, Fe, Mn and Zn in soil extract and Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K and Mg in sugarcane leaves by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS). The sugarcane yield was evaluated by analysis of Brix degree, total recoverable sugars (TRS), sucrose content and total stalk weight (TSW). The determination of micronutrients in soil were carried out using the main lines for Cu (324.754 nm), Mn (279.482 nm), Zn (213.857 nm) and the secondary (252.744 nm) and adjacent (248.325 nm) for Fe. Accuracy and precision were evaluated by analysis of two reference materials of the Agronomic Institute of Campinas (IAC) and the results were in agreement at 95% confidence level. The concentration of the micronutrients in soils were in the 0.52 - 0.69 $\mu\text{g g}^{-1}$ Cu, 20.26 - 22.54 $\mu\text{g g}^{-1}$ Fe, 1.77 - 2.47 $\mu\text{g g}^{-1}$ Mn and 0.18 - 0.24 $\mu\text{g g}^{-1}$ Zn intervals. The multielement determination of Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K and Mg in sugarcane leaves by HR-CS FAAS was carried out using the atomic lines 324.754 nm (Cu), 248.327 nm (Fe), 279.482 nm (Mn), 213.857 nm (Zn), 239.852 nm (Ca), 404.414 nm (K) and 202.588 nm (Mg) for Mg. Accuracy and precision were evaluated by analysis of certified reference materials and the results were agreement at 95% confidence level. The concentration range were: 7.9 ± 0.7 to 17.4 ± 0.8 mg kg^{-1} Cu, 98.8 ± 7.4 to 209.3 ± 22.4 mg kg^{-1} Fe, 47.0 ± 5.3 to 87.2 ± 14.0 mg kg^{-1} Mn, 22.0 ± 1.0 to 36.5 ± 1.7 mg kg^{-1} Zn, 3.7 ± 0.2 - 7.0 ± 0.3 g kg^{-1} Ca, 6.0 ± 2.0 to 14.6 ± 1.2 g kg^{-1} K, 2.1 ± 0.4 to 5.6 ± 2.6 g kg^{-1} Mg (dry matter). Regarding the results obtained for the sugarcane yields, Duncan's test shown that for total stalk weight and for total stalk weight \times TRS the treatments T5 and T7 are statistically different from testify at 95% confidence level. In these situations, the sugarcane yield was 16% and 13% with T5 in experiment 2 and 3, respectively, and 12% with T7 in experiment 3. In the next crop (2008/2009), the study was performed with different concentrations of biostimulant in the sugarcane. The results obtained for total stalk weight \times TRS for treatments and testify were not statistically different at 95% confidence level. The differences observed between the results obtained in this crop with those obtained in the previous crop can be attributed to a soil more depleted, and mainly for a sugarcane field in the 4th harvesting whose the commercial cycle will be completed in the 5th harvest.

Keywords: High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. Nutritional status of sugarcane. Foliar fertilizers. Yield.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Instrumento utilizado por Lockyer: (A) atomizador, (B) tubo de ferro inserido em um forno alimentado por carvão, (C) dispositivo tipo Kipp utilizado para gerar hidreto, (D) lâmpada elétrica de fonte contínua e (E) espectrógrafo com prisma e dispositivo fotográfico. 24
- Figura 2** - Configuração esquemática de um espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS AAS): (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais focalizadores, (3) atomizador – chama ou forno de grafite, (4) fenda de entrada, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma, (7) fenda intermediária ajustável, (8) rede echelle e (9) detector de carga acoplada. 28
- Figura 3** - Lâmpada de arco curto de xenônio utilizada em HR-CS AAS. À esquerda (A), (B) e (C) representam o invólucro de vidro, os eletrodos e os contatos elétricos, respectivamente. A Figura à direita ilustra o funcionamento da lâmpada no modo “hot-spot”. 29
- Figura 4** - Espectro tridimensional (absorbância vs tempo vs comprimento de onda) gerado para o triplete do V em 318,397 nm, 318,341 nm e 318,540 nm. 30
- Figura 5** - Foto ilustrativa do espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte contínua e de alta resolução AnalytikJena ContrAA 300. 45
- Figura 6** - Foto ilustrativa de parte da área dedicada ao experimento 1 com cana-soca (3º ciclo) e com 30 dias. 48
- Figura 7** - Esquema das linhas de plantio da cultura da cana-de-açúcar em cada parcela. 48
- Figura 8** - Esquema do delineamento do experimento 1 utilizado no cultivo e manejo da cana-de-açúcar. 50
- Figura 9** - Esquema do delineamento do experimento 2 utilizado no cultivo e manejo da cana-de-açúcar. 50
- Figura 10** - Esquema do delineamento do experimento 3 utilizado no cultivo e manejo da cana-de-açúcar. 51
- Figura 11** - Esquema do delineamento do experimento 4 utilizado no cultivo e manejo da cana-de-açúcar. 52
- Figura 12** - Fotos ilustrativas do procedimento de coleta de folhas de cana-de-açúcar. As Figuras A, B e C correspondem à folha coletada, os 20 cm centrais aproveitados e a retirada da nervura central, respectivamente. 54
- Figura 13** - Foto ilustrativa de digeridos de amostras de folhas de cana-de-açúcar em forno de microondas com cavidade. 55

Figura 14 - Foto ilustrativa do corte (A) e carregamento (B) da cana-de-açúcar do experimento 1 (safra 2007/2008).	56
Figura 15 - Espectro de absorção atômica referente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Fe no comprimento de onda principal $248,327 \text{ nm}$ medido no pixel central.	64
Figura 16 - Espectros de absorção atômica referente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Fe nos comprimentos de onda adjacentes ao principal ($248,327 \text{ nm}$): (a) $248,325 \text{ nm}$; (b) $248,323 \text{ nm}$; (c) $248,329 \text{ nm}$ e (d) $248,332 \text{ nm}$.	65
Figura 17 - Curvas de resposta para Fe nos comprimentos de onda (a) $248,327 \text{ nm}$, (b) $248,321 \text{ nm}$, (c) $248,323 \text{ nm}$, (d) $248,325 \text{ nm}$, (e) $248,329 \text{ nm}$ e (f) $248,332 \text{ nm}$ a partir de soluções de $1,0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.	66
Figura 18 - Espectros de absorção atômica gerado para $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Mn em $279,482 \text{ nm}$ e absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (a), 3 pixels (b), 5 pixels (c) e 7 pixels (d).	70
Figura 19 - Curvas de resposta para Cu (a), Mn (b) e Zn (c) obtidas no comprimento de onda principal e absorbância integrada nos comprimentos de onda equivalente a 1, 3, 5 e 7 pixels.	71
Figura 20 - Curvas analíticas para Cu (a), Fe (b), Mn (c), Zn (d), Ca (e), K (f) e Mg (g) obtidas nos comprimentos de onda $324,754 \text{ nm}$ (Cu), $248,327 \text{ nm}$ (Fe), $279,482 \text{ nm}$ (Mn), $213,857 \text{ nm}$ (Zn), $239,588 \text{ nm}$ (Ca), $404,414 \text{ nm}$ (K) e $202,588 \text{ nm}$ (Mg) em meio $1,0\% \text{ (v/v) HNO}_3$.	79
Figura 21 - Espectros de absorção atômica para Zn em $213,857 \text{ nm}$. As Figuras a, b e c representam: (a) solução $1,0\% \text{ (v/v) HNO}_3$ usada para gerar o espectro de referência, (b) digerido da amostra – interferência causada pela banda molecular de NO, e (c) espectro do Zn corrigido usando LSBC em HR-CS FAAS.	83
Figura 22 - Efeito dos tratamentos T1 - T8 no grau Brix da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.	105
Figura 23 - Efeito dos tratamentos T1 - T8 no teor de sacarose da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.	106
Figura 24 - Efeito dos tratamentos T1 - T8 na ATR da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.	106
Figura 25 - Efeito dos tratamentos T1 - T8 na massa de colmos da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.	107
Figura 26 - Efeito dos tratamentos T1 - T8 no produto (massa de colmos . ATR) da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.	107
Figura 27 - Efeito dos tratamentos T0 - T3 no produto (massa de colmos . ATR) para a cana-de-açúcar do experimento 4 da safra 2008/2009.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Tratamentos propostos com fertilizantes foliares para cana-de-açúcar.	49
Tabela 2 -	Resultados da análise dos solos destinados aos experimentos 1, 2, 3 (safra 2007/2008) e 4 (safra 2008/2009).	53
Tabela 3 -	Programa de aquecimento do forno de microondas empregado para a mineralização das amostras de folhas de cana-de-açúcar e de materiais de referência.	55
Tabela 4 -	Cronograma de execução dos experimentos correspondentes as safras 2007/2008 e 2008/2009.	57
Tabela 5 -	Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS.	58
Tabela 6 -	Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS.	60
Tabela 7 -	Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Fe por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principal e adjacentes com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (CP).	67
Tabela 8 -	Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Fe por HR-CS FAAS empregando a linha atômica secundária (252,744 nm) e o comprimento de onda adjacente (248,325 nm) com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (CP).	68
Tabela 9 -	Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Cu, Mn e Zn por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principais com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1, 3, 5 e 7 pixels.	72
Tabela 10 -	Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principais 324,754 nm (Cu), 279,482 nm (Mn), 213,875 nm (Zn), secundária 252,744 nm e adjacente 248,325 nm (Fe) com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (Fe), 3 pixels (Cu) e 5 pixels (Mn e Zn).	73
Tabela 11 -	Resultados (%) da recuperação ($n=3$) de Cu, Fe, Mn e Zn em extratos de solo por HR-CS FAAS.	74
Tabela 12 -	Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=3$) de Cu, Fe, Mn e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em solos de referência por HR-CS FAAS.	75

- Tabela 13** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 3$) de Cu, Fe, Mn e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nos extratos de solo por HR-CS FAAS. 75
- Tabela 14** - Limites de interpretação dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em solos empregando extração com DTPA. 76
- Tabela 15** - Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS. 78
- Tabela 16** - Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principais com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1, 3, 5 e 7 pixels. 80
- Tabela 17** - Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principais 324,754 nm (Cu), 248,327 nm (Fe), 279,482 nm (Mn), 213,875 nm (Zn), secundárias 239,852 nm (Ca), 404,414 nm (K) e adjacente 202,588 nm (Mg) com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (Ca, K e Mg), 3 pixels (Cu e Zn) e 5 pixels (Fe e Mn). 81
- Tabela 18** - Resultados (%) da determinação ($n= 3$) de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em digeridos de folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS. 84
- Tabela 19** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 3$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e Ca, K e Mg (% m/m) nos materiais certificados SRM 1572 Citrus Leaves, SRM 1515 Apple Leaves e SRM 1547 Peach Leaves por HR-CS FAAS. 85
- Tabela 20** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 1ª coleta do experimento 1 (janeiro de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD. 86
- Tabela 21** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 2ª coleta do experimento 1 (março de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD. 87
- Tabela 22** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 3ª coleta do experimento 1 (maio de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD. 88

- Tabela 23** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 4ª coleta do experimento 1 (julho de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD. 89
- Tabela 24** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 1ª coleta do experimento 2 (março de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD. 90
- Tabela 25** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 2ª coleta do experimento 2 (maio de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD. 91
- Tabela 26** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 3ª coleta do experimento 2 (julho de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD. 92
- Tabela 27** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 1ª coleta do experimento 3 (maio de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD. 93
- Tabela 28** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 2ª coleta do experimento 3 (julho de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD. 94
- Tabela 29** - Resultados do Teste de Duncan para avaliar os teores de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas folhas de cana-de-açúcar do experimento 1 coletadas em julho de 2008. 98
- Tabela 30** - Resultados do Teste de Duncan para avaliar os teores de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas folhas de cana-de-açúcar do experimento 2 coletadas em julho de 2008. 99
- Tabela 31** - Resultados do Teste de Duncan para avaliar os teores de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas folhas de cana-de-açúcar do experimento 3 coletadas em julho de 2008. 100

-
- Tabela 32** - Avaliação da eficiência dos fertilizantes foliares na produtividade da cana-de-açúcar (cana-soca) relativos ao experimento 1 (cana de 30 dias) e safra 2007/2008. 102
- Tabela 33** - Avaliação da eficiência dos fertilizantes foliares na produtividade da cana-de-açúcar (cana-soca) relativos ao experimento 2 (cana de 90 dias) e safra 2007/2008. 103
- Tabela 34** - Avaliação da eficiência dos fertilizantes foliares na produtividade da cana-de-açúcar (cana-soca) relativos ao experimento 3 (cana de 150 dias) e safra 2007/2008. 104
- Tabela 35** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes coleta feita antes dos tratamentos T0 - T3 no experimento 4 (fevereiro de 2009) da safra 2008/2009. 110
- Tabela 36** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 2ª coleta do experimento 4 (abril de 2009). 110
- Tabela 37** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 3ª coleta do experimento 4 (junho de 2009). 111
- Tabela 38** - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 4ª coleta do experimento 4 (agosto de 2009). 111
- Tabela 39** - Avaliação da eficiência dos fertilizantes foliares, aplicados aos 90 dias, na produtividade da cana-de-açúcar (cana-soca) relativa à safra 2008/2009. 112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês Atomic Absorption Spectrometry
AES	Espectrometria de Emissão Ótica, do inglês Atomic Emission Spectrometry
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ATR	Açúcares totais recuperáveis
C₀	Concentração característica
CCD	Dispositivo de carga acoplada, do inglês Charge coupled device
CP	Pixel central, do inglês Center pixel
CS	Fonte contínua, do inglês Continuum source
CS AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua, do inglês Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry
DEMON	Monocromador duplo Echelle, do inglês Double echelle monochromator
DTPA	Ácido dietilenotriaminopentaacético, do inglês Diethylene triamine pentaacetic acid
EDDHA	Ácido etilenodiamino(o-hidrofenoil acético), do inglês Ethylenediamine-N,N'-bis(2-hydroxyphenylacetic) acid
EDL	Lâmpada de descarga sem eletrodo, do inglês Electrodeless discharge lamp
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético, do inglês Ethylenediamine tetraacetic acid
ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica, do inglês Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry
HCL	Lâmpada de cátodo oco, do inglês Hollow cathode lamp
HEDTA	Ácido N(hidroxietil)etilenodiaminotetracético, do inglês Hydroxyethylethylenediaminetetraacetic acid

HR-CS AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte Contínua e de Alta Resolução, do inglês High-Resolution Continuum Souce Atomic Absorption Spectrometry
HR-CS FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama com Fonte Contínua e de Alta Resolução, do inglês High-Resolution Continuum Souce Flame Atomic Absorption Spectrometry
ICP OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
LS	Fonte de linhas, do inglês Line source
LS AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linhas, do inglês Line Source Atomic Absorption Spectrometry
LSBC	Correção por Algoritmo dos Mínimos Quadrados, do inglês Least-Squares Background Correction
LS FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama com Fonte de Linhas, do inglês Line Source Flame Atomic Absorption Spectrometry
LOD	Limite de detecção, do inglês Limit of detection
NTA	Ácido nitriloacético, do inglês Nitriloacetic acid
RSD	Desvio psdrão relativo, do inglês Relative standard deviation
SIMAAS	Espectrometria de Absorção Atômica Simultânea, do inglês Simultaneous Multielement Atomic Absorption
SRM	Materiais de referência padrão, do inglês Standard reference materials
TEA	Trietanolamina, do inglês Trietanolamine
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	Espectrometria de absorção atômica: um breve histórico	23
2.2	O setor sucroalcooleiro	31
2.3	Nutrição mineral de plantas: análise química do solo e foliar	36
3	OBJETIVOS	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	Materiais	44
4.1.1	Instrumentação e acessórios	44
4.1.2	Reagentes, soluções analíticas e materiais de referência	45
4.2	Localização do experimento	47
4.2.1	Delineamento experimental: safra 2007/2008 e 2008/2009	47
4.3	Amostragem e preparo das amostras	52
4.4	Métodos	57
4.4.1	Determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS	57
4.4.2	Determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS	59
4.4.3	Determinação do grau Brix, massa de colmos, ATR e teor de sacarose	61
4.5	Forma de análise dos resultados	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	Determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS	63
5.2	Determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS: safra 2007/2008	77
5.3	Efeito dos fertilizantes na produtividade da cana-de-açúcar	101
5.4	Influência da variação da concentração da solução de bioestimulante na produção da cana-de-açúcar: determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas, massa de colmos e ATR da cana-de-açúcar	109
6	CONCLUSÕES	114
	REFERÊNCIAS	117

1. INTRODUÇÃO

Clima diversificado, chuvas regulares, energia solar, água doce e terras agricultáveis férteis fazem do Brasil uma potencia natural para todos os setores relacionados ao agronegócio. O setor sucroalcooleiro é um setor moderno, próspero, competitivo e altamente respeitado na economia nacional, além de ser umas das melhores opções de fontes de energia renovável (GOES; MARRA; SILVA, 2008). Para garantir a qualidade e a elevada produtividade do setor sucroalcooleiro, a avaliação do estado nutricional da planta, avaliado por meio da análise química do solo e da análise foliar, é o parâmetro mais importante. Nesse contexto, a química analítica, contribuindo com a determinação da composição química de solos e folhas, fornece respostas adequadas quanto as necessidades nutricionais do setor.

A análise química do solo tem o objetivo avaliar a fertilidade e determinar a quantidade de nutrientes disponíveis. Através da interpretação dos resultados e do conhecimento das necessidades nutricionais da planta, o diagnóstico auxilia no uso racional de fertilizantes e corretivos, proporcionando uma maior produtividade e lucratividade ao agricultor. Já a análise foliar é um método bem eficiente de avaliação do estado nutricional das plantas (BATAGLIA; SANTOS, 2001; MALAVOLTA, 1996; BATAGLIA et al., 1983) pois é na folha que ocorre a maioria dos processos metabólicos da planta.

Atualmente, para avaliar a disponibilidade dos micronutrientes em solos, soluções extratoras de Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA são as mais empregadas e a determinação é feita predominantemente pela espectrometria de absorção atômica em chama com fonte de linhas. Na análise foliar, os principais elementos determinados são: o N pelo método Kjeldahl (HARRIS, 2007) ou Nessler (REIS JUNIOR; MONNERAT, 2002); o P pelos métodos do azul de molibdênio (REIS JUNIOR; MONNERAT, 2002) ou por

espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ANDERSON, 1996), este último também é utilizado na determinação de Ca, Mg, Mn, Mo, Zn (MOKGALAKA; McCRINDLE; BOTHA, 2004; POLIDORO et al., 2006); o K por espectrometria de emissão ou absorção atômica em chama (REIS JUNIOR; MONNERAT, 2002), o Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn por espectrometria de absorção atômica (WENG, 2004); o B é geralmente determinado pelo método da azometina H, da curcumina ou do azul de metileno (MARCZENKO; BALCERZAK, 2000); o Mo pelo método do tiocianato ou ditiol (BATAGLIA et al., 1983) e o S por gravimetria (AOAC, 2006) ou turbidimetria (HARRIS, 2007), que são amplamente difundidos na maioria dos laboratórios de rotina, mas sofrem com a desvantagem de requererem várias técnicas e métodos analíticos diferentes.

Diante desse contexto, a espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução - HR CS AAS (WELZ et al., 2005) surge como uma ferramenta bem interessante no controle ou avaliação do estado nutricional de plantas e na análise química do solo, visto que a fonte contínua de radiação emite uma ampla faixa de comprimento de onda (190 – 900 nm) que permite monitorar comprimentos de onda de vários elementos. A avaliação do potencial de determinação multielementar desta técnica em solos e folhas é um estudo bem recente e grande relevância em química analítica.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes composições químicas de fertilizantes foliares contendo fosfito, micronutrientes e bioestimulante na nutrição e produtividade da cana-de-açúcar, com ênfase na determinação multielementar de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas e Cu, Fe, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS, e na quantidade de massa de colmos, no teor de sacarose, açúcares totais recuperáveis (ATR) e grau Brix.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Espectrometria de absorção atômica: um breve histórico

O início da espectroscopia ótica é geralmente atribuído a Sir Isaac Newton em 1672, quando ao enviar uma carta enviada à *Royal Society* relatou as primeiras observações a respeito da dispersão da luz solar em várias cores ao atravessar um prisma (WELZ; SPERLING, 1999). Após muitos anos, Wollaston (1802) descobre linhas negras do espectro da luz solar, que mais tarde foram investigadas sistematicamente por Fraunhofer (1814), o qual atribuiu às mais intensas letras de A a G na região compreendida entre o vermelho e o violeta. Anos mais tarde, Brewster (1820) afirmou que as raias observadas por Fraunhofer eram causadas por processos de absorção na atmosfera solar (WELZ; SPERLING, 1999). Porém, os princípios básicos da absorção observados por Brewster só foram confirmados por Kirchoff e Bunsen através de estudos sistemáticos com metais alcalinos e alcalinos terrosos, nos quais os espectros obtidos para os elementos foram comparados com as linhas negras no espectro solar (WELZ et al., 2003; WELZ et al., 2007; WELZ; SPERLING, 1999).

Desde então, foram poucos os pesquisadores que utilizaram os princípios da absorção atômica proposto por Kirchoff e Bunsen. Apenas em 1878, Lockyer desenvolveu um instrumento capaz de obter além de espectros de absorção, também os de emissão (Figura 1).

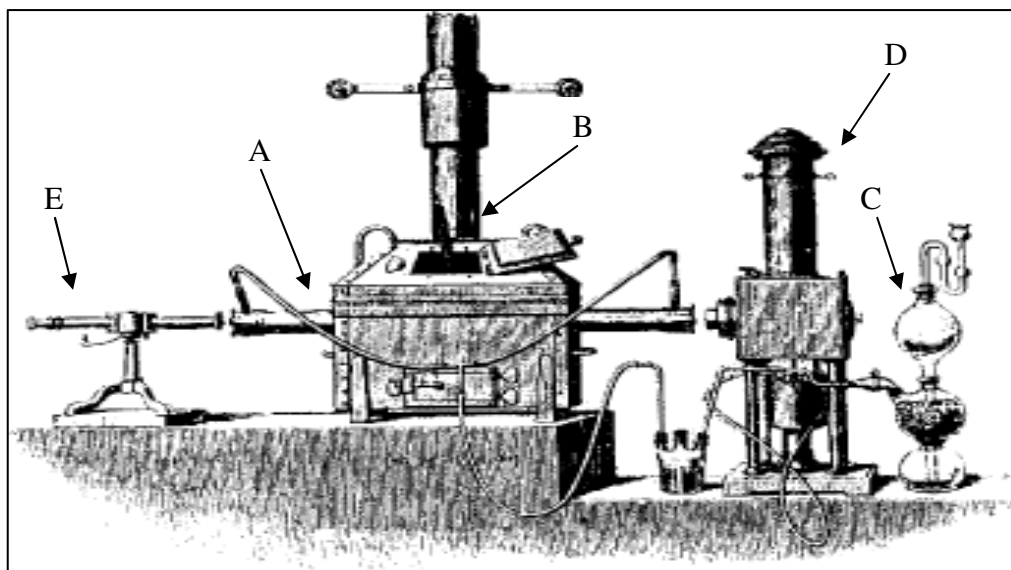


Figura 1 - Instrumento utilizado por Lockyer: (A) atomizador, (B) tubo de ferro inserido em um forno alimentado por carvão, (C) dispositivo tipo Kipp utilizado para gerar hidreto, (D) lâmpada elétrica de fonte contínua e (E) espectrógrafo com prisma e dispositivo fotográfico.
Fonte: WELZ et al., 2005.

As primeiras e únicas fontes de radiação utilizadas nos instrumentos de medida eram contínuas, já que havia a necessidade de identificar as interrupções no espectro contínuo causadas por absorção atômica, chamadas de “linhas negras”. Contudo, o uso extensivo da fonte contínua restringiu as medidas apenas à emissão atômica (WELZ et al., 2003), uma vez que era mais fácil detectar um sinal luminoso em um anteparo escuro do que medir a redução da intensidade emitida pelas fontes contínuas (WELZ; SPERLING, 1999).

Foi apenas na década de 50 no século XX que o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica (AAS), embora monoelementar, revolucionou a determinação de elementos metálicos. Essa técnica, que na época consistia basicamente na introdução de uma amostra em solução num atomizador de chama através de um sistema de nebulização, foi desenvolvida por Alan Walsh (WALSH, 1955). Walsh discutiu os problemas relacionados à aquisição de espectros de absorção atômica em chama com a utilização de

uma fonte contínua (até então o único tipo de fonte de radiação disponível) na determinação de cobre. Os resultados evidenciaram a baixa resolução do monocromador Littrow (resultando em baixa sensibilidade) e a necessidade de um espectrômetro com resolução próximo a 2 pm, bem além do melhor espectrômetro disponível em seu laboratório naquele tempo (WELZ; SPERLING, 1999). Segundo o autor, essas dificuldades poderiam ser contornadas se a medida de absorção atômica fosse feita empregando fontes de radiação que emitissem linhas de emissão muito estreitas. Assim, o monocromador seria capaz de separar a linha analítica requerida das demais emitidas pela fonte de radiação, tornando possíveis as medidas de absorção atômica (WELZ et al., 2005). Em 1955 surgiram as lâmpadas de cátodo oco (HCL) como fonte primária de radiação (fonte de linhas ou discreta) permitindo que a AAS alcançasse excelentes limites de detecção, alta sensibilidade e seletividade, tornando-a apropriada e aceita como técnica de rotina (WELZ; SPERLING, 1999). Deste ponto em diante, os espectrômetros de absorção atômica com fonte de linhas passaram a ser amplamente utilizados na análise elementar.

Ao longo dos anos, algumas melhorias e inovações foram introduzidas, principalmente quando L'vov em 1959 desenvolveu o conceito de atomização eletrotérmica propondo um tubo de grafite como atomizador no lugar da chama (BUTCHER; SNEDDON, 1998). Atualmente, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) é uma técnica bem estabelecida para determinações monoelementares e multielementares em baixas concentrações.

Apesar do bom desempenho analítico da AAS com fonte de linhas (LS), a idéia de utilização da fonte contínua de radiação nunca foi esquecida. Desde o início da espectrometria de absorção atômica até os dias atuais, inúmeros pesquisadores têm se esforçado na busca por equipamentos com fonte contínua (FASSEL et al., 1966; HARNLY et al., 1979; O'HAVER, 1984; MARSHALL et al., 1986; FERNANDO; CALLOWAY;

JONES, 1992; BECKER-ROSS et al., 1996; SCHUETZ et al., 2000). Os principais desafios enfrentados eram obter sensibilidade, limites de detecção e intervalos de calibração comparáveis a LS AAS. A instabilidade das fontes contínuas gera linhas de base ruidosas, prejudicando os limites de detecção. Além disso, a média resolução dos monocromadores utilizados em LS (ideal para isolar linhas de emissão de lâmpadas de cátodo oco) fornece uma largura de fenda muito grande para utilização da fonte contínua. Estes fatores resultaram em piores sensibilidades e especificidades, curvas de calibração não lineares e maior susceptibilidade a interferências de fundo. Entretanto, ficou comprovado que era impossível simplesmente substituir uma fonte de linhas por uma fonte contínua (CS) sem que toda a configuração do instrumento fosse alterada (WELZ et al., 2003).

Na primeira fase dos estudos envolvendo a CS AAS, Keliher e Wohler empregaram pela primeira vez um espectrômetro de fonte contínua com grade Echelle de alta resolução (KELIHER; WOHLER, 1974). A grande limitação naquela época residia na lâmpada de xenônio de 150 W usada como fonte de radiação contínua que apresentava baixa energia para comprimentos de onda menores que 320 nm, região espectral onde a maioria dos elementos apresenta suas linhas atômicas mais sensíveis.

Em 1979, O'Haver, Harnly e colaboradores deram a continuidade na pesquisa e melhoraram consideravelmente o arranjo instrumental, introduzindo a modulação de comprimento de onda, a fonte contínua pulsada e o detector com malha linear de fotodiodos. Estas inovações foram lançadas no primeiro instrumento multielementar e simultâneo denominado SIMAAS (HARNLY et al., 1979). Esse sistema utilizava uma fonte contínua de arco de xenônio (300 W) e um policromador Echelle, que possibilitava a adaptação para ambos os sistemas de atomização (chama e forno de grafite) e permitia a análise de até 16 elementos simultaneamente. Apesar do bom desempenho apresentado

pelo equipamento, este espectrômetro apresentava algumas desvantagens como baixa intensidade da lâmpada na região do UV e sobreposições espectrais, que resultavam em piores limites de detecção do que aqueles obtidos em LS AAS (HARNLY, 1986).

Segundo Hieftje (1989) “Para que a AAS permaneça, viável face à forte competição de técnicas alternativas, fica clara a necessidade de uma renovação na instrumentação analítica ou nos conceitos”. Esta afirmação soou como um incentivo a novos desafios.

Neste sentido, Becker-Ross passou a estudar o desenvolvimento de espectrômetros de fonte contínua a partir das principais limitações dos instrumentos usados anteriormente, definindo quais seriam as necessidades para que o arranjo de fonte contínua pudesse obter resultados satisfatórios. Após alguns anos, Becker-Ross e colaboradores desenvolveram um protótipo de um espectrômetro operando com uma fonte contínua (BECKER-ROSS et al., 1996). Este instrumento consistia de um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 4100 ZL (que operava com atomização por chama ou forno de grafite), no qual todo o compartimento óptico foi substituído por um monocromador duplo Echelle, com resolução de $\lambda/\Delta\lambda = 110.000$, uma lâmpada de arco curto de xenônio (empregada como fonte contínua) com potência nominal de 300 W. Este equipamento possibilitava ainda o acoplamento de geradores de campo ao forno de grafite caso fosse necessário a correção do fundo por efeito Zeeman. Esse protótipo trouxe novo ânimo para as pesquisas em AAS, pois foi a base para o desenvolvimento de espectrômetros de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS AAS) lançado comercialmente em 2005 (WELZ et al., 2005).

O conceito instrumental da HR-CS AAS é baseado na medida da absorção da radiação eletromagnética proveniente de uma fonte contínua (arco curto de xenônio) por átomos no estado fundamental obtidos por um sistema de otimização em chamas ou fornos

de grafite. Após passar pelo volume absorvedor a radiação transmitida segue para um monocromador de alta resolução composto por um prisma e uma rede de difração Echelle, chegando em seguida ao detector de carga acoplada. A grandeza medida é a absorbância, que é proporcional a concentração dada pela relação matemática da Lei de Lambert-Beer (WELZ; SPERLING, 1999). A atual configuração de um espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução está esquematizada na Figura 2.

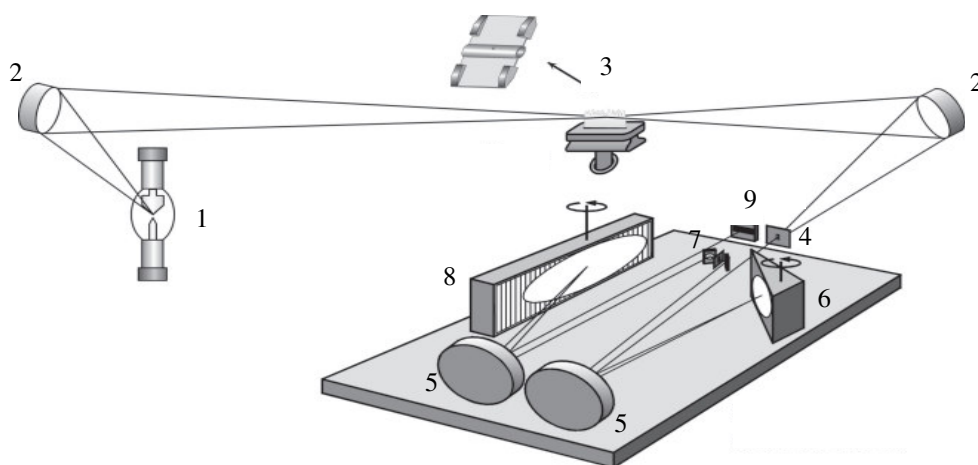


Figura 2 – Configuração esquemática de um espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS AAS): (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsóides focalizadores, (3) atomizador – chama ou forno de grafite, (4) fenda de entrada, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma, (7) fenda intermediária ajustável, (8) rede Echelle e (9) detector de carga acoplada. Fonte: WELZ et al., 2005.

A lâmpada empregada é a de arco curto de xenônio que opera em um modo “hot-spot” (Figura 3), que consiste de um microplasma pontual gerado entre os eletrodos com temperaturas próximas de 10.000 K, resultando em um aumento significativo da intensidade da radiação, particularmente nas proximidades da região UV. Esse aumento, para muitos elementos, é de uma a duas ordens de grandeza quando comparados com os correspondentes usando-se lâmpadas de cátodo oco ou de descarga sem eletrodos (EDL) (WELZ et al., 2003). A utilização dessa lâmpada com fonte contínua possibilita emitir

radiação entre 190 e 900 nm, que permite análises sequenciais rápidas, tornando a técnica multielementar (WELZ et al., 2005).

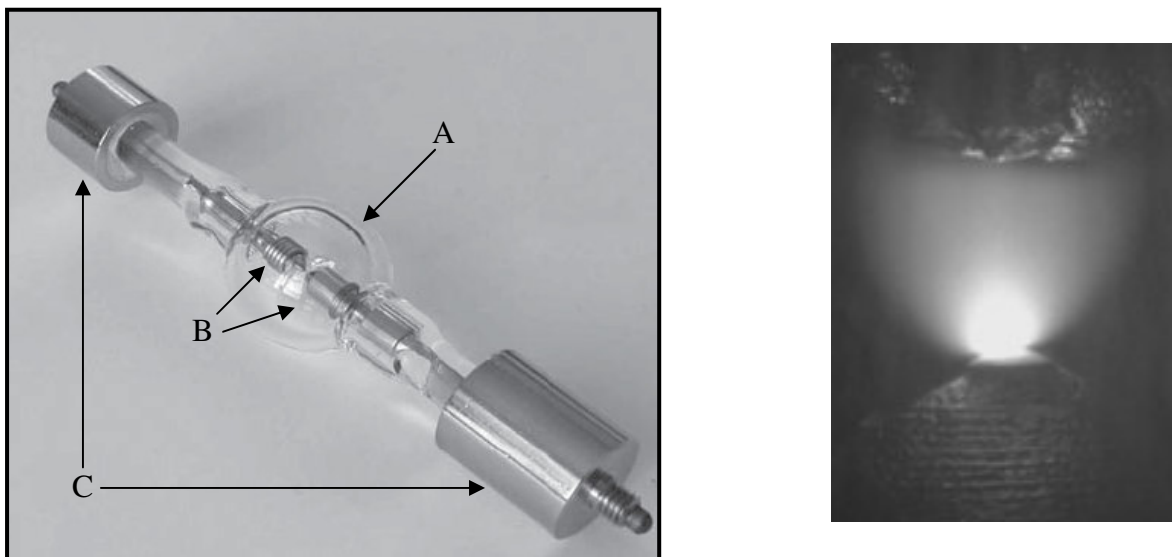


Figura 3 - Lâmpada de arco curto de xenônio utilizada em HR-CS AAS. À esquerda (A), (B) e (C) representam o invólucro de vidro, os eletrodos e os contatos elétricos, respectivamente. A Figura à direita ilustra o funcionamento da lâmpada no modo “hot-spot”.
Fonte: WELZ et al., 2005.

O conjunto monocromador-detector torna-se então de extrema importância em HR-CS AAS. A radiação atenuada pelo fenômeno de absorção atômica é direcionada ao monocromador duplo Echelle de alta resolução, denominado DEMON (Double-Echelle Monochromator). Esses monocromadores foram propostos em 1993 (FLOREK et al., 1995) e possuem dois elementos dispersores dispostos em série, um prisma e uma rede Echelle. O prisma tem a função de pré-dispersar a radiação e selecionar a região espectral de interesse. Já a rede Echelle que possui alto poder de dispersão, fornecendo a alta resolução no intervalo espectral selecionado da ordem de 2 pm por pixel (unidade fotossensível do detector) em 200 nm (WELZ et al., 2005). Como o monocromador não possui uma fenda de saída, toda a parte do espectro que atinge a rede Echelle chega ao

detector de alta resolução. A radiação dispersa pela rede Echelle gera um espectro bidimensional: comprimento de onda *versus* ordem de difração. Se um dos elementos dispersores e/ou um dos espelhos é convenientemente movimentado, a velocidade constante, de modo que cada ordem de difração atinja o detector em um determinado tempo consegue-se introduzir a base tempo. Este efeito proporciona a obtenção de um espectro tridimensional (Figura 4).

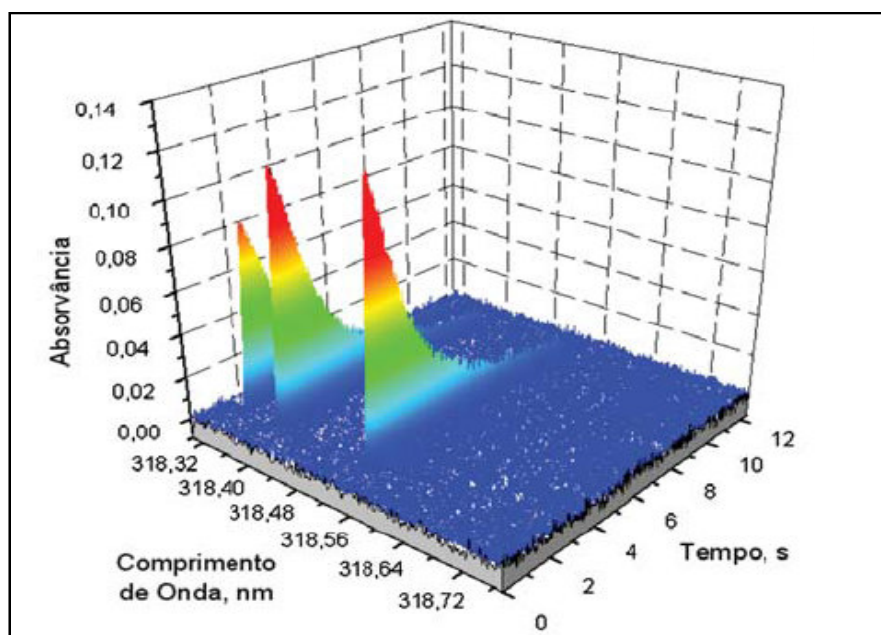


Figura 4 - Espectro tridimensional (absorvância *vs* tempo *vs* comprimento de onda) gerado para o triplete do V em 318,397 nm, 318,341 nm e 318,540 nm. Fonte: BORGES et al., 2005.

Em relação aos detectores, os com arranjo de carga acoplada (CCD) têm sido os dispositivos mais empregados em HR-CS AAS. Este dispositivo possui vários pontos fotossensíveis (*pixels*) que podem ser distribuídos linearmente ou bidimensionalmente em 512 linhas por 58 colunas, convertendo os fótons incidentes em fotoelétrons gerando o sinal analítico. Cada *pixel* trabalha como sendo um amplificador independente, permitindo visualizar todo o ambiente spectral ao redor da linha analítica de interesse, o que possibilita

obter informações indisponíveis em instrumentos operando com fonte de linhas (BORGES et al., 2005; SCHUETZ et al., 2000).

O emprego de fonte contínua associada a sistemas de dispersão da radiação com alta resolução apresenta as seguintes vantagens: i) melhoria na razão sinal/ruído devido à elevada intensidade da fonte de radiação, resultando em melhor precisão e limites de detecção; ii) tanto as linhas principais (mais sensíveis) e secundárias (menos sensíveis) de absorção podem ser utilizadas, levando a ampliação da faixa linear de trabalho em relação aos equipamentos de fonte de linha; iii) novos elementos podem ser determinados, para os quais fontes discretas de radiação não são disponíveis; iv) toda a região espectral nas vizinhanças da raia analítica torna-se "visível", possibilitando mais informações do que as obtidas por instrumentos convencionais de absorção atômica; v) a detecção com arranjo de carga acoplada possibilita uma correção simultânea da radiação de fundo nas proximidades da raia analítica; vi) o programa de controle do instrumento possibilita a armazenagem de espectros de referência, por exemplo, o espectro de absorção molecular com estruturas rotacionais finas e a subsequente subtração desse espectro de uma amostra, usando-se o algoritmo dos mínimos quadrados, viabilizando dessa forma a correção de fundo estruturado sob a raia analítica; vii) possibilidade de usar diferentes áreas de integração na a linha analítica (wavelength-integrated absorbance) para aumentar a sensibilidade; viii) o registro do sinal analítico pode ser realizado selecionando comprimentos de ondas adjacentes ao principal ou secundário (side pixel registration), permitindo estender o intervalo linear de calibração através da diminuição da sensibilidade; e ix) a determinação de moléculas diatômicas com estruturas rotacionais finas (PO, CS, SH, GaF, AlBr, InCl, BaI) (WELZ et al., 2005).

2.2. O setor sucroalcooleiro

Originária da Nova Guiné, a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) foi levada para o Sudeste Asiático para ser usada inicialmente como xarope (COOPERSUCAR, 1988). Esta planta é uma gramínea semiperene, que faz parte da família *Poaceae*, desenvolvida na forma de inflorescência (espiga), crescimento do caule em colmos, e as folhas com lâminas de sílica em suas bordas e bainha aberta (SMITH; INMAN-BAMBER; HORBURN, 2005; BLACKBURN, 1984). Dependendo da variedade da cana-de-açúcar, os ciclos de desenvolvimento podem ser de 12 meses, cujo plantio é feito em outubro (“cana de ano”), ou de 18 meses, com plantio em janeiro-fevereiro (“cana de ano e meio”) (CASTRO, 1999). Após o primeiro corte, o ciclo passa a ser sempre de 12 meses para todas as variedades (ALFONSI, 1987). O ciclo de desenvolvimento da cana-de-açúcar pode ser dividido em quatro fases: brotação, perfilhamento, crescimento e maturação (MANGELSDORF, 1966).

A cana-de-açúcar, assim como várias outras culturas, possui sua massa representada predominantemente por água (65 – 90%), o restante é constituído por matéria seca (DIAS; ROSSETTO, 2006). Esse material seco é representado por proteínas, lipídeos e carboidratos, que por sua vez são constituídos por elementos minerais. Esses minerais que estão na planta constituem-se em seus nutrientes, sendo assim, a cana-de-açúcar como as demais culturas, necessita dos nutrientes para seu crescimento e pleno desenvolvimento (DIAS; ROSSETTO, 2006).

O setor sucroalcooleiro despertou o interesse em diversos países. Atualmente, a cultura da cana-de-açúcar está difundida em mais de 70 países, sendo o Brasil e a Índia os maiores produtores (FAO, 2009). Introduzida pelos colonizadores portugueses (DOOREMBOS; KASSAM, 1979), a cana-de-açúcar tornou a agroindústria canavieira um

dos setores mais antigos do Brasil. Passado praticamente cinco séculos, podemos constatar sua grande importância para o crescimento econômico brasileiro.

Os números do setor canavieiro impressionam pela grande extensão da área cultivada. Em 2009 a cultura da cana-de-açúcar atingiu cerca de 8 milhões de hectares de terras plantadas (CONAB, 2009), caracterizando um sistema de monocultivo que tem especial significado econômico e social para o país. Tal relevância deve-se as múltiplas funcionalidades da planta, podendo ser empregada *in natura*, sob a forma de forragem para alimentação animal, como matéria-prima para a produção de açúcar, álcool, rapadura, melado, aguardente, ou até mesmo para gerar energia por meio da queima do bagaço.

Dados atuais mostram que o Brasil produz mais de 570 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, o equivalente a quase 1/3 da produção mundial (CONAB, 2009). O Estado de São Paulo é responsável por mais da metade da produção brasileira (UNICA, 2009), com aproximadamente 3 milhões de hectares plantados distribuídos em mais de 350 municípios. Na última safra (2008/2009) foram produzidos 27 bilhões de litros de etanol e 31 milhões de toneladas de açúcar, sendo que deste, 4,7 bilhões de litros de etanol ($\approx 17\%$) e 20,7 milhões de toneladas de açúcar ($\approx 67\%$) foram exportados, atingindo uma receita de US\$ 6,0 bilhões (CONAB, 2009). A estimativa do setor é que o número de usinas de álcool e açúcar deverá saltar das 336 unidades existentes atualmente para algo em torno de 410 na safra de 2012/2013. A perspectiva é de que as exportações de álcool aumentem para 7 bilhões de litros em 2012 (UNICA, 2009). Para atender ao aumento esperado nos níveis de consumo interno e externo, o Brasil está se preparando para produzir cerca de 100 bilhões de litros de etanol combustível em 20 anos.

A rápida disseminação da cana-de-açúcar no território nacional levou a cultura para áreas marginais, ou seja, solos de baixa fertilidade, caracterizados principalmente pela alta acidez, baixa capacidade de troca catiônica e pelos baixos teores de micronutrientes

(BONNETT et al., 2005). Neste sentido, a aplicação de nutrientes ao solo ou mesmo a cana, tem grande importância na melhoria da produtividade do canavial. Além disso, o uso contínuo do solo associado à não reposição dos nutrientes em quantidades adequadas resultam no empobrecimento do solo, comprometendo a produtividade e consequentemente a lucratividade da cultura. A maioria dos solos cultivados com cana-de-açúcar no Estado de São Paulo é deficiente em boro e zinco (EMBRAPA, 1999). A carência de boro é muito comum em nosso país, particularmente em solos arenosos e pobres em matéria orgânica, além das deficiências de cobre e manganês em solos de textura média a arenosa localizados no Estado de São Paulo como na maioria das áreas dos Estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Maranhão, Bahia e Minas Gerais (MALAVOLTA, 1985).

Diante desse cenário, a necessidade em manter ou elevar a qualidade e a produtividade do canavial passou a ser de extrema importância, e com isso fatores como variedade melhorada, tratamento fitossanitário, prática cultural avançada e utilização de corretivos ou fertilizantes tornaram-se parâmetros imprescindíveis para o sucesso da cultura (VITTI; OLIVEIRA; QUINTINO, 2006).

Dentre os fatores acima mencionados, o interesse pelo fornecimento de nutrientes para as plantas através do uso de fertilizantes, principalmente através da utilização da adubação foliar, está crescendo no Brasil e em outras partes do mundo onde a tecnologia agrícola se encontra em estágio avançado. De um modo geral, nutrientes aplicados via foliar são bem aproveitados, pois quando em doses adequadas são absorvidos em sua totalidade, diferentemente do ocorrido quando estes são aplicados diretamente no solo, em decorrência das várias interações que normalmente ocorrem entre os nutrientes e a matriz do solo (BEVILAQUA; FILHO; POSSENTI, 2002; AMBROSANO et al., 1996). Os nutrientes aplicados no solo, principalmente os fosfatados e aqueles contendo

micronutrientes, sofrem uma série de reações que reduzem a sua disponibilidade para as plantas, justificando então o sucesso da adubação foliar como complemento de nutrição mineral para as plantas em períodos de maior demanda (ROSOLÉM; MARCELLO, 1998). Outro aspecto positivo é a possibilidade de misturar fertilizantes foliares aos vários defensivos agrícolas (acaricidas e fungicidas), reduzindo custos de aplicação. Para recomendar a adubação foliar é necessário levar em conta o tipo de cultura, as fases de desenvolvimento da planta e os teores adequados dos nutrientes. Conforme Rosolém a adubação foliar pode ser utilizada como: a) correção de deficiências; b) complemento à adubação do solo; c) suplemento à adubação do solo durante todo o ciclo da cultura; d) suplemento à adubação do solo no estágio reprodutivo, além de proporcionar uma maior eficiência no aproveitamento de alguns nutrientes pela planta, e possibilitar a sua aplicação em misturas com defensivos agrícolas em pulverizações fitossanitárias (ROSOLÉM; MARCELLO, 1998; CAMARGO; SILVA, 1975).

O bom desempenho da fertilização foliar depende principalmente da época de aplicação, do tipo e da concentração do nutriente e dos coadjuvantes presentes (quelantes e bioestimulantes). Entre os principais agentes complexantes destacam-se o ácido etilenodiaminotetraacético - EDTA, o ácido N (hidroxietil) etilenodiaminotetraacético - HEDTA, o ácido dietilenotriaminopentaacético - DTPA, o ácido etilenodiamino (o-hidrofenil acético) - EDDHA, o ácido nitrilo acético (NTA), o ácido glucoheptônico e o ácido cítrico. Os bioestimulantes (ácidos húmicos e fúlvicos, aminoácidos, hormônios de crescimento de plantas, vitaminas, e alguns derivados de óleos vegetais) permitem reduzir o uso de fertilizantes e aumentar a produção e a resistência da planta ao estresse causado pela temperatura e carência de água. Estudos recentes sugerem que derivados do ácido fosforoso (fosfitos de sódio ou potássio) apresentam potencial complexante e bioestimulantes (VITTI et al., 2007; HARDY; BARRETT; SHEARER, 2001).

Fontes alternativas de nutrientes estão sendo testados com a finalidade de diminuição de custos e riscos ambientais. Um desses produtos é o fosfito, que vem sendo utilizado em alguns setores da agricultura como fonte alternativa às fontes de fosfato (NEVES et al., 2001; SAINDRENAN; BACHETTO; BOMPEIX, 1998; SMILLIE; GRANT; GUEST, 1989). A utilização do fosfito teve seu início em 1983, na Austrália, no controle da podridão de raízes de abacateiros, abacaxizeiros, macieiras, pimenteiros, da gomose em citros e de míldio em roseiras, videiras e hortaliças (BRACKMANN et al., 2004), além de estimular a autodefesa das plantas aumentando sua resistência contra doenças fúngicas por meio da síntese de metabólitos secundários naturais (fitoalexinas) (JACKSON et al., 2000). O emprego de fosfito na cultura de cana-de-açúcar é incipiente e resultados disponíveis na literatura especializada sobre esse respeito são escassos. O trabalho desenvolvido por Costa e colaboradores, avaliaram o desempenho do fosfito aplicado via foliar em soqueira de cana-de-açúcar da variedade SP 81-3250 plantada em solo arenoso da região de Piracicaba-SP e com baixos teores de fósforo e micronutrientes, especialmente B, Cu e Zn (COSTA et al., 2007). Os autores observaram que a aplicação de 7,5 litros por hectare de um produto comercial de formulação 00-21-23 (N-P₂O₅-K₂O) contendo boro e molibdênio, aumentou a produção de colmos em 18,5 toneladas/hectare.

Há carência de estudos mais aprofundados a respeito da formulação e aplicação de novos fertilizantes foliares contendo micronutrientes associados a fosfitos ou mistura de bioestimulantes, e na avaliação do desempenho deles na cultura da cana-de-açúcar.

2.3. Nutrição mineral de plantas: análise química do solo e foliar

A análise química do solo e da folha são ferramentas importantes para avaliar o estado nutricional das plantas, porque permite corrigir deficiências ou excessos, avaliar as necessidades de fertilizantes e promover a qualidade da produção.

A análise química de solos indica o nível de fertilidade e o potencial do solo em acomodar determinada cultura, e é o primeiro passo para a definição das medidas necessárias para a correção e manejo. A importância do conhecimento da fertilidade do solo no Brasil teve seu grande desenvolvimento a partir de 1965 (SILVA, 1999). Apesar de ser um procedimento altamente difundido nos laboratórios de análise química, a falta de padronização das metodologias de extração e avaliação ainda é o grande inconveniente, pois o sucesso de uma análise está associada à escolha adequada do processo de extração e de determinação (BAUMGARTEN, 2002). Atualmente, a extração conjunta dos macro e micronutrientes pode ser efetuada por diversas soluções extratoras. Dentre as mais utilizadas por laboratórios de análise de solos podemos citar a extração com KCl 1 mol L⁻¹, Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA (ABREU; ANDRADE; BERTON, 1996).

A solução de KCl 1 mol L⁻¹ permite extrair do solo Ca, Mg e Al. O processo de extração é geralmente conduzido com auxílio de uma mesa agitadora, no qual um volume de 100 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹ é adicionada a um erlenmeyer contendo 10 cm³ de solo. A agitação por 15 min, seguido de 1 h de repouso e filtração, garante a eficiência do procedimento empregado. A determinação de Ca e Mg pode ser feita pelo método da titulação usando EDTA como agente complexante e indicador negro de eriocromo T (para determinação conjunta de Ca+Mg) e ácido calcon carboxílico (para determinação de apenas Ca), ou por espectrometria de absorção atômica (SILVA, 1999).

A solução extratora de Mehlich-1, também conhecida como solução duplo-ácida, é constituída por uma mistura de HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹. O emprego dessa solução permite a extração dos macronutrientes P, K e Na, e dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn. A metodologia de extração apresenta procedimento semelhante ao apresentado anteriormente, no qual 100 mL da solução de Mehlich-1 é adicionado a 10 cm³ de solo. Após 5 min de agitação, a solução é deixada decantar por uma noite e no dia

seguinte filtrada. A determinação dos elementos extraídos é comumente feita empregando o método espectrofotométrico do azul de molibdênio ou amarelo de molibdênio para P (KONIECZYNSKI; WESOLOWSKI, 2007; MATEJOVIC; DURACKOVA, 1994; MINGORANCE, 2002), a espectrometria de emissão atômica para K e Na, e a espectrometria de absorção atômica em chama para Cu, Fe, Mn e Zn (SILVA, 1999).

A solução extratora de Mehlich-3, é uma mistura de sais, ácidos e quelantes composta por CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$. Este método de extração foi desenvolvido para avaliar a disponibilidade de P, K, Mg, Ca, Na, Mn, Fe, Cu e Zn em solos ácidos dos Estados Unidos (MEHLICH, 1984). A metodologia de extração consiste em manter sob agitação por 5 min a quantidade de $2,5 \text{ cm}^3$ de solo em 25 mL da solução Mehlich-3, e em seguida filtrar a solução resultante. A determinação dos elementos extraídos é comumente feita empregando os mesmos métodos descritos acima, ou pela técnica de ICP OES (SILVA, 1999).

O método proposto por Lindsay e Norvell empregando-se o DTPA a pH 7,3 está entre os melhores agentes quelantes para extração conjunta de Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de solo (LINDSAY; NORVELL, 1978). A solução é uma mistura de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ DTPA + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de trietanolamina (TEA) + $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ cloreto de cálcio. Se a determinação for feita pela espectrometria de absorção atômica em chama, a extração consiste em adicionar 40 mL da solução extratora em 20 cm^3 de solo e manter os frascos tampados sob agitação por 2 h. Em seguida filtra-se a suspensão formada e procede-se a determinação. Se a determinação for feita empregado a técnica de ICP OES, a extração consiste em adicionar 20 mL da solução extratora em 10 cm^3 de solo, manter os frascos tampados sob agitação por 2 h e em seguida filtrar a suspensão e proceder a determinação.

Em relação à análise foliar, que indica a capacidade da cultura extrair minerais do solo e atingir determinada produtividade, os nutrientes essenciais frequentemente monitorados em diagnósticos nutricionais são os macronutrientes N, P, K, Ca, Mg, S, e os micronutrientes B, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn (FARAGO; MEHRA, 1994). De modo geral, os métodos de determinação desses elementos são variados (gravimetria, espectrofotometria, titrimetria, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado), bem estabelecidos na literatura e na sua maioria requer dissolução da amostra via seca por incineração ou via úmida em sistemas abertos ou fechados. Como o propósito do trabalho é a determinação conjunta dos macronutrientes Ca, K e Mg, e dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn serão abordados os métodos analíticos de análise dos referidos nutrientes.

Dentre os métodos oficiais para a determinação de K, a espectrometria de emissão atômica (AOAC, 2006) é a mais comumente empregada (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997; REIS JUNIOR; MONNERAT, 2002; BATAGLIA et al., 1983). A digestão das amostras é usualmente feita em meio nítrico-perclórico em bloco digestor. Devido aos teores normalmente altos deste macronutriente em plantas, as amostras são diluídas antes da determinação. Outras técnicas para determinação de K em folhas são encontradas na literatura, sendo a ICP OES (SAPKOTA et al., 2005), a fluorescência de raios-X (BALL; PERKINS, 1962) e a cromatografia iônica (GOYAL; HAFEZ; RAINS, 1993).

Cálcio e magnésio são normalmente determinados em plantas por LS FAAS que é o método oficial para estes elementos (AOAC, 2006). Assim como acontece com o K, a digestão das amostras para determinar Ca e Mg é feita em meio nítrico-perclórico. A incineração em mufla com posterior dissolução das cinzas em ácido clorídrico também é

muito utilizada. A adição de lantânio é requerida na determinação de Ca e Mg por AAS visando minimizar interferências provocadas por fosfatos e silicatos que formam compostos mais estáveis com os analitos dificultando a atomização dos mesmos. A titrimetria também é utilizada para determinar Ca e Mg em plantas (MALMSTADT; HADJIOANNOU, 1959). Neste caso, os íons interferentes são eliminados inicialmente por troca iônica, precipitação ou extração com solvente para posterior determinação de Ca e Mg por complexação com EDTA utilizando os indicadores negro de eriocromo T (em pH 10) para Ca e Mg e o azul negro de eriocromo R (em pH 12) para Ca (DERDERIAN, 1961). A maior limitação deste método reside na presença de Fe, Mn, Cu, Al e fosfato, cujos teores destes em plantas estão em concentrações suficientes para interferir em ambas as titulações. Além da LS FAAS e da titrimetria, outras técnicas para a determinação de Ca e Mg em plantas são encontrados na literatura, como a ICP OES (SAPKOTA et al., 2005), a fluorescência de raios-X (BALL; PERKINS, 1962) para o Ca e a cromatografia iônica para Ca e Mg (BASTA; TABATABAI, 1985).

Os métodos oficiais de determinação de Cu em plantas são baseados em LS FAAS e espectrofotometria (método do ditiocarbamato) (AOAC, 2006), que são as mais usadas rotineiramente na análise de plantas (MARCZENKO; BALCERZAK, 2000). O método do ditiocarbamato fundamenta-se na reação entre o dietilditiocarbamato de sódio e o cobre, formando um complexo amarelo escuro, o dietilditiocarbamato de Cu. Interferências provenientes de outros metais, que também formam compostos coloridos, podem ser eliminadas pela adição do agente mascarante EDTA, que complexa os demais elementos.

Os métodos oficiais de determinação de Fe em plantas são baseados em LS FAAS, espectrofotometria (método da orto-fenantrolina) e titrimetria (AOAC, 2006). Atualmente, a LS AAS é a mais usada das técnicas para determinar Fe em plantas por ser a mais rápida e adequada para análise de rotina. Entre os procedimentos de preparo de amostras mais

empregados estão a incineração e os métodos de digestão via úmida, nos quais várias misturas de ácidos são empregadas. O método espectrofotométrico da orto-fenantrolina (MARCZENKO; BALCERZAK, 2000) é baseado na reação da orto-fenantrolina com os íons Fe^{2+} em meio fracamente ácido. O Zn é outro micronutriente presente nas amostras de folhas e pode interferir na determinação de Fe (II) pois este pode reagir com a orto-fenantrolina formando um complexo incolor que é mais estável do que o complexo com Fe. A adição de EDTA como agente mascarante elimina essa interferência.

Segundo a AOAC (2006) os dois métodos oficiais de determinação de Mn em plantas são os que empregam as técnicas LS FAAS e a espectrofotometria (método do permanganato). O método espectrofotométrico do permanganato é baseado na oxidação dos íons Mn^{2+} por fortes agentes oxidantes em meio ácido gerando os íons MnO_4^- . O periodato de potássio e o persulfato de amônio são os dois reagentes mais comuns na oxidação de Mn^{2+} . Este método é bem seletivo, mas é um dos menos sensíveis dentre os métodos espectrofotométricos. Quando alta sensibilidade é desejada, o método espectrofotométrico da formaldoxima pode ser usado.

De acordo com a AOAC (2006), Zn pode ser determinado em plantas por LS FAAS e espectrofotometria (método da ditizona). Apesar desta última ser oficial, ela não é muito aplicada para amostras de planta, sendo o método espectrofotométrico do zincon o mais frequentemente utilizado (FERREIRA et al., 1990). Neste método, o zincon (2-carbóxi-2'-hidróxi-5'-sulfoformazilbenzeno) reage com o Zn^{2+} em meio levemente alcalino para formar um complexo azul. Este método sofre muitas interferências de outros metais, e por isto o Zn é separado antes da análise.

O maior desafio enfrentado no campo das análises químicas de solo e planta é adequar o preparo de amostra com a capacidade de detecção das técnicas analíticas disponíveis, de forma que as concentrações dos elementos sejam determinadas com

confiança. Geralmente, são necessários diferentes procedimentos de preparo de amostra e vários métodos ou técnicas para determinar os nutrientes mais importantes. Desta forma, a busca por métodos analíticos multielementares que utilizem o mínimo preparo da amostra, no qual apenas uma porção da amostra é suficiente para a determinação conjunta de vários elementos é cada vez maior. Métodos multielementares de determinação de macro e micronutrientes apresentam vantagens em análise de rotina em larga escala devido a redução do tempo de análise, dos custos analíticos, baixo risco de contaminação ou perda da amostra.

Com o surgimento da HR-CS AAS, possibilitou que a AAS até então utilizada como técnica monoelementar passasse a ser empregada em determinações multielementares. Isso é possível devido a versatilidade das funcionalidades da HR-CS AAS como a alta intensidade e ampla faixa de emissão da lâmpada de fonte contínua. Recentemente esta técnica foi utilizada na determinação multielementar de Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de solo (RAPOSO JUNIOR et al., 2008), e na determinação multielementar de Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn e Zn em folhas de cana-de-açúcar (OLIVEIRA; RAPOSO JUNIOR; GOMES NETO, 2009). Nestes trabalhos, várias ferramentas úteis foram utilizadas, como o uso de linhas atômicas menos sensíveis (secundárias e adjacentes) para determinar altas concentrações de Fe em solo, correção de fundo com os mínimos quadrados para corrigir interferência espectral da molécula de NO sobre a linha principal do Zn em digeridos de planta, a avaliação de comprimentos de onda adjacentes a linha atômica secundária de Mg e o uso de linhas secundárias para determinação de Ca e K em folhas de cana-de-açúcar. Estas duas últimas ferramentas foram avaliadas com o intuito de reduzir sensibilidade e estender os intervalos lineares de calibração destes elementos, evitando assim diluições desnecessárias e possíveis erros associados às medidas.

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de diferentes fertilizantes foliares contendo fósforo, micronutrientes e bioestimulante na nutrição e produtividade da cana-de-açúcar. Para isso as seguintes metas formam o propósito do trabalho:

- a) desenvolver métodos analíticos para determinação dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn em solo e Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas da cana-de-açúcar por espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e de alta resolução, estabelecendo os principais parâmetros de confiabilidade analítica;
- b) avaliar a influência de diferentes fertilizantes foliares na produtividade da cana-de-açúcar pela análise do grau Brix, massa de colmos, teor de sacarose e açúcares totais recuperáveis (ATR).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Instrumentação e acessórios

O espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte contínua e de alta resolução ContrAA 300 (AnalytikJena[®], Alemanha) (Figura 5) equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE[®], Berlim, Alemanha) com fonte de radiação contínua de 190 a 900 nm e amostrador automático AS 52S foi utilizado em todo trabalho. Esse equipamento apresenta um monocromador de rede Echelle duplo e de alta resolução que permite uma largura de banda espectral menor que 2 pm por *pixel* na região do UV próximo, além de um detector de arranjo de carga acoplado (CCD).

As amostras de folhas de cana-de-açúcar foram secas em estufa com circulação forçada de ar TE-394/2 (Tecnal[®], Brasil) e processadas em moinho de facas tipo Willey TE-648 (Tecnal[®], Brasil) com peneira de 20 mesh. A mineralização das amostras de folhas de cana-de-açúcar por via úmida foi feita em forno de microondas Multiwave 3000 (Anton Paar[®], Áustria) com 48 posições equipado com frascos de 25 mL de teflon.

Balança analítica Sartorius BL 210S (Alemanha), micropipetas Eppendorf (100 – 1000 µL) e Boeco (10 - 100 µL) foram outros equipamentos e materiais volumétricos utilizados.



Figura 5 - Foto ilustrativa do espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte contínua e de alta resolução AnalytikJena[®] ContrAA 300.

4.1.2. Reagentes, soluções analíticas e materiais de referência

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (resistividade 18,2 M Ω cm) obtida a partir de um sistema de osmose reversa Millipore Rios 5 combinado com deionizador Millipore *Milli-Q* academic[®] (Bedford, EUA).

Para a decomposição das amostras de folha de cana-de-açúcar e dos materiais de referência certificados foram utilizados ácido nítrico 70% (v/v) (Spectrum Chemical, EUA), peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Merck) e ácido clorídrico 37% (v/v) (Merck). As amostras de solo foram submetidas ao processo de extração utilizando uma solução de ácido dietilenotriaminopentaacético-trietanolamina preparada a partir de: 1,97 g de ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA), 14,9 g de trietanolamina (TEA) e 1,45 g de cloreto de cálcio (CaCl₂) de modo a conter 0,005 mol L⁻¹ de DTPA, 0,1 mol L⁻¹ de TEA e 0,01

mol L⁻¹ CaCl₂. O pH desta solução foi ajustado para $7,30 \pm 0,05$ com uma solução de 4,0 mol L⁻¹ de ácido clorídrico. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Soluções estoque monoelementares de 1000 mg L⁻¹ de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg foram preparadas a partir dos respectivos padrões espectroscópicos (Normex[®], Carlo Erba; Tritisol[®], Merck, Chemis[®], Hexis) por diluição do conteúdo das ampolas em balões volumétricos de 1000 mL com água deionizada em meio de 1,0% (v/v) de ácido nítrico.

Soluções estoque de 5,0% (m/v) La foram preparadas dissolvendo-se aproximadamente 58,6 g La₂O₃ (J. T. Baker[®], México) em 250 mL de ácido clorídrico concentrado e diluindo a 1000 mL com água deionizada.

As soluções estoque foram armazenadas em frascos de polipropileno (Nalgene[®], EUA) de alta densidade e mantidas sob refrigeração.

Soluções analíticas multielementares contendo Cu, Fe, Mn e Zn para análise em solo foram preparadas por diluição apropriada das soluções estoque monoelementares em meio da solução extratora de DTPA-TEA. Soluções analíticas multielementares contendo Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg para análise em folhas foram preparadas a cada rotina diária de trabalho pela diluição apropriada das soluções estoque monoelementares em meio de 1,0% (m/v) de La e 1,0% HNO₃ (v/v).

Dois materiais de referência do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC 277; IAC 280) usados em testes de proficiência de laboratórios foram analisados para avaliar exatidão e precisão do método para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS.

Os materiais de referência certificado SRM 1572 (Citrus Leaves), SRM 1547 (Peach Leaves) e SRM 1515 (Apple Leaves) do “National Institute of Standards and Technology” (Gaithersburg, EUA) foram utilizados para avaliar a exatidão e precisão do

método para determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS.

A mistura gasosa composta por ar comprimido e acetileno AA [99,7% (Air Liquide, SP, Brasil)] foi utilizada para a atomização de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg.

A descontaminação de todos os materiais utilizados no preparo das soluções e amostras foi feita deixando-os imersos em solução 10% (v/v) HNO₃ por 24h, e em seguida enxaguados abundantemente com água deionizada.

4.2. Localização do experimento

Os experimentos de campo (adubação e cultivo da cana-de-açúcar) foram realizados na Fazenda Bela Aliança (Pirassununga, São Paulo) em um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (EMBRAPA, 1999), localizado geograficamente 21°58'33.44" S de latitude e 47°30'08.51" O de longitude. A propriedade disponibilizou infraestrutura física adequada para o plantio, cultivo, manejo da cana-de-açúcar bem como máquinas e implementos agrícolas necessários para o desenvolvimento dos experimentos.

A propriedade está localizada em uma altitude de aproximadamente 688 m, e apresenta uma temperatura média anual em torno de 23 °C e clima subtropical úmido (CWA), segundo Köppen (PEEL; FINLAYSON; McMAHON, 2007).

4.2.1. Delineamento experimental: safra 2007/2008 e 2008/2009

A influência da natureza dos fertilizantes líquidos foliares na produção de cana-de-açúcar foi avaliada no período que compreendeu a safra de 2007/2008. No início da safra (novembro/2007) foram demarcadas três áreas, denominadas de experimento 1 – experimento 2 – experimento 3. A Figura 6 ilustra a demarcação feita para o experimento 1. A diferença entre os três experimentos foi a época de aplicação dos fertilizantes foliares.

Levando em conta a data do corte da safra anterior 2006/2007 (outubro/2007), os fertilizantes foram aplicados no experimento 1 após 30 dias do corte, 90 dias após o corte no experimento 2 e 150 dias após o corte no experimento 3.



Figura 6 - Foto ilustrativa de parte da área dedicada ao experimento 1 com cana-soca (3º ciclo) e com 30 dias.

Cada experimento foi subdividido em 32 parcelas, medindo 10 m de comprimento por 7 m de largura, contendo 6 linhas de plantio paralelas em cada parcela (Figura 7).



Figura 7 - Esquema das linhas de plantio da cultura da cana-de-açúcar em cada parcela.

Na Figura 7, as linhas em verde correspondem as 6 linhas de plantio, sendo que a primeira e as duas últimas denominadas de bordadura. As linhas em verde contidas dentro de retângulo em branco correspondem às três linhas de cana-de-açúcar (área útil de 45 m²) que foram submetidas aos tratamentos propostos (Tabela 1).

Tabela 1 - Tratamentos propostos com fertilizantes foliares para cana-de-açúcar.

Tratamento	Fosfito	Micronutrientes	Bioestimulante
T1	0	0	0
T2	X	0	0
T3	0	X	0
T4	X	X	0
T5	0	0	X
T6	X	0	X
T7	0	X	X
T8	X	X	X

Presente (X) ou ausente (0) na solução mistura dos fertilizantes

Os fertilizantes foliares foram aplicados manualmente com auxílio de uma bomba costal, sendo que as quantidades destes utilizados em cada parcela recomendadas segundo fabricante e solubilizadas em 1000 mL de água, conforme descrito abaixo:

- T1: testemunha (água);
- T2: 30 mL de solução 422,8 g L⁻¹ de fosfito;
- T3: micronutrientes [12 mL de solução 84 g L⁻¹ de Cu (CuSO₄.5H₂O), 2 mL de solução 78 g L⁻¹ Mo ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O), 8 mL de solução 48 g L⁻¹ Fe (FeSO₄.7H₂O) e 16 mL de solução 141 g L⁻¹ nitrato];
- T4: fosfito (T2) + micronutrientes (T3);
- T5: bioestimulante [4 mL solução 69 g L⁻¹ de aminoácidos (carbono orgânico total) e 4 mL de solução 69 g L⁻¹ de extrato de algas marinhas (carbono orgânico total)];

- T6: fosfito (T2) + bioestimulante (T5);
- T7: micronutrientes (T3) + bioestimulante (T5);
- T8: fosfito (T2) + micronutrientes (T3) + bioestimulante (T5).

Com delineamento inteiramente casualizado e com quatro repetições os três experimentos foram definidos conforme Figuras 8, 9 e 10.

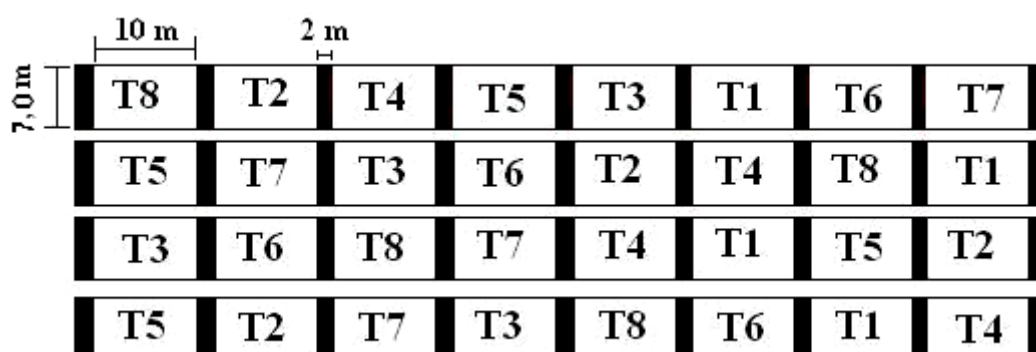


Figura 8 - Esquema do delineamento do experimento 1 (30 dias) utilizado no cultivo e manejo da cana-de-açúcar.

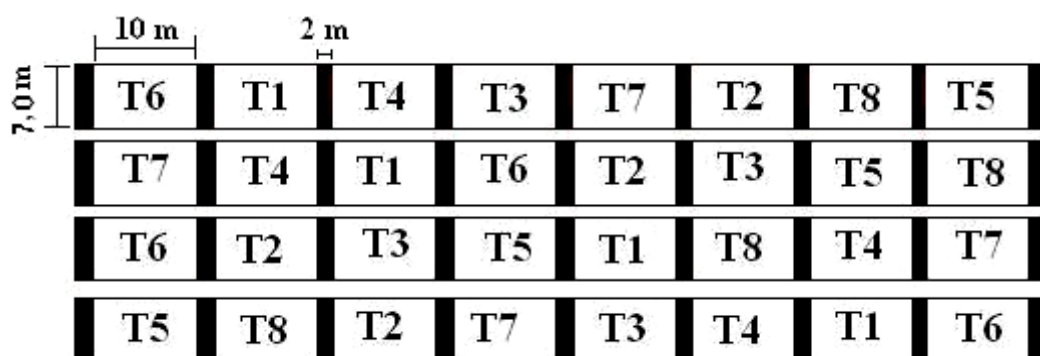


Figura 9 - Esquema do delineamento do experimento 2 (90 dias) utilizado no cultivo e manejo da cana-de-açúcar.

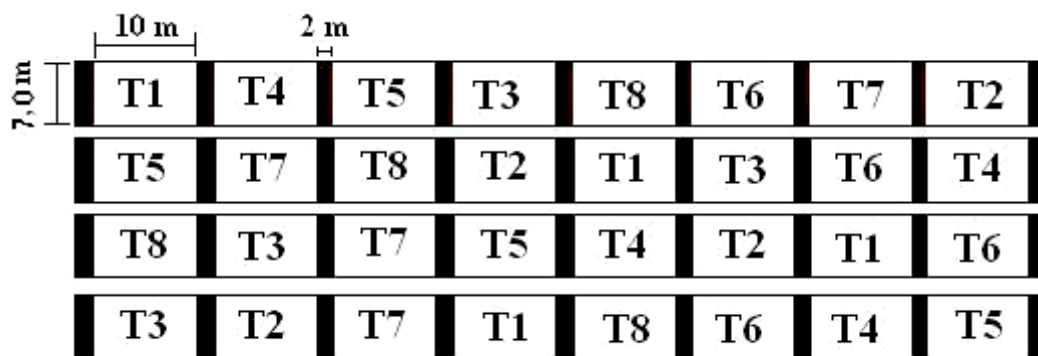


Figura 10 - Esquema do delineamento do experimento 3 (150 dias) utilizado no cultivo e manejo da cana-de-açúcar.

Com relação a safra de 2008/2009, a proposta inicial era repetir os experimentos realizados com a safra de 2007/2008. Porém, diante dos resultados obtidos na safra de 2007/2008, optou-se por avaliar a influência da variação da concentração do fertilizante que apresentou o maior ganho em produtividade dentre os três experimentos.

Desta maneira, foi delimitado um experimento, denominado experimento 4, com 16 parcelas medindo 10 m de comprimento por 7 m de largura, contendo 6 linhas de plantio paralelas em cada parcela (conforme Figura 7). As duas primeiras e a última linhas em verde foram denominadas de bordadura, e as três linhas em verde contidas dentro do retângulo em branco correspondem às três linhas de cana-de-açúcar que foram submetidas aos tratamentos solubilizadas em 1000 mL de água conforme a seguir:

- T0: testemunha (água);
- T1: 2,0 mL de solução 69 g L⁻¹ de aminoácidos e extrato de algas em quantidades, o equivalente a 0,45 L por hectare;
- T2: 4,0 mL de solução 69 g L⁻¹ de aminoácidos e extrato de algas em quantidades, o equivalente a 0,90 L por hectare;
- T3: 6,0 mL de solução 69 g L⁻¹ de aminoácidos e extrato de algas em quantidades, o equivalente a 1,35 L por hectare.

Novamente, foi utilizado um delineamento inteiramente casualizado e com quatro repetições, Figura 11.

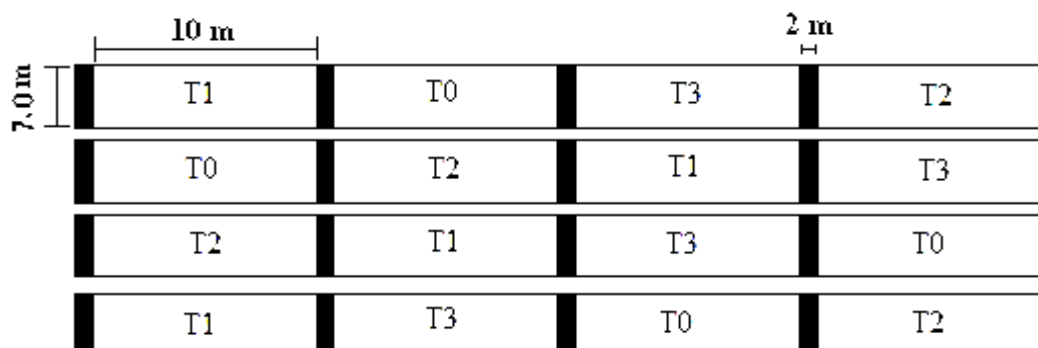


Figura 11 - Esquema do delineamento do experimento 4 (90 dias) com bioestimulante utilizado no cultivo e manejo da cana-de-açúcar.

4.3. Amostragem e preparo das amostras

A determinação de Cu, Fe, Mn e Zn foi feita em amostras superficiais (0 – 20 cm) do solo coletadas aleatoriamente (ziguezague) em cada experimento, ao início de cada safra, utilizando um trado de rosca. Foram retiradas 10 amostras simples de solo para preparar a amostra composta de solo em cada um dos experimentos. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos identificados e conduzidas ao laboratório, onde permaneceram por 48 h sob ventilação para completa secagem. Após a etapa de secagem, as amostras foram passadas em peneira de 20 mesh para redução granulométrica. As amostras foram então encaminhadas para o Laboratório de Análise de Solos do Instituto de Química, UNESP - Araraquara, para a determinação das propriedades químicas (Tabela 2).

Tabela 2 - Resultados da análise dos solos destinados aos experimentos 1, 2, 3 (safra 2007/2008) e 4 (safra 2008/2009).

Safra 2007/2008											
Experimento	MO	P	pH	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	V
	g dm ⁻³	mg dm ⁻³						mmol _c dm ⁻³			%
1	26	8	5,3	2,4	31	10	0,0	24	43	67	64
2	24	7	4,9	1,5	21	6	1,0	25	29	54	54
3	22	5	4,3	1,0	17	5	0,0	27	23	50	46
Safra 2008/2009											
4	25	5	5,8	2,5	43	9	0,0	22	55	77	71

MO: matéria orgânica; H+Al: acidez total; SB: soma de bases; CTC: capacidade de troca catiônica; V: saturação por bases

O método de extração dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn foi o do DTPA-TEA a pH 7,30 e o procedimento baseou-se no proposto por Lindsay e Norvell, pelo qual um volume de 20 cm³ de solo seco, amostrado com uma colher de PVC específica para o procedimento, foi colocado em um erlenmeyer de 125 mL com tampa. A esta amostra foi adicionado uma alíquota de 40 mL da solução extratora de DTPA-TEA, deixando-a sob agitação por 2 h. A suspensão resultante foi então filtrada em papel de filtro quantitativo para um balão de 100 mL e seu volume completado com a solução DTPA-TEA (LINDSAY; NORVELL, 1978). O procedimento foi feito em triplicata para cada amostra de solo coletado nos experimentos 1, 2, 3 e 4.

Amostras de folhas de cana-de-açúcar foram coletadas, em diferentes etapas de crescimento da planta, segundo procedimento recomendado para diagnose foliar de cana-de-açúcar (ELWALI; GASCHO, 1984). De forma aleatória, um total de 20 folhas “+3” (a primeira folha com colarinho totalmente visível) das três fileiras que foram submetidas aos tratamentos foram retiradas de cada parcela. Durante a coleta, apenas os 20 cm centrais das folhas foram aproveitados, as demais partes foram descartadas (Figura 12). Em seguida a

nervura (parte central da folha) foi retirada e descartada. As amostras foram identificadas, armazenadas em sacos de papel e conduzidas ao laboratório. Todo o material vegetal foi lavado abundantemente com água corrente e em seguida com água deionizada. Em seguida as amostras foram secas a temperatura ambiente por 24 h, e em seguida a 70 °C por 72 h em estufa com circulação forçada e então processadas em moinho de facas e armazenadas em sacos plásticos aguardando a etapa de digestão ácida assistida por radiação microondas em forno com cavidade.

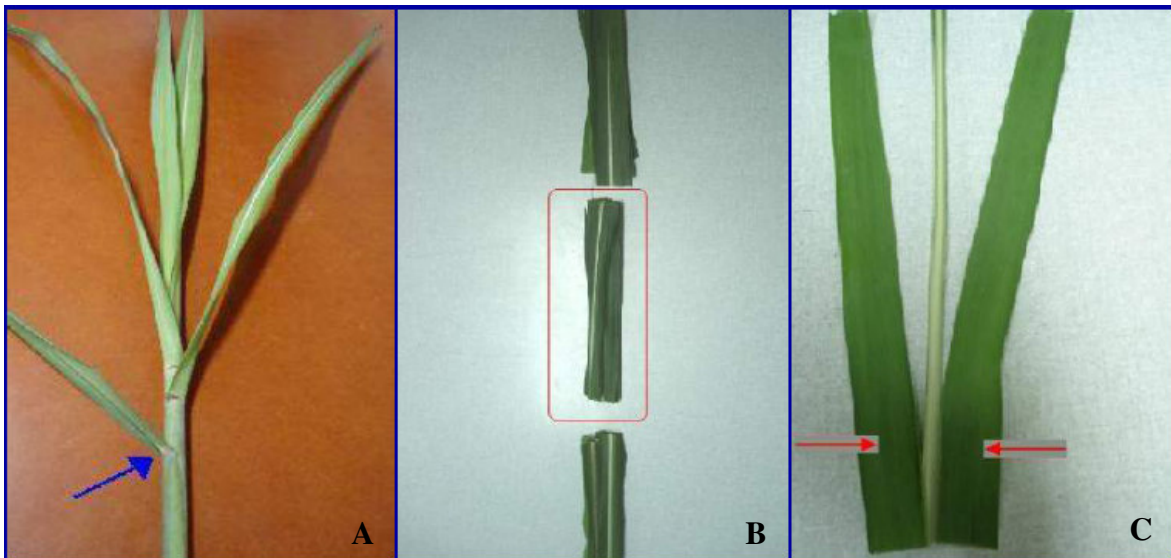


Figura 12 - Fotos ilustrativas do procedimento de coleta de folhas de cana-de-açúcar. As Figuras A, B e C correspondem à folha coletada, os 20 cm centrais aproveitados e a retirada da nervura central, respectivamente.
FONTE: VITTI; MAZZA, 2002.

As decomposições das amostras de folhas de cana-de-açúcar e dos materiais de referência certificados foram feitas pesando massas de aproximadamente 0,2500 g do material vegetal nos frascos do microondas. Em seguida, alíquotas de 3,5 mL de HNO₃ concentrado e 2,0 mL de H₂O₂ foram adicionadas às amostras deixando-as em repouso por 1 h para pré-digestão. Em seguida adicionou-se 0,5 mL de HCl concentrado, os frascos foram fechados, dispostos dentro das “jaquetas” de teflon, acomodados no rotor do forno

de microondas e então submetidos ao programa de aquecimento otimizado para decomposição dos tecidos vegetais (Tabela 3). O tempo total gasto para completa decomposição do material vegetal foi de 50 min.

Tabela 3 - Programa de aquecimento do forno de microondas empregado para a mineralização das amostras de folhas de cana-de-açúcar e de materiais de referência certificados.

Etapa	Potência Inicial (W)	Potência Final (W)	Temperatura (°C)	Tempo permanência (min)
1	0	600	90	5
2	600	1400	135	5
3	1400	0	-	15

As amostras mineralizadas (Figura 13) foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL, onde um volume de 5 mL de solução 5% de La foi adicionado, e o volume completado com água deionizada. Todas as amostras digeridas foram armazenadas em frascos de polipropileno de alta densidade e mantidas sob refrigeração até a análise.

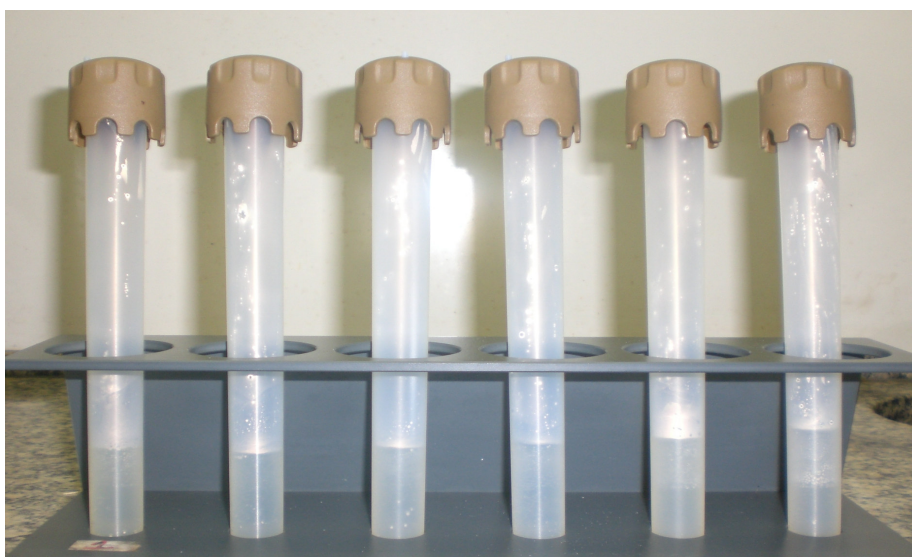


Figura 13 - Foto ilustrativa de digeridos de amostras de folhas de cana-de-açúcar em forno de microondas com cavidade.

As amostras de cana-de-açúcar cultivar SP 81-3250 foram coletadas em setembro de 2008 (safra 2007/2008) e de 2009 (safra 2008/2009). A coleta consistiu em retirar toda a cana correspondente em 10 m lineares (a escolhida foi a linha central daquelas que foram submetidas aos tratamentos), Figura 14. Após a remoção das folhas, toda a cana era pesada (determinação de massa de colmos) e em seguida apenas 10 colmos foram selecionados aleatoriamente, unidos em feixes, identificados e levados ao laboratório da Usina Ferrari para a determinação de grau Brix, ATR e teor de sacarose.



Figura 14 - Foto ilustrativa do corte (a esquerda) feita pelo Sr. José, e carregamento (a direita) feita pelo Anderson da cana-de-açúcar do experimento 1 (safra 2007/2008).

A Tabela 4 a seguir descreve cada etapa realizada nos experimentos durante as safras de 2007/2008 e de 2008/2009.

Tabela 4 - Cronograma de execução dos experimentos correspondentes as safras 2007/2008 e 2008/2009.

SAFRA 2007/2008				SAFRA 2008/2009	
Mês/ano	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Mês/ano	Experimento 4
10/07	Corte	Corte	Corte	11/08	Corte
11/07	CS/T1-T8	CS	CS	12/08	CS
1/08	CF	T1-T8	-	02/09	CF/T0-T3
3/08	CF	CF	T1-T8	04/09	CF
5/08	CF	CF	CF	06/09	CF
7/08	CF	CF	CF	08/09	CF
9/08	CC	CC	CC	10/09	CC
11/08	Corte	Corte	Corte	11/09	Corte

CF: coleta de folha ; CS: coleta de solo; CC: coleta de cana-de-açúcar

4.4. Métodos

4.4.1. Determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS

Para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo, foram inicialmente otimizados os parâmetros instrumentais de altura de observação (queimador) e a razão da vazão dos gases (ar e acetileno) nos comprimentos de ondas principais de Cu (324,754 nm), Fe (248,327 nm), Mn (279,482 nm) e Zn (213,857 nm), além do secundário de Fe (252,744 nm). Foram avaliadas alturas de observação entre 5 a 8 mm e vazões de acetileno entre 40 – 80 L h⁻¹ (Cu), 50 – 80 L h⁻¹ (Fe), 50 – 100 L h⁻¹ (Mn) e 50 – 80 L h⁻¹ (Zn). A vazão de ar era sempre mantida fixa em 514 L h⁻¹. A taxa de aspiração foi fixada em 5,0 mL min⁻¹. O resultado obtido para a otimização das proporções entre os gases e a altura de observação para cada elemento estão compiladas na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS.

Elemento – linha atômica (nm)	Altura de observação (mm)	Acetileno (L h⁻¹)	ar (L h⁻¹)	Combustível/Oxidante
Cu – 324,754	6	50	514	0,097
Fe – 252,744	7	65	514	0,126
Fe – 248,327	7	65	514	0,126
Mn – 279,482	6	80	514	0,156
Zn – 213,857	6	60	514	0,117

Diferentes absorvâncias integradas nos comprimentos de onda principal dos elementos Cu, Mn e Zn desde 1 pixel (CP) até 7 pixels (CP ± 3) foram avaliadas. Este procedimento permitiu aumentar a sensibilidade através do aumento da área de integração do sinal de absorção atômica, onde CP significa pixel central associado à medida de absorvância da linha atômica utilizada. O mesmo procedimento não foi realizado para o Fe porque o teor desse micronutriente em solos brasileiros é geralmente elevado, e o emprego do comprimento de onda mais sensível ou o aumento da absorvância integrada no comprimento de onda não seriam opções viáveis. Porém os parâmetros instrumentais de altura de observação e composição dos gases foram otimizados para o comprimento de onda principal do Fe com a finalidade destes serem adotados na avaliação dos possíveis comprimentos de onda adjacentes ao principal do Fe que poderiam ser utilizados para a determinação deste nutriente em solo. Portanto, a utilização dos comprimentos de onda secundário (252,744 nm) e adjacentes (248,332 nm; 248,329 nm; 248,325 nm; 248,325 nm; 248,323 nm e 248,321 nm) ao comprimento de onda principal (248,327 nm) do Fe foram avaliados afim de reduzir a sensibilidade e estender o intervalo linear de calibração.

Os teores de Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por meio de curvas de calibração preparadas por diluição apropriada de soluções estoque individuais de 1000 mg L⁻¹ em

meio de DTPA-TEA nos seguintes intervalos de concentração: Cu (0,0 – 1,0 mg L⁻¹), Fe (0,0 – 20,0 mg L⁻¹), Mn (0,0 – 2,0 mg L⁻¹) e Zn (0,0 – 1,0 mg L⁻¹), sob as condições instrumentais otimizadas.

Além dos materiais de referência utilizados para exatidão do método, a eficiência do preparo foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação de analito em dois níveis de concentração. A repetibilidade do método também foi avaliada por meio do cálculo do desvio padrão relativo efetuado para o valor de concentração encontrado nas amostras para os micronutrientes.

4.4.2. Determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS

Devido aos elevados teores de Ca, K e Mg nas folhas de cana-de-açúcar, tipicamente de 100 a 1000 vezes maiores do que aqueles encontrados para Cu, Fe, Mn, Zn (RAIJ et al., 1996), a determinação multielementar de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg requer o emprego de linhas analíticas com diferentes sensibilidades, alternativa esta possível em HR-CS AAS. Em virtude disso, as medidas de absorvância foram feitas utilizando as linhas analíticas principais para Cu (324,754 nm), Fe (248,327 nm), Mn (279,482 nm) e Zn (213,857 nm), e secundárias para Ca (239,588 nm), K (404,414 nm) e Mg (202,588 nm). Para tal procedimento foi necessário realizar a otimização das condições de altura de observação e composição de chama apenas para os macronutrientes, uma vez que as condições ideais para os micros já foram estabelecidas e mencionadas na Tabela 5. Os resultados da otimização dos parâmetros instrumentais para os macronutrientes estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS.

Elemento – linha atômica (nm)	Altura de observação (mm)	Acetileno (L h⁻¹)	ar (L h⁻¹)	Combustível/Oxidante
Ca – 239,588	7	70	514	0,136
K – 404,414	6	60	514	0,117
Mg – 202,588	7	70	514	0,136

As soluções analíticas multielementares contendo Cu (0,0 – 1,0 mg L⁻¹); Fe (0,0 – 4,0 mg L⁻¹); Mn (0,0 – 2,0 mg L⁻¹), Zn (0,0 – 1,0 mg L⁻¹), Ca (0,0 – 100,0 mg L⁻¹), K (0,0 – 250,0 mg L⁻¹) e Mg (0,0 – 40,0 mg L⁻¹) foram preparadas em 1,0% (v/v) HNO₃ e 1,0% (m/v) La.

Todos os brancos, soluções analíticas e amostras foram aspiradas pelo amostrador automático. Esse acessório, além de trabalhar como amostrador, também pode funcionar como diluidor e fazer as diluições necessárias das amostras em função do limite superior de resposta linear para cada elemento. Todas as medidas foram feitas com 4 repetições.

Além dos materiais de referência certificados utilizados para verificar a exatidão do método, testes de adição e recuperação de analito em dois níveis de concentração também foram realizados. Alíquotas das soluções padrão foram adicionadas às amostras e estas submetidas ao processo de digestão. As concentrações dos analitos na solução final correspondiam a 0,25 e 0,50 mg L⁻¹ de Cu e Zn; 0,50 e 2,00 mg L⁻¹ de Fe e Mn; 10 e 20 mg L⁻¹ de Ca; 20 e 40 mg L⁻¹ de K e 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ de Mg. A repetibilidade do método também foi avaliada por meio do cálculo do desvio padrão relativo.

4.4.3. Determinação do grau Brix, massa de colmos, ATR e teor de sacarose

Os resultados do grau Brix, massa de colmos, ATR e teor de sacarose costumam informar se a cana-de-açúcar produzida é de boa qualidade. Para determinar estas variáveis, amostras de cana-de-açúcar de cada parcela (feixes com 10 unidades de cana-de-açúcar) foram coletadas e encaminhadas para o laboratório da Usina Ferrari (Porto Ferreira, São Paulo). Na usina, cada feixe de cana era moído, e do total, aproximadamente 500 g era levado ao laboratório de análises. Com o auxílio de uma prensa hidráulica operante a uma pressão constante de 24,5 MPa (250 kgf cm⁻²) por 60 s extrai-se o caldo. A parte fibrosa resultante da prensagem é pesada para fornecer o peso do bolo úmido (PBU). Com o caldo extraído pela prensa a rotina de análise é seguida, onde por meio de um refratômetro e um sacarímetro obtêm-se os resultados para grau Brix (B, % em massa dos sólidos totais dissolvidos na solução) e a pol do caldo (S, % em massa de sacarose aparente do caldo previamente clarificado), respectivamente. Estes dois parâmetros juntamente com o PBU servem como base de cálculo para o restante das variáveis: pureza do caldo (Q – Eq. 1), açúcares redutores do caldo (AR – Eq. 2), fibra da cana-de-açúcar (F – Eq. 3), pol da cana-de-açúcar (PC – Eq. 4), açúcares redutores da cana (ARC – Eq. 5) e açúcares totais recuperáveis (ATR – Eq. 6).

$$Q = 100 \times S \div B \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{AR (\% caldo)} = 3,641 - 0,0343 \times Q \quad (\text{Eq. 2})$$

$$F = 0,08 \times \text{PBU} + 0,876 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{PC} = S \times (1 - 0,01 \times F) \times C \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{ARC} = \text{AR} \times (1 - 0,01 \times F) \times C \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{ATR} = 9,5263 \times \text{PC} + 9,05 \times \text{ARC} \quad (\text{Eq. 6})$$

4.5. Forma de análise dos resultados

Os métodos empregados para a determinação multielementar de Cu, Fe, Mn e Zn em solos e Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em digeridos de folhas de cana-de-açúcar foram avaliados por meio do cálculo dos principais parâmetros de confiabilidade analítica: sensibilidade, intervalo linear de trabalho, precisão, exatidão, concentração característica (C_0) e limites de detecção de acordo com as normas da IUPAC (CURRIE, 1999), empregando programas como Microsoft Excel[®] e Microcal OriginPro[®] como ferramenta de cálculo. A validação dos dois métodos de determinação, empregando materiais de referência certificados, foi avaliada pelo teste estatístico de Student (teste t).

A comparação entre os teores de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg nas folhas de cana (coleta realizada em agosto/2008) da testemunha e dos diferentes tratamentos foi efetuada usando o Teste de Duncan ($P < 0,05$ e $P < 0,01$), que também foi aplicado nos resultados obtidos para as variáveis de produtividade. O Teste de Dunnett também foi aplicado nos resultados obtidos para as variáveis de produtividade das testemunhas do experimento 1, 2 e 3 (safra 2007/2008). Estes testes serviram para avaliar os efeitos da adubação foliar, da absorção de nutrientes pela planta e a produtividade da cultura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS

A concentração de Fe em solo brasileiro é, normalmente, de 10 – 100 vezes superior a concentração dos micronutrientes Cu, Mn e Zn, e a determinação multielementar destes quatro elementos em espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas é dificultada se o comprimento de onda mais sensível do Fe em 248,327 nm for utilizado. O intervalo linear de calibração do Fe é estreito em LS FAAS e não atende a concentração deste nutriente no solo, e também o número de linhas analíticas menos sensíveis é restrito devido a fraca intensidade de emissão das lâmpadas empregadas nesses equipamentos. Neste caso, a diluição da amostra é o mais indicado. Portanto para realizar a determinação multielementar sequencial de Cu, Fe, Mn e Zn nos extratos de solo a espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e de alta resolução torna-se uma alternativa viável, pois possibilita o emprego de linhas atômicas menos sensíveis (secundárias) que diminui a sensibilidade das medidas e com isso permite estender o intervalo linear de calibração. Em HR-CS FAAS o intervalo dinâmico linear do Fe em 324,327 nm é de 0,2 – 5,0 mg L⁻¹, intervalo que não atende a faixa de concentrações deste elemento no solo. Portanto, com o propósito da determinação multielementar conjunta de Cu, Fe, Mn e Zn em extratos de solo, foram avaliadas possíveis linhas atômicas de Fe que pudessem ser empregadas para a determinação do elemento utilizando uma das potencialidades da HR-CS FAAS, que permite medir a absorbância em comprimentos de onda adjacentes (side pixel registration) ao comprimento de onda do elemento. O comprimento de onda principal do Fe em 248,327 nm foi utilizado para o propósito analítico.

Para isso, a influência das medidas de absorvância de Fe nos comprimentos de onda adjacentes ao principal foi avaliada, utilizando as condições otimizadas de altura de observação e composição de chama para o comprimento de onda principal (248,327 nm). A escolha dos comprimentos de onda adjacentes foi fundamentada no perfil do pico atômico da linha principal do Fe, no qual cada comprimento de onda selecionado se localizava no perfil atômico da linha e equidistante (à esquerda ou à direita) do comprimento de onda principal. Nas Figuras 15 e 16 estão apresentados os espectros de absorção atômica para Fe na linha principal e de alguns comprimentos de onda adjacente a linha principal, respectivamente.

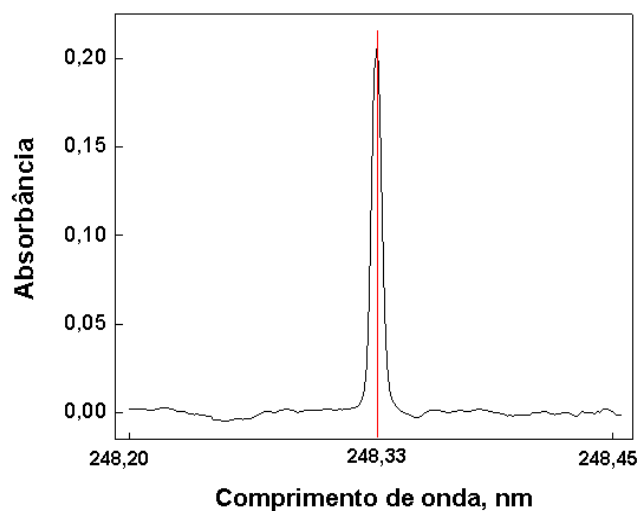


Figura 15 - Espectro de absorção atômica referente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Fe no comprimento de onda principal a 248,327 nm medido no pixel central.

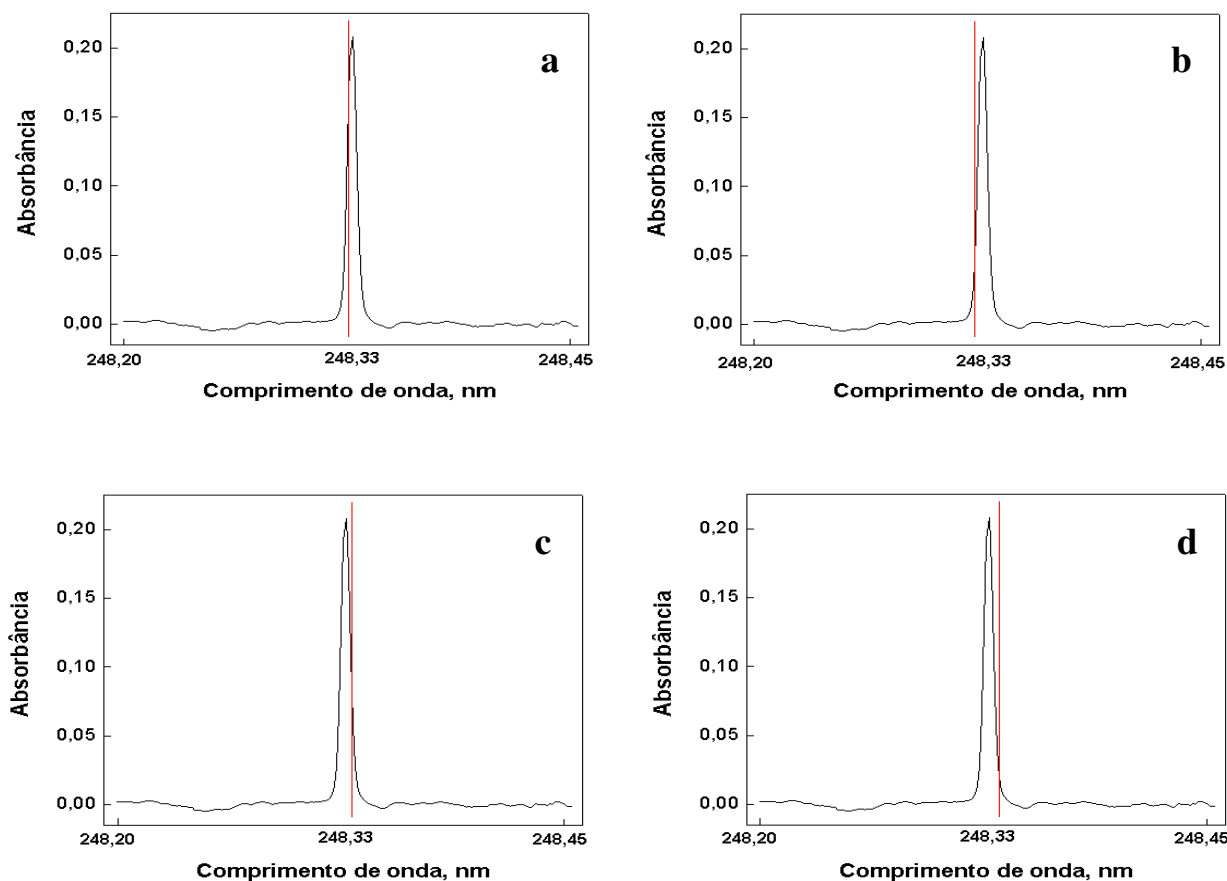


Figura 16 - Espectros de absorção atômica referente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Fe nos comprimentos de onda adjacentes ao principal (248,327 nm): (a) 248,325 nm; (b) 248,323 nm; (c) 248,329 nm e (d) 248,332 nm.

Os comprimentos de onda adjacentes 248,332 nm; 248,329 nm; 248,325 nm; 248,323 nm e 248,321 nm foram selecionados e avaliados sistematicamente através de curvas de calibração no intervalo $1,0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$ com absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (Figura 17). Os principais parâmetros de confiabilidade analítica como intervalo linear de calibração, sensibilidade (b), coeficiente de correlação (R), concentração característica (C_0), limites de detecção (LOD) e valores de RSD foram estabelecidas (Tabela 7).

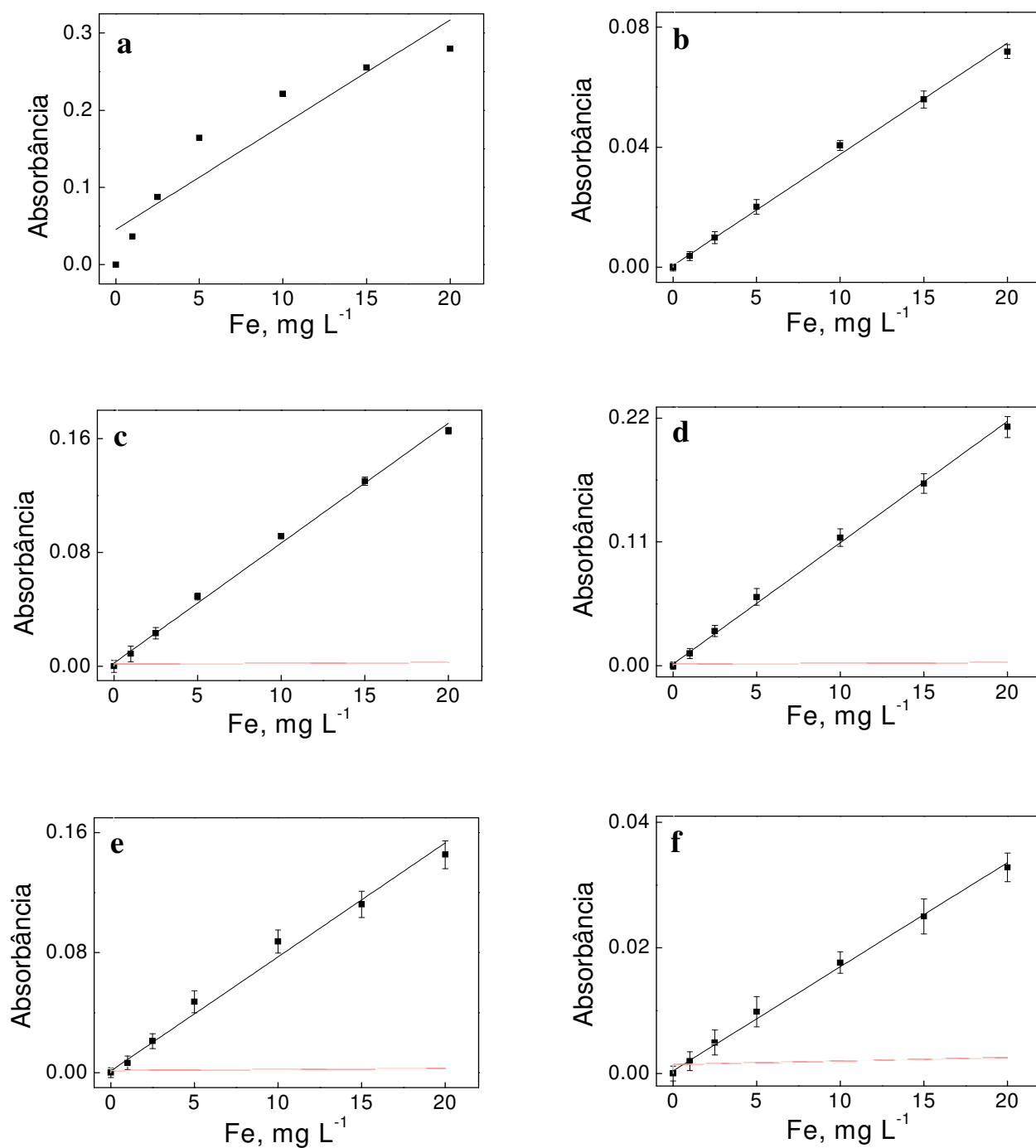


Figura 17 - Curvas de resposta para Fe nos comprimentos de onda (a) 248,327 nm, (b) 248,321 nm, (c) 248,323 nm, (d) 248,325 nm, (e) 248,329 nm e (f) 248,332 nm a partir de soluções de 1,0 – 20 mg L⁻¹. Absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel.

Tabela 7 - Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Fe em solo por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principal e adjacentes com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (CP).

Linha atômica (nm)	Intervalo linear (mg L ⁻¹)	Sensibilidade (A.L mg ⁻¹)	R	C ₀ (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	RSD (%)
248,327	0,2 – 5,0	0,03274	0,9990	0,13	0,02	3,4
248,327	1,0 – 20	0,01358	0,8634	0,32	0,05	8,4
248,321	1,0 – 20	0,00364	0,9982	1,21	0,44	6,5
248,323	1,0 – 20	0,00836	0,9983	0,53	0,22	5,7
248,325	1,0 – 20	0,01028	0,9983	0,43	0,15	5,5
248,329	1,0 – 20	0,00732	0,9943	0,60	0,04	7,1
248,332	1,0 – 20	0,00163	0,9987	2,72	0,13	22

R = coeficiente de correlação linear

C₀ = concentração característica (0,0044/inclinação da curva analítica);

LOD = limite de detecção (3 x SD_{branco}/inclinação da curva analítica)

É possível observar na Tabela 7 que a maior sensibilidade ($b = 0,03274 \text{ L mg}^{-1}$; $C_0 = 0,13 \text{ mg L}^{-1}$) e menor LOD ($0,02 \text{ mg L}^{-1}$) para Fe estão associados a linha principal (248,327 nm). No entanto o intervalo linear ótimo à determinação de Fe em solo nesta linha é de até $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. Se este intervalo for estendido até 20 mg L^{-1} (intervalo considerado suficiente para determinar Fe nas amostras coletadas) a linearidade é prejudicada (Figura 17a), com coeficiente de correlação de 0,8643. Os valores de C_0 , LOD e RSD também ficaram comprometidos quando o intervalo é aplicado para a linha atômica principal do Fe. Com relação aos comprimentos de onda adjacentes todos os avaliados permitiram estender o intervalo dinâmico linear do Fe até 20 mg L^{-1} .

Para os comprimentos de onda adjacentes situados “a direita” da linha principal (248,329 nm e 248,332 nm) o intervalo de calibração aplicado diminuiu a sensibilidade e aumentou os valores de RSD das medidas. O coeficiente de correlação ou o RSD nestes casos foram insatisfatórios: 0,9943 e 7,1% (248,329 nm) e 0,9987 e 22% (248,332 nm), respectivamente. Para os comprimentos de onda situados “a esquerda” (248,325 nm; 248,323

nm e 248,321 nm) da linha principal, a linearidade e precisão também foram prejudicados, porém em menor grau. Os coeficientes de correlação das curvas foram $> 0,9983$ com $RSD \leq 6,5\%$. Contudo, a linha em 248,321 nm foi descartada devido ao maior limite de detecção dentre as demais. Assim, as medidas nos comprimentos de onda adjacentes em 248,325 nm e 248,323 nm podem ser realizadas porque apresentaram boa precisão ($RSD \approx 6\%$). No entanto, as medidas feitas no comprimento de onda 248,325 nm forneceram maior sensibilidade e menor limite de detecção e foi selecionado para a determinação de Fe nos extratos de solo.

A linha secundária de Fe em 252,744 nm também foi avaliada a fim de proporcionar uma alternativa para determinação de altos teores de Fe em solo, bem como verificar a eficiência das medidas no comprimento de onda adjacente ao principal. O mesmo intervalo linear ($1,0 - 20 \text{ mg L}^{-1}$) foi avaliado e os parâmetros de confiabilidade analítica são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Fe em solo por HR-CS FAAS empregando a linha atômica secundária (252,744 nm) e o comprimento de onda adjacente (248,325 nm) com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (CP).

Linha atômica (nm)	Intervalo linear, (mg L^{-1})	Sensibilidade (A.L mg^{-1})	R	C_0 (mg L^{-1})	LOD (mg L^{-1})	RSD (%)
252,744	1,0 – 20	0,00328	0,9987	1,34	0,06	5,1
248,325	1,0 – 20	0,01028	0,9983	0,43	0,15	5,5

O comprimento de onda secundário também permitiu estender o intervalo linear de calibração até 20 mg L^{-1} . Semelhantes coeficientes de correlação (0,9987 e 0,9983) e RSD (5,1% e 5,5%) foram obtidos para as duas linhas. O limite de detecção ($0,06 \text{ mg L}^{-1}$) para a linha atômica secundária foi menor, contudo a melhor sensibilidade ($0,01028 \text{ L mg}^{-1}$) foi obtida para o comprimento de onda adjacente. Com isso, além da linha adjacente em 248,325 nm, a linha atômica secundária 252,744 nm pode ser usada para determinação de Fe em

extratos de solo com boa precisão e adequados limites de detecção. A vantagem em empregar uma dessas linhas atômicas na determinação de Fe em extratos de solo faz com que erros associados por elevadas diluições sejam evitados.

Após a otimização do método para determinação de Fe sem a necessidade de diluição, foi então desenvolvido um método para a determinação dos micronutrientes Cu, Mn e Zn por HR-CS FAAS. A técnica que antes permitiu reduzir a sensibilidade utilizando comprimentos de onda menos sensível, agora será empregada para aumentar a sensibilidade. Essa condição pode ser alcançada empregando o método da absorbância integrada no comprimento de onda ou pelo somatório (Σ^{λ}) das absorbâncias de 2 ou mais linhas atômicas (BORGES et al., 2005), uma vez que a concentração de Cu, Mn e Zn em solos é baixa. Dependendo do perfil do pico (sinal de absorção atômica), a sensibilidade pode ser melhorada através do aumento do número de pixels utilizados para a detecção, e estes podem variar desde 1 pixel até 19 pixels. Quando o número de pixels aumenta, ou seja, quando a área integrada do pico aumenta, a sensibilidade pode ser melhorada (WELZ et al., 2005). No entanto deve-se também observar o comportamento da linha base, uma vez que linhas de base muito ruidosas e perfis estreitos dos sinais de absorção atômica levam a aumentos insignificantes da absorbância e elevados valores de desvio padrão relativo. Nestes casos o aumento da área de integração leva a integração conjunta do ruído. A Figura 18 exemplifica o procedimento aplicado para a determinação de Mn.

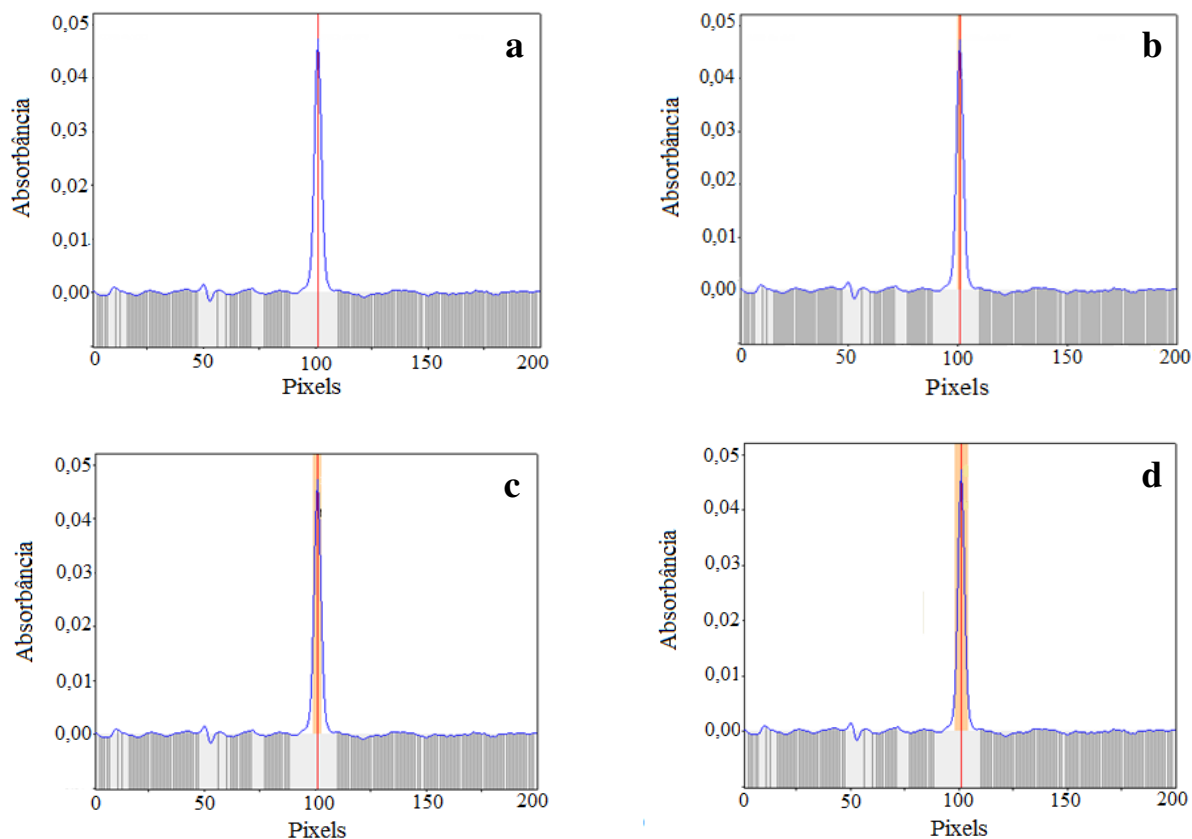


Figura 18 - Espectros de absorção atômica gerado para $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Mn em $279,482 \text{ nm}$ e absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (a), 3 pixels (b), 5 pixels (c) e 7 pixels (d).

Neste sentido, a influência da absorbância integrada no comprimento de onda foi avaliada visando a melhoria da sensibilidade na determinação de Cu, Mn e Zn por meio da variação do número de pixels (1, 3, 5 e 7) para as seguintes linhas atômicas principais: $324,754 \text{ nm}$ (Cu); $279,482 \text{ nm}$ (Mn) e $213,875 \text{ nm}$ (Zn). Foram avaliadas apenas os comprimentos de onda principal dos elementos porque o objetivo era obter a máxima sensibilidade nas medidas. As curvas de resposta obtidas para os elementos estudados são apresentados na Figura 19.

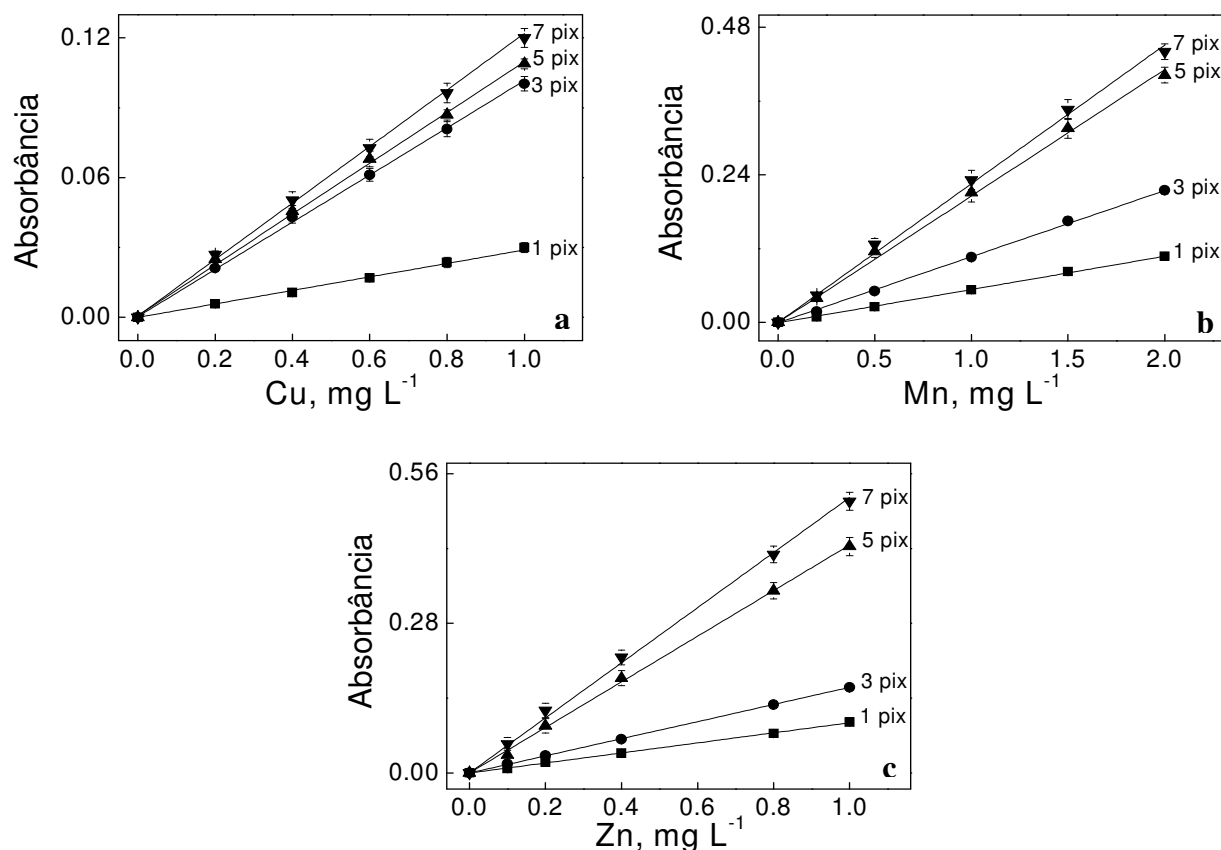


Figura 19 - Curvas de resposta para Cu (a), Mn (b) e Zn (c) obtidas no comprimento de onda principais e absorvância integrada nos comprimentos de onda equivalente a 1, 3, 5 e 7 pixels.

O intervalo de concentração acima apresentado para as curvas de calibração de Mn e Zn correspondem ao intervalo linear para a linha atômica principal. Para soluções com concentrações acima $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn, a curva analítica não obedecia mais a lei de Beer. Apenas para o Cu e Mn o intervalo linear para esse comprimento de onda pode ser estendido até $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, porém o estudado já era o suficiente para a determinação do elementos nas amostras. A Figura 19 ilustra o aumento da sensibilidade com a variação na integração das áreas, sendo $1 \text{ pixel} < 3 \text{ pixels} < 5 \text{ pixels} < 7 \text{ pixels}$.

A avaliação sistemática dessas linhas foi realizada por meio dos seguintes parâmetros de confiabilidade analítica: sensibilidade (b), coeficiente de correlação (R), concentração característica (C_0), limites de detecção (LOD) e valores de RSD, Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Cu, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principais com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1, 3, 5 e 7 pixels.

1 pixel (CP)						
Elemento	Linha atômica (nm)	Sensibilidade (A.L mg ⁻¹)	R	LOD (µg L ⁻¹)	C ₀ (µg L ⁻¹)	RSD (%)
Cu	324,754	0,0290	0,9994	11	152	1,6
Mn	279,482	0,0541	0,9981	5,1	81,3	1,2
Zn	213,875	0,0945	0,9983	6,6	46,6	2,5
3 pixels (CP ± 1)						
Elemento	Linha atômica (nm)	Sensibilidade (A.L mg ⁻¹)	R	LOD (µg L ⁻¹)	C ₀ (µg L ⁻¹)	RSD (%)
Cu	324,754	0,1018	0,9992	5,4	43,2	2,3
Mn	279,482	0,1074	0,9983	3,0	41,0	1,9
Zn	213,875	0,1601	0,9998	4,5	27,5	3,4
5 pixels (CP ± 2)						
Elemento	Linha atômica (nm)	Sensibilidade (A.L mg ⁻¹)	R	LOD (µg L ⁻¹)	C ₀ (µg L ⁻¹)	RSD (%)
Cu	324,754	0,1095	0,9986	4,2	40,2	3,1
Mn	279,482	0,2055	0,9981	2,7	21,4	2,7
Zn	213,875	0,4268	0,9992	3,9	10,3	4,0
7 pixels (CP ± 3)						
Elemento	Linha atômica (nm)	Sensibilidade (A.L mg ⁻¹)	R	LOD (µg L ⁻¹)	C ₀ (µg L ⁻¹)	RSD (%)
Cu	324,754	0,1205	0,9982	3,6	36,5	3,7
Mn	279,482	0,2254	0,9980	2,4	19,5	3,4
Zn	213,875	0,5157	0,9988	3,3	8,53	5,2

Em todas as situações acima descritas, bons coeficientes de correlação foram obtidos. Com o aumento do volume de integração de 1 para 7 pixels pode-se observar que houve também um aumento na sensibilidade. Isto é possível porque uma área de integração maior do perfil atômico do pico é utilizada para medida de absorvância, como demonstrado na Figura 19. Os piores limites de detecção foram obtidos para as áreas integradas equivalente a 1 pixel devido a baixa sensibilidade, o que também resultou nos mais altos valores de concentração

característica (C_0). Quando o número de pixels foi aumentado de 1 para 7, os limites de detecção reduziram de 10,8 para 3,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu; 5,1 para 2,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ Mn e 6,6 para 3,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ Zn.

Mesmo obtendo melhores limites de detecção, concentração característica e melhor sensibilidade para 7 pixels, o volume de integração equivalente a 3 pixels foi utilizado para Cu e 5 pixels para Mn e Zn. Estes foram os escolhidos porque apresentaram a melhor situação de compromisso entre limites de detecção, concentração característica, sensibilidade e desvio padrão relativo para análise destes micronutrientes em extratos de solo.

Portanto, considerando a melhor condição de compromisso entre sensibilidade, limites de detecção, linearidade e precisão das medidas para os quatro micronutrientes avaliados, foi feita a determinação multielementar de Cu, Fe, Mn e Zn nos extratos de solo. A Tabela 10 ilustra as melhores condições obtidas para a determinação.

Tabela 10 - Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principais 324,754 nm (Cu), 279,482 nm (Mn), 213,875 nm (Zn), secundária 252,744 nm e adjacente 248,325 nm (Fe) com absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (Fe), 3 pixels (Cu) e 5 pixels (Mn e Zn).

Elemento	Linha atômica (nm)	Intervalo linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sensibilidade (A.L μg^{-1})	R	C_0 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)
Cu	324,754	200 – 1000	0,1018	0,9992	43,21	5,42	2,3
Fe	252,744	1000 – 20000	0,0033	0,9987	1340	60,1	5,1
Fe	248,325	1000 – 20000	0,0103	0,9983	430,0	150	5,5
Mn	279,482	200 – 2000	0,2055	0,9981	21,44	2,74	2,7
Zn	213,875	100 – 1000	0,4268	0,9992	10,39	3,97	4,0

A validação do método foi feita por meio de estudos de adição e recuperação e também através da análise de duas amostras candidatas do Instituto Agrônomo de

Campinas. O estudo de adição e recuperação de analito foi feito em dois níveis de adição para os elementos nas amostras de solo nos experimentos 1, 2 e 3, e os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados (%) da recuperação ($n= 3$) de Cu, Fe, Mn e Zn em extratos de solo por HR-CS FAAS.

Amostras	Cu		Fe				Mn		Zn	
	Rec 1	Rec 2	248,325 nm		252,744 nm		Rec 1	Rec 2	Rec 1	Rec 2
			Rec 1	Rec 2	Rec 1	Rec 2				
1	89	93	101	97	96	98	94	99	92	97
2	91	97	95	88	97	101	97	93	96	90
3	94	99	99	107	94	92	101	95	103	94

Recuperações (Rec 1 e 2) após adições dos analitos as amostras sólidas visando incrementar as concentrações das soluções em: 0,15 e 0,30 mg L⁻¹ Cu; 5,0 e 10 mg L⁻¹ Fe; 0,5 e 1,0 mg L⁻¹ Mn e 0,1 e 0,2 mg L⁻¹ Zn.

As recuperações variaram de 89 – 99% (Cu), 92 – 101% (Fe – 252,744 nm), 88 – 107% (Fe – 248,325 nm), 93 – 101% (Mn) e 90 – 103% (Zn). Os desvios padrão relativo para as recuperações foram de 1,1 – 3,1% (Cu); 0,9 – 3,5% (Fe – 252,744 nm) e 3,4 – 6,1% (Fe – 248,325 nm); 2,4 – 4,1% (Mn) e 2,9 – 5,2% (Zn) demonstrando a boa precisão do método.

A exatidão do método desenvolvido foi avaliada após análise de dois materiais de referência (IAC 277 e IAC 280) por HR-CS FAAS. De acordo com o teste t – Student, os resultados obtidos para Cu, Fe, Mn e Zn são concordantes com os valores de referência ao nível de 95% de confiança (Tabela 12).

Tabela 12 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=3$) de Cu, Fe, Mn e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nos dois materiais de referência do IAC por HR-CS FAAS.

Elemento	Linha Atômica (nm)	IAC 277		IAC 280	
		Referência	Encontrado	Referência	Encontrado
Cu	324,754	2,33 \pm 0,18	2,23 \pm 0,09	2,18 \pm 0,18	2,29 \pm 0,06
Fe	248,325	11,44 \pm 1,44	10,96 \pm 0,60	13,20 \pm 2,16	12,83 \pm 0,76
Fe	252,744	11,44 \pm 1,44	11,08 \pm 0,33	13,20 \pm 2,16	12,78 \pm 0,31
Mn	279,482	13,12 \pm 1,68	12,74 \pm 0,19	15,12 \pm 1,84	14,93 \pm 0,26
Zn	213,875	2,63 \pm 0,26	2,45 \pm 0,06	1,15 \pm 0,12	1,06 \pm 0,06

A técnica HR-CS FAAS apresentou potencial na determinação multielementar de Cu, Fe, Mn e Zn em solo. O uso de linhas secundárias ou adjacentes a linha principal para determinação de Fe permitiu reduzir a sensibilidade e estender o intervalo linear de calibração. Foi possível ainda aumentar a sensibilidade para a determinação de Cu, Mn e Zn através da absorvância integrada no comprimento de onda principal dos elementos.

Após verificar a potencialidade do espectrômetro e efetuar a validação do método proposto, foram feitas as determinações multielementares de Cu, Fe, Mn e Zn nos extratos de solo. A Tabela 13 apresenta os teores obtidos para os micronutrientes nos solos dos experimentos 1, 2, 3 e 4.

Tabela 13 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=3$) de Cu, Fe, Mn e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) nos extratos de solo por HR-CS FAAS.

Amostras	Cu	Fe		Mn	Zn
		252,744 nm	248,325 nm		
Safra 2007/2008					
1	0,64 \pm 0,01	22,14 \pm 0,21	21,90 \pm 0,98	2,21 \pm 0,03	0,22 \pm 0,01
2	0,52 \pm 0,01	21,05 \pm 0,26	21,26 \pm 1,04	2,07 \pm 0,05	0,24 \pm 0,01
3	0,56 \pm 0,02	22,54 \pm 0,31	23,18 \pm 1,32	1,77 \pm 0,06	0,18 \pm 0,01
Safra 2008/2009					
4	0,69 \pm 0,02	21,45 \pm 0,18	21,01 \pm 0,51	2,47 \pm 0,07	0,19 \pm 0,02

A concentração encontrada para os micronutrientes nos solos dos experimentos variou de 0,52 – 0,69 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Cu); 21,05 – 22,54 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Fe); 1,77 – 2,47 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Mn) e 0,18 – 0,24 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Zn).

Destes quatro micronutrientes analisados o Fe é o micronutriente que apresentou as maiores concentrações, características dos solos brasileiros (CAMARGO; VALADARES; DECHEN, 1982), seguido por Mn, Zn e por último o Cu. Fatores como origem geológica da região, resíduos animais e vegetais, corretivos e defensivos agrícolas e aplicação de fertilizantes contribuem para compor o perfil do solo.

Os teores de micronutrientes em solos são classificados quanto a sua disponibilidade. A Tabela 14 mostra os limites de classes de teores de Cu, Fe, Mn e Zn segundo a recomendação oficial do Estado de São Paulo (RAIJ et al., 1996).

Tabela 14 - Limites de interpretação dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em solos empregando extração com DTPA.

Teor	Cu	Fe	Mn	Zn
Baixo	0 – 0,25	0 – 0,5	0 – 1,5	0 – 0,63
Médio	0,26 – 0,75	6,25 – 15	1,63 – 6,25	0,75 – 1,5
Alto	> 0,75	> 15	> 6,25	> 1,5

Observando-se os teores determinados nas amostras de solo dos experimentos e comparando-os com os limites de interpretação sugeridos na Tabela 14, observa-se que Cu e Mn apresentam teores médios, ou seja, adequados. Enquanto que Fe e Zn apresentaram altos (excesso) e baixos (deficiência) teores, respectivamente.

A deficiência e/ou disponibilidade de alguns micronutrientes no solo está associadas a fatores como: origem geológica, pH do solo, textura do solo (solos arenosos e pobres em matéria orgânica são deficientes em micronutrientes), aeração do solo, práticas culturais (calagem, adubação fosfatada, plantio direto), características genéticas das plantas, altas

produtividades (lei do mínimo), dentre outras (KIRKBY; ROMHELD, 2007), fatores estes que controlam o aproveitamento dos micronutrientes pelas plantas. Portanto, a necessidade de fornecer a quantidade necessária para que a planta consiga aproveitar de maneira eficiente o máximo fornecido e para isso o método de aplicação é um fator fundamental para tal rendimento.

5.2. Determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS: experimento 1, 2, e 3 (safra 2007/2008)

O teor dos micronutrientes Cu, Fe, Mn e Zn em folhas de cana-de-açúcar estão na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que os teores dos macronutrientes Ca, K e Mg em mg g^{-1} . Em virtude dessa diferença em concentração, os teores destes nutrientes são determinados individualmente por LS AAS, em frações da amostra digerida submetida a diferentes diluições. Desse modo ajustam-se as absorvâncias medidas dos analitos aos intervalos lineares das respectivas curvas analíticas.

No entanto, foi proposto recentemente um método que permite realizar a determinação multielementar de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg nos digeridos de folhas de cana-de-açúcar sem a necessidade de diluição (OLIVEIRA; RAPOSO JUNIOR; GOMES NETO, 2009). A estratégia adotada foi investigar a potencialidade da técnica na determinação de altas, médias e baixas concentrações empregando linhas com diferentes sensibilidades, ou seja, linhas principais (P), secundárias (S) e adjacentes (A) para os elementos sob as melhores condições de altura de observação (altura do queimador) e composição de chama (ar e acetileno). A Tabela 15 compila os resultados obtidos para altura de observação e composição de chama para os elementos.

Tabela 15 - Parâmetros instrumentais otimizados para a determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS.

Elemento	Altura de Observação (mm)	Acetileno (L h ⁻¹)	ar (L h ⁻¹)	Combustível/Oxidante
Cu	6	50	514	0,097
Fe	7	65	514	0,126
Mn	6	80	514	0,155
Zn	6	60	514	0,116
Ca	7	70	514	0,136
K	6	60	514	0,116
Mg	7	70	514	0,136

A sensibilidade das medidas foi avaliada através da variação da absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1, 3, 5, e 7 pixels para Cu, Fe, Mn e Zn e 1 pixel para Ca, K e Mg, a uma taxa de aspiração de 5,0 mL min⁻¹. Neste sentido, as linhas de Cu 324,754 nm (P) e 327,396 nm (S); Fe 248,327 nm (P) e 248,814 nm (S); Mn 279,482 nm (P) e 279,827 nm (S); Zn 213,857 nm (P); Ca 422,673 nm (P) e 239,852 nm (S); K 766,491 nm (P) e 404,414 nm (S) e as linhas de Mg 285,213 nm (P), 202,582 nm (S); 202,588 nm (A), 202,586 nm (A), 202,585 nm (A), 202,580 nm (A), 202,578 nm (A), 202,577 nm (A) e 202,576 nm (A) foram avaliadas. As linhas atômicas que apresentaram os melhores intervalos lineares de calibração, boa linearidade e precisão para determinação dos elementos nos digeridos de folha de cana-de-açúcar foram: 0,1 – 0,5 mg L⁻¹ Cu (324,754 nm); 0,5 – 4,0 mg L⁻¹ Fe (248,327 nm); 0,5 – 2,0 mg L⁻¹ Mn (279,482 nm); 0,2 – 1,0 mg L⁻¹ Zn (213,857 nm); 10 – 100 mg L⁻¹ Ca (239,852 nm); 5,0 – 250 mg L⁻¹ K (404,414 nm) e 5,0 – 40 mg L⁻¹ Mg (202,588 nm), conforme ilustrado na Figura 20.

A avaliação da absorvância integrada nos comprimentos de onda utilizados para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn foi feita através dos principais parâmetros de confiabilidade analítica (Tabela 16).

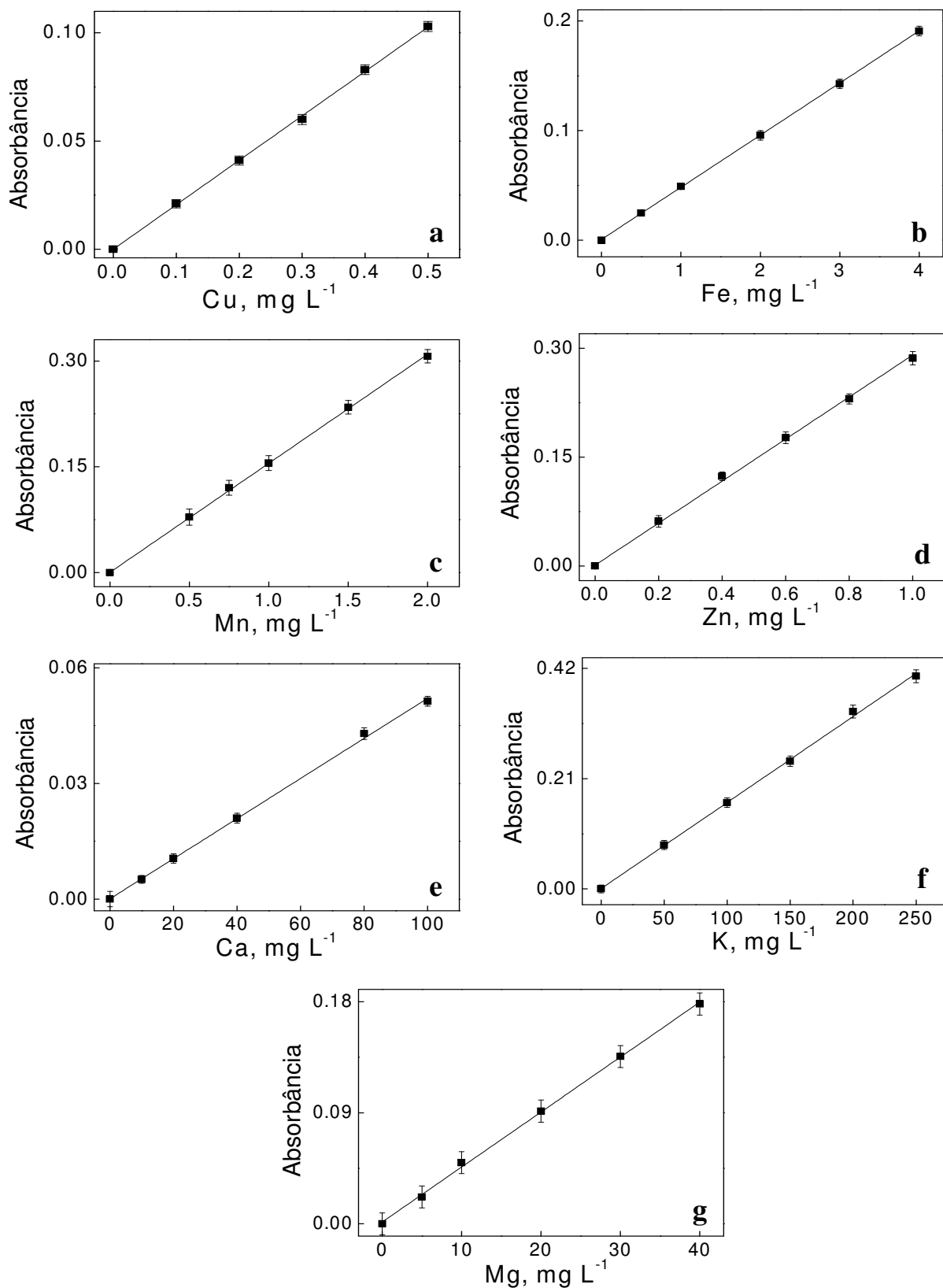


Figura 20 - Curvas analíticas para Cu (a), Fe (b), Mn (c), Zn (d), Ca (e), K (f) e Mg (g) obtidas nos comprimentos de onda 324,754 nm (Cu), 248,327 nm (Fe), 279,482 nm (Mn), 213,857 nm (Zn), 239,588 nm (Ca), 404,414 nm (K) e 202,588 nm (Mg) em meio 1,0% (v/v) HNO₃.

Tabela 16 - Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em folhas por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principais com absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1, 3, 5 e 7 pixels.

1 pixel (CP)						
Elemento	Linha atômica (nm)	Sensibilidade (A.L mg ⁻¹)	R	LOD (µg L ⁻¹)	C ₀ (µg L ⁻¹)	RSD (%)
Cu	324,754	0,0649	0,9986	23	67,8	2,0
Fe	248,327	0,0251	0,9989	24	175	2,4
Mn	279,482	0,0609	0,9981	5,9	72,2	2,0
Zn	213,875	0,1047	0,9983	11	42,0	5,0
3 pixels (CP ± 1)						
Elemento	Linha atômica (nm)	Sensibilidade (A.L mg ⁻¹)	R	LOD (µg L ⁻¹)	C ₀ (µg L ⁻¹)	RSD (%)
Cu	324,754	0,2055	0,9997	7,3	21,4	2,1
Fe	248,327	0,0475	0,9998	9,4	92,6	2,2
Mn	279,482	0,1547	0,9997	3,1	28,4	1,6
Zn	213,875	0,2895	0,9987	7,5	15,2	1,4
5 pixels (CP ± 2)						
Elemento	Linha atômica (nm)	Sensibilidade (A.L mg ⁻¹)	R	LOD (µg L ⁻¹)	C ₀ (µg L ⁻¹)	RSD (%)
Cu	324,754	0,2487	0,9988	4,8	17,7	1,9
Fe	248,327	0,0824	0,9983	7,3	53,4	2,1
Mn	279,482	0,2003	0,9990	3,0	22,1	2,0
Zn	213,875	0,3587	0,9992	7,8	12,3	5,1
7 pixels (CP ± 3)						
Elemento	Linha atômica (nm)	Sensibilidade (A.L mg ⁻¹)	R	LOD (µg L ⁻¹)	C ₀ (µg L ⁻¹)	RSD (%)
Cu	324,754	0,2820	0,9991	4,1	15,0	1,9
Fe	248,327	0,0886	0,9982	6,8	49,7	2,9
Mn	279,482	0,2177	0,9983	2,8	20,2	2,0
Zn	213,875	0,4079	0,9981	8,1	10,8	8,7

Para os elementos Cu, Fe, Mn e Zn, os limites de detecção (LOD) foram piores quando a absorbância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel foi empregada. Isso ocorreu devido a baixa sensibilidade obtida nessa situação, como pode ser observado

pelos baixos valores de inclinação da reta (*b*) e também pelos altos valores de concentração característica (C_0). Para Fe e Mn o aumento da absorvância integrada no comprimento de onda de 5 para 7 pixels pouco influenciou no limite de detecção e na sensibilidade. Para Zn, o limite de detecção e os valores de RSD foram prejudicados com o aumento da absorvância integrada no comprimento de onda de 3 para 5 pixels. Com relação ao Cu, a absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 3 pixels é satisfatória para as determinações. Como a determinação de Ca, K e Mg requer baixa sensibilidade, a avaliação da absorvância integrada no comprimento de onda não foi efetuada.

Assim, a absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel foi escolhida para Ca, K e Mg, 3 pixels para Cu e Zn, e 5 pixels para Fe e Mn na determinação multielementar desses elementos nas amostras de folhas de cana-de-açúcar considerando a melhor condição de compromisso entre sensibilidade, linearidade, precisão e limite de detecção. Os principais parâmetros de confiabilidade analítica estão descritos na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros de confiabilidade analítica relativos à determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas por HR-CS FAAS empregando as linhas atômicas principais 324,754 nm (Cu), 248,327 nm (Fe), 279,482 nm (Mn), 213,875 nm (Zn), secundárias 239,852 nm (Ca), 404,414 nm (K) e adjacente 202,588 nm (Mg) com absorvância integrada no comprimento de onda equivalente a 1 pixel (Ca, K e Mg), 3 pixels (Cu e Zn) e 5 pixels (Fe e Mn).

Elemento	b (L mg ⁻¹)	R	LOD (µg L ⁻¹)	C₀ (µg L ⁻¹)	RSD (%)
Cu	0,2055	0,9997	7,3	21,4 (18)*	2,1
Fe	0,0824	0,9983	9,1	53,4 (44)*	2,1
Mn	0,2003	0,9990	3,0	22,1 (12)*	2,0
Zn	0,2895	0,9987	7,5	15,2 (7)*	1,4
Ca	0,0005	0,9989	617	8800	2,8
K	0,0016	0,9991	432	2750	1,6
Mg	0,0045	0,9988	479	970	2,7

*Concentração característica (C_0) fornecidas por Welz et al., 2005.

A técnica HR-CS FAAS apresentou potencial na determinação conjunta dos 7 elementos em folhas de cana-de-açúcar, sendo precisa e rápida para determinar estes nutrientes em folhas. É possível realizar as leituras das absorvâncias dos 7 elementos com 4 repetições em aproximadamente 180 s.

A HR-CS AAS permite identificar e monitorar espécies diatômicas que apresentam estruturas rotacionais finas, com largura definida e semelhante às atômicas. Welz e colaboradores observaram bandas de NO entre 200 – 235 nm, sendo que entre 210 e 215 nm absorção molecular é muito forte (WELZ et al., 2005). Para a determinação dos teores de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em análise foliar, as amostras dos tecidos vegetais de cana-de-açúcar devem ser digeridas com auxílio de HNO₃, e o teor residual deste ácido nas amostras é próximo a 7% (v/v). Quando esta solução digerida é aspirada, observa-se a formação da banda molecular de NO em chama ar/acetileno que se sobrepõe a linha atômica principal do Zn (213,857 nm) causando interferência espectral. Em HR-CS AAS essa interferência pode ser removida utilizando a correção de fundo empregando o algoritmo dos mínimos quadrados (LSBC). Neste caso, utilizou-se uma solução de 1,0% (v/v) HNO₃, como solução referência para a correção de fundo durante a obtenção da curva analítica para o Zn. O programa do espectrômetro (ASpect CS) permite registrar e salvar o espectro de referência gerado pela solução de 1,0% (v/v) HNO₃. Este espectro de correção (Figura 21a) é então sobreposto aos espectros obtidos pelas soluções analíticas e amostras (Figura 21b), e através de um procedimento matemático envolvendo correlações lineares é possível eliminar todo o fundo estruturado causado pela banda de NO (WELZ et al., 2003; BOHRER et al., 2007) produzindo o espectro corrigido (Figura 21c).

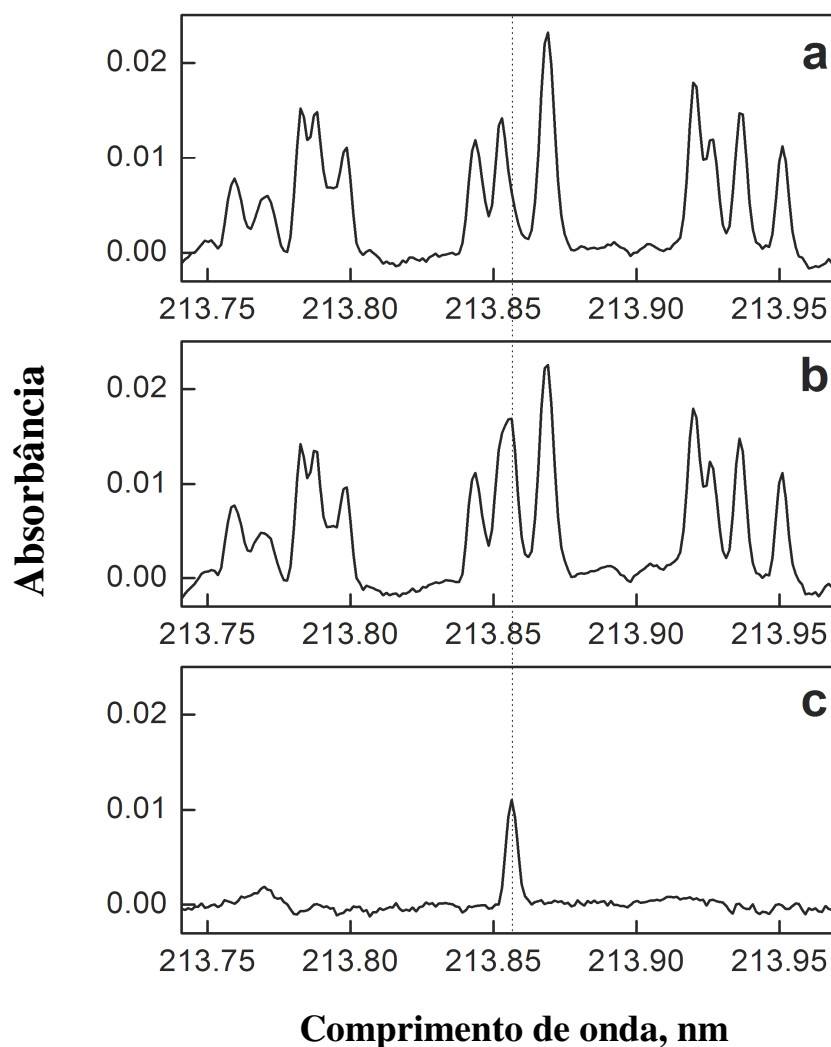


Figura 21 - Espectros de absorção atômica para Zn em 213,857 nm. As Figuras **a**, **b** e **c** representam: **(a)** solução 1,0% (v/v) HNO₃ usada para gerar o espectro de referência, **(b)** digerido da amostra – interferência causada pela banda molecular de NO, e **(c)** espectro do Zn corrigido usando LSBC em HR-CS FAAS.

Após verificar a potencialidade do espectrômetro para a determinação multielementar de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg, o método proposto foi avaliado através de estudos de adição e recuperação de analito e também por meio da análise de materiais de referência certificados.

O estudo de adição e recuperação de analito foi feito em dois níveis de adição nas amostras de folhas de cana-de-açúcar da 1^a coleta (safra 2007/2008), e os resultados estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados (%) da determinação ($n= 3$) de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em digeridos de folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS.

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)		Recuperação (%)
	Adicionado	Determinado	
Cu	0,10	0,10 ± 0,01	100
	0,25	0,23 ± 0,02	92
Fe	0,50	0,49 ± 0,01	98
	2,00	2,02 ± 0,05	101
Mn	0,50	0,48 ± 0,03	96
	2,00	2,04 ± 0,06	102
Zn	0,20	0,21 ± 0,01	105
	0,50	0,52 ± 0,02	104
Ca	10	10,3 ± 0,6	103
	40	39,5 ± 0,9	99
K	5,0	4,7 ± 0,3	94
	20	20,6 ± 0,8	103
Mg	50	50,8 ± 1,2	102
	150	157 ± 4,1	105

As recuperações variaram de 92 – 100% para Cu, 98 – 101% para Fe, 96 – 102% para Mn, 104 – 105% para Zn, 99 – 103% para Ca, 94 – 103% para K e 102 – 105% para Mg, mostrando que o método tem boa exatidão.

A exatidão do método proposto também foi avaliada após análise de 3 materiais de referência certificados (Citrus Leaves, Apple Leaves e Peach Leaves) e as médias encontradas para Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg são comparáveis com os valores certificados ao nível de 95% de confiança (test – t) e os resultados estão descritos na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n= 3$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e Ca, K e Mg (% m/m) nos materiais certificados SRM 1572 Citrus Leaves, SRM 1515 Apple Leaves e SRM 1547 Peach Leaves por HR-CS FAAS.

Elemento	Citrus Leaves		Apple Leaves		Peach Leaves	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
Cu	16,5 \pm 1,0	16,2 \pm 0,24	5,64 \pm 0,24	5,71 \pm 0,14	3,7 \pm 0,4	3,2 \pm 0,4
Fe	90,0 \pm 10,0	87,0 \pm 2,0	83,0 \pm 5,0	82,1 \pm 2,3	218,0 \pm 14,0	217,1 \pm 11,0
Mn	23,0 \pm 2,0	24,0 \pm 1,0	54,0 \pm 3,0	52,9 \pm 1,3	98,0 \pm 3,0	98,6 \pm 1,4
Zn	29,0 \pm 2,0	30,5 \pm 1,3	12,5 \pm 0,3	11,7 \pm 0,8	17,9 \pm 0,4	18,2 \pm 2,0
Ca	3,15 \pm 0,1	3,09 \pm 0,2	1,526 \pm 0,015	1,540 \pm 0,015	1,56 \pm 0,02	1,59 \pm 0,04
K	1,82 \pm 0,06	1,78 \pm 0,05	1,61 \pm 0,02	1,65 \pm 0,05	2,43 \pm 0,03	2,49 \pm 0,07
Mg	0,58 \pm 0,03	0,53 \pm 0,04	0,271 \pm 0,008	0,276 \pm 0,007	0,432 \pm 0,008	0,440 \pm 0,012

Devido ao elevado número de amostras coletadas em cada experimento (8 tratamentos com 4 repetições geram ao total 32 amostras, que analisadas em triplicata geram 96 amostras por experimento) o amostrador automático AS 52S foi utilizado para aspirar os digeridos de folha de cana-de-açúcar. Todas as leituras foram realizadas com 4 replicatas.

Os teores dos macro e micronutrientes encontrados nas folhas de cana-de-açúcar nas coletas do experimento 1 (tratamentos realizados com cana de 1 mês após o corte) da safra de 2007/2008 estão descritos nas Tabelas 20, 21, 22 e 23. Na sequência, são fornecidos nas Tabelas 24, 25 e 26 os teores encontrados para os nutrientes nas amostras de folhas de cana do experimento 2 (tratamento realizado com cana de 3 meses após o corte), e nas Tabelas 27 e 28 os teores dos nutrientes encontrados nas folhas de cana do experimento 3 (tratamentos realizados com cana de 5 meses após o corte).

Tabela 20 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 1ª coleta do experimento 1 (janeiro de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD.

Tratamento	Teores						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T1	9,1 \pm 0,8 (8,8%)	104 \pm 4,9 (4,7%)	48,1 \pm 3,6 (7,5%)	22,8 \pm 1,4 (6,4%)	3,20 \pm 0,13 (4,2%)	3,67 \pm 0,12 (3,3%)	2,43 \pm 0,17 (7,0%)
T2	7,79 \pm 0,61 (7,8%)	109 \pm 3,4 (3,1%)	53,7 \pm 4,1 (7,6%)	21,1 \pm 1,1 (4,9%)	3,34 \pm 0,25 (7,6%)	3,94 \pm 0,22 (5,7%)	3,04 \pm 0,29 (9,5%)
T3	11,1 \pm 0,60 (5,4%)	113 \pm 4,6 (4,1%)	44,0 \pm 1,5 (3,5%)	21,8 \pm 1,2 (5,3%)	3,46 \pm 0,23 (6,7%)	4,12 \pm 0,24 (5,9%)	2,86 \pm 0,22 (7,7%)
T4	13,0 \pm 0,81 (6,2%)	114 \pm 8,6 (7,6%)	49,2 \pm 1,4 (2,8%)	27,8 \pm 0,91 (3,2%)	2,72 \pm 0,12 (4,2%)	4,05 \pm 0,19 (4,8%)	3,35 \pm 0,31 (9,2%)
T5	13,7 \pm 0,30 (2,2%)	110 \pm 8,5 (7,7%)	48,3 \pm 2,1 (4,2%)	24,4 \pm 1,5 (6,4%)	3,29 \pm 0,13 (3,9%)	4,04 \pm 0,15 (3,7%)	2,74 \pm 0,23 (8,4%)
T6	12,7 \pm 0,96 (7,5%)	121 \pm 6,3 (5,2%)	44,6 \pm 1,3 (3,0%)	18,6 \pm 0,76 (4,1%)	2,84 \pm 0,16 (5,7%)	3,90 \pm 0,35 (8,9%)	2,51 \pm 0,15 (6,0%)
T7	13,1 \pm 0,77 (5,9%)	145 \pm 14 (7,9%)	52,0 \pm 0,99 (1,9%)	19,7 \pm 0,66 (3,4%)	3,45 \pm 0,18 (5,3%)	4,50 \pm 0,25 (5,5%)	3,43 \pm 0,27 (7,9%)
T8	12,4 \pm 0,49 (4,0%)	133 \pm 9,2 (6,9%)	51,5 \pm 0,51 (1,0%)	18,8 \pm 1,0 (5,4%)	3,71 \pm 0,26 (7,1%)	4,39 \pm 0,30 (6,9%)	3,87 \pm 0,28 (7,2%)

Tabela 21 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 2ª coleta do experimento 1 (março de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD.

Tratamento	Teores						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T1	10,3 \pm 1,0 (9,7%)	114 \pm 6,8 (6,0%)	50,2 \pm 1,9 (3,8%)	23,3 \pm 1,1 (4,7%)	4,13 \pm 0,34 (8,3%)	6,47 \pm 0,45 (7,0%)	2,87 \pm 0,21 (7,3%)
T2	10,7 \pm 1,1 (10,2%)	121 \pm 5,4 (4,5%)	54,6 \pm 6,1 (11,2%)	23,7 \pm 1,8 (7,6%)	5,43 \pm 0,41 (7,6%)	8,74 \pm 0,52 (5,9%)	3,48 \pm 0,36 (10,3%)
T3	12,9 \pm 1,2 (9,3%)	129 \pm 6,4 (5,0%)	54,2 \pm 3,8 (7,0%)	24,1 \pm 2,1 (8,7%)	4,96 \pm 0,37 (7,5%)	9,31 \pm 0,66 (7,1%)	3,01 \pm 0,29 (9,6%)
T4	14,3 \pm 1,0 (7,0%)	122 \pm 9,6 (7,9%)	57,3 \pm 5,4 (9,4%)	31,3 \pm 3,9 (12,2%)	3,56 \pm 0,29 (8,1%)	9,55 \pm 0,77 (8,1%)	3,90 \pm 0,25 (6,4%)
T5	13,9 \pm 0,9 (6,5%)	117 \pm 10,8 (9,2%)	59,3 \pm 7,5 (12,6%)	27,1 \pm 2,5 (9,2%)	4,76 \pm 0,56 (11,8%)	9,84 \pm 0,89 (9,0%)	3,32 \pm 0,20 (6,0%)
T6	14,7 \pm 1,6 (10,9%)	132 \pm 11,0 (8,3%)	56,8 \pm 6,1 (10,7%)	21,8 \pm 1,7 (7,8%)	3,89 \pm 0,36 (9,3%)	8,69 \pm 0,73 (8,4%)	3,19 \pm 0,31 (9,7%)
T7	14,8 \pm 1,3 (8,8%)	165 \pm 19 (10,3%)	61,2 \pm 7,0 (11,4%)	25,5 \pm 1,9 (7,5%)	4,75 \pm 0,45 (9,5%)	9,70 \pm 0,84 (8,7%)	4,08 \pm 0,33 (8,1%)
T8	14,2 \pm 1,4 (9,9%)	145 \pm 11,6 (8,0%)	58,1 \pm 6,6 (11,4%)	23,4 \pm 2,4 (10,3%)	5,11 \pm 0,65 (12,7%)	9,32 \pm 0,93 (10,0%)	4,21 \pm 0,37 (8,8%)

Tabela 22 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 3ª coleta do experimento 1 (maio de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD.

Tratamento	Teores						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T1	11,7 \pm 1,1 (9,0%)	122 \pm 7,6 (7,5%)	50,6 \pm 5,3 (10,4%)	25,1 \pm 1,4 (6,6%)	5,41 \pm 0,44 (8,1%)	8,27 \pm 0,65 (7,9%)	3,22 \pm 0,23 (7,1%)
T2	11,5 \pm 1,4 (12,2%)	129 \pm 8,4 (6,5%)	59,2 \pm 2,7 (4,6%)	24,7 \pm 1,5 (6,1%)	6,94 \pm 0,74 (10,7%)	10,67 \pm 0,85 (8,0%)	4,38 \pm 0,24 (5,5%)
T3	13,4 \pm 1,5 (11,2%)	131 \pm 9,4 (7,8%)	56,3 \pm 4,3 (7,6%)	25,3 \pm 2,7 (10,7%)	6,79 \pm 0,87 (12,8%)	11,73 \pm 0,80 (6,8%)	4,17 \pm 0,39 (9,4%)
T4	14,9 \pm 1,6 (10,7%)	131 \pm 10,9 (8,3%)	58,0 \pm 6,1 (10,5%)	33,1 \pm 4,1 (12,4%)	5,86 \pm 0,54 (9,2%)	11,21 \pm 0,93 (8,3%)	5,04 \pm 0,37 (7,3%)
T5	15,0 \pm 1,8 (12,0%)	144 \pm 8,6 (6,9%)	60,8 \pm 9,5 (9,5%)	28,6 \pm 1,5 (5,2%)	6,17 \pm 0,62 (10,0%)	10,94 \pm 1,09 (9,9%)	5,13 \pm 0,43 (8,4%)
T6	15,5 \pm 1,1 (7,1%)	140 \pm 13,4 (9,6%)	58,1 \pm 5,8 (10,0%)	24,2 \pm 2,1 (8,7%)	5,78 \pm 0,65 (11,2%)	10,69 \pm 0,87 (8,1%)	4,79 \pm 0,51 (10,6%)
T7	15,3 \pm 1,7 (11,1%)	173 \pm 14,9 (8,6%)	62,4 \pm 6,3 (10,1%)	27,9 \pm 1,7 (6,1%)	6,05 \pm 0,74 (12,2%)	11,27 \pm 1,14 (10,1%)	5,80 \pm 0,47 (8,1%)
T8	15,3 \pm 1,5 (9,8%)	152 \pm 13,6 (8,9%)	65,1 \pm 6,9 (10,6%)	26,0 \pm 2,9 (11,2%)	6,86 \pm 0,79 (11,5%)	11,12 \pm 1,23 (11,1%)	5,57 \pm 0,67 (12,0%)

Tabela 23 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 4ª coleta do experimento 1 (julho de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD.

Tratamento	Teores						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T1	13,2 \pm 1,5 (11,4%)	142 \pm 8,7 (6,1%)	53,4 \pm 4,3 (8,1%)	29,2 \pm 2,1 (7,2%)	5,91 \pm 0,51 (8,6%)	10,7 \pm 0,9 (9,1%)	4,72 \pm 0,29 (6,2%)
T2	15,3 \pm 1,2 (7,8%)	162 \pm 9,8 (6,0%)	64,6 \pm 7,1 (11%)	31,4 \pm 2,5 (8,0%)	7,22 \pm 0,69 (9,6%)	12,4 \pm 1,5 (12,1%)	6,18 \pm 0,24 (3,9%)
T3	16,1 \pm 1,1 (6,8%)	151 \pm 7,4 (4,9%)	66,3 \pm 5,3 (8,0%)	33,3 \pm 2,4 (7,2%)	7,09 \pm 0,72 (10,2%)	13,7 \pm 1,2 (8,6%)	6,81 \pm 0,25 (3,7%)
T4	16,9 \pm 1,4 (8,3%)	159 \pm 11 (6,9%)	68,3 \pm 6,1 (8,9%)	33,4 \pm 4,0 (12%)	6,44 \pm 0,52 (8,1%)	12,9 \pm 0,95 (7,4%)	6,47 \pm 0,26 (4,0%)
T5	17,0 \pm 1,8 (10,6%)	169 \pm 10,8 (6,4%)	71,2 \pm 7,0 (9,8%)	36,2 \pm 1,9 (5,2%)	6,91 \pm 0,55 (8,0%)	11,5 \pm 1,0 (8,7%)	7,30 \pm 0,19 (2,6%)
T6	16,5 \pm 1,1 (6,7%)	152 \pm 12,4 (8,2%)	65,8 \pm 4,5 (6,8%)	34,4 \pm 2,6 (76%)	6,88 \pm 0,66 (9,6%)	12,0 \pm 0,94 (7,8%)	6,90 \pm 0,19 (2,8%)
T7	15,2 \pm 0,9 (5,9%)	185 \pm 13,4 (7,2%)	72,5 \pm 6,9 (9,5%)	29,8 \pm 2,1 (7,0%)	7,17 \pm 0,60 (8,4%)	13,1 \pm 1,2 (9,1%)	8,04 \pm 0,25 (3,1%)
T8	16,3 \pm 1,6 (9,8%)	166 \pm 11,3 (6,8%)	74,1 \pm 7,8 (10,5%)	31,0 \pm 2,2 (7,1%)	7,26 \pm 0,72 (9,9%)	12,6 \pm 0,9 (7,1%)	8,50 \pm 0,26 (3,1%)

Tabela 24 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 1ª coleta do experimento 2 (março de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD.

Tratamento	Teores						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T1	8,57 \pm 0,76 (8,9%)	93,5 \pm 7,8 (8,3%)	43,8 \pm 3,9 (8,9%)	22,2 \pm 1,9 (8,6%)	3,53 \pm 0,31 (8,8%)	7,17 \pm 0,55 (7,7%)	2,47 \pm 0,22 (8,9%)
T2	9,32 \pm 0,81 (8,7%)	134 \pm 8,4 (6,3%)	68,7 \pm 7,1 (10,3%)	24,3 \pm 1,6 (6,6%)	4,31 \pm 0,38 (8,8%)	9,41 \pm 0,72 (7,7%)	2,51 \pm 0,19 (7,6%)
T3	12,7 \pm 1,12 (8,8%)	153 \pm 6,9 (4,5%)	63,0 \pm 5,5 (8,7%)	25,7 \pm 2,1 (8,2%)	4,63 \pm 0,47 (10,2%)	10,2 \pm 0,88 (8,6%)	2,74 \pm 0,18 (6,6%)
T4	13,9 \pm 1,21 (8,7%)	148 \pm 10,6 (7,2%)	69,3 \pm 4,9 (7,1%)	28,4 \pm 1,9 (6,7%)	4,26 \pm 0,49 (11,5%)	10,4 \pm 0,77 (7,4%)	3,04 \pm 0,17 (5,6%)
T5	14,3 \pm 1,30 (9,1%)	150 \pm 11,8 (7,9%)	70,2 \pm 6,5 (9,3%)	23,9 \pm 1,8 (7,5%)	5,16 \pm 0,46 (8,9%)	11,9 \pm 1,09 (9,2%)	3,13 \pm 0,23 (7,3%)
T6	12,2 \pm 0,86 (7,0%)	165 \pm 12,3 (7,5%)	64,2 \pm 5,3 (8,3%)	21,8 \pm 1,7 (7,8%)	4,91 \pm 0,40 (8,1%)	9,65 \pm 0,83 (8,6%)	2,66 \pm 0,15 (5,6%)
T7	13,9 \pm 0,97 (7,0%)	191 \pm 13,6 (7,1%)	62,7 \pm 6,9 (11,0%)	22,7 \pm 2,4 (10,6%)	5,04 \pm 0,53 (10,5%)	10,7 \pm 0,94 (8,8%)	2,99 \pm 0,14 (4,7%)
T8	14,7 \pm 1,19 (8,1%)	186 \pm 15,2 (8,2%)	65,3 \pm 4,3 (6,6%)	27,5 \pm 1,9 (6,9%)	5,20 \pm 0,45 (8,7%)	11,3 \pm 1,03 (9,1%)	2,86 \pm 0,17 (5,9%)

Tabela 25 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 2ª coleta do experimento 2 (maio de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD.

Tratamento	Teores						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T1	9,59 \pm 0,66 (6,8%)	98,4 \pm 7,7 (7,8%)	48,7 \pm 3,3 (6,8%)	24,4 \pm 1,5 (6,1%)	4,23 \pm 0,39 (9,2%)	7,87 \pm 0,62 (7,9%)	2,17 \pm 0,19 (8,8%)
T2	10,2 \pm 0,99 (9,7%)	129 \pm 9,5 (7,4%)	71,4 \pm 6,1 (8,5%)	26,5 \pm 2,2 (8,3%)	5,71 \pm 0,41 (7,2%)	10,3 \pm 0,92 (8,9%)	2,93 \pm 0,22 (7,5%)
T3	11,9 \pm 1,02 (8,6%)	161 \pm 9,4 (5,8%)	66,4 \pm 4,5 (6,8%)	27,1 \pm 2,4 (8,9%)	5,37 \pm 0,27 (5,0%)	11,4 \pm 0,90 (7,9%)	3,04 \pm 0,25 (8,2%)
T4	14,6 \pm 1,29 (8,8%)	155 \pm 12,1 (7,8%)	73,4 \pm 6,4 (8,7%)	30,0 \pm 2,7 (9,0%)	5,66 \pm 0,55 (9,7%)	11,7 \pm 0,98 (8,3%)	3,44 \pm 0,24 (7,0%)
T5	13,8 \pm 1,12 (8,1%)	169 \pm 14,1 (8,3%)	74,3 \pm 7,1 (9,6%)	26,6 \pm 2,0 (7,5%)	5,06 \pm 0,40 (7,9%)	12,2 \pm 1,19 (9,8%)	3,53 \pm 0,28 (7,9%)
T6	13,1 \pm 0,98 (7,5%)	171 \pm 13,5 (7,9%)	69,9 \pm 6,5 (9,3%)	25,1 \pm 1,9 (7,6%)	5,12 \pm 0,44 (8,6%)	10,4 \pm 0,91 (8,8%)	3,12 \pm 0,21 (6,5%)
T7	15,1 \pm 1,37 (9,1%)	201 \pm 16,3 (8,1%)	71,7 \pm 6,3 (8,8%)	28,9 \pm 2,1 (7,3%)	6,21 \pm 0,58 (9,3%)	11,5 \pm 1,04 (9,0%)	3,50 \pm 0,31 (8,9%)
T8	15,7 \pm 1,42 (9,0%)	206 \pm 18,2 (8,8%)	72,9 \pm 6,8 (9,3%)	30,3 \pm 2,5 (8,3%)	6,32 \pm 0,52 (8,2%)	12,8 \pm 1,11 (8,7%)	3,39 \pm 0,29 (8,6%)

Tabela 26 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 3ª coleta do experimento 2 (julho de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD.

Tratamento	Teores						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T1	10,2 \pm 0,9 (8,8%)	110 \pm 9,7 (8,8%)	63,8 \pm 5,3 (8,3%)	28,1 \pm 1,9 (6,8%)	4,78 \pm 0,31 (6,5%)	8,47 \pm 0,56 (6,6%)	2,97 \pm 0,25 (8,4%)
T2	12,4 \pm 1,1 (8,8%)	136 \pm 9,2 (6,8%)	79,1 \pm 4,1 (5,2%)	30,1 \pm 2,3 (7,6%)	6,01 \pm 0,44 (7,3%)	12,1 \pm 1,1 (9,1%)	3,43 \pm 0,29 (8,5%)
T3	13,3 \pm 1,0 (7,5%)	173 \pm 12,9 (7,5%)	81,2 \pm 6,5 (8,0%)	32,2 \pm 2,4 (8,9%)	5,83 \pm 0,40 (6,9%)	13,2 \pm 1,2 (9,1%)	3,74 \pm 0,22 (5,9%)
T4	15,7 \pm 1,4 (8,9%)	169 \pm 11,1 (6,6%)	80,7 \pm 5,3 (6,6%)	33,5 \pm 3,1 (9,3%)	6,12 \pm 0,52 (8,5%)	13,7 \pm 0,96 (7,0%)	4,14 \pm 0,34 (8,2%)
T5	15,1 \pm 1,6 (10,6%)	177 \pm 13,4 (7,6%)	85,4 \pm 6,0 (7,0%)	34,6 \pm 2,6 (7,5%)	6,32 \pm 0,37 (5,9%)	14,0 \pm 1,3 (9,3%)	4,36 \pm 0,38 (8,7%)
T6	14,9 \pm 0,9 (6,0%)	182 \pm 12,3 (5,8%)	78,6 \pm 4,2 (5,3%)	29,7 \pm 2,1 (7,1%)	5,96 \pm 0,50 (8,4%)	12,1 \pm 1,0 (8,3%)	3,99 \pm 0,31 (7,8%)
T7	16,4 \pm 1,5 (9,1%)	209 \pm 13,6 (6,5%)	77,1 \pm 3,9 (5,1%)	32,5 \pm 2,6 (8,0%)	6,56 \pm 0,43 (6,6%)	13,4 \pm 1,1 (8,2%)	4,60 \pm 0,51 (11,1%)
T8	17,0 \pm 1,2 (7,1%)	214 \pm 16,8 (7,8%)	80,8 \pm 5,1 (6,3%)	35,0 \pm 2,8 (7,1%)	6,67 \pm 0,59 (8,8%)	14,2 \pm 1,1 (7,7%)	4,46 \pm 0,49 (11,0%)

Tabela 27 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 1ª coleta do experimento 3 (maio de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD.

Tratamento	Teores						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T1	7,29 \pm 0,46 (6,3%)	80,4 \pm 6,9 (8,6%)	53,1 \pm 2,3 (4,3%)	23,1 \pm 1,9 (8,2%)	4,01 \pm 0,19 (4,7%)	7,04 \pm 0,32 (4,5%)	1,71 \pm 0,12 (7,0%)
T2	12,1 \pm 1,09 (9,0%)	133 \pm 10,1 (7,6%)	78,8 \pm 6,9 (8,8%)	31,2 \pm 2,7 (8,7%)	6,31 \pm 0,45 (7,1%)	12,1 \pm 0,81 (6,7%)	2,81 \pm 0,17 (6,0%)
T3	13,3 \pm 1,15 (8,6%)	182 \pm 12,3 (6,8%)	72,2 \pm 5,5 (7,6%)	32,5 \pm 2,1 (6,5%)	5,39 \pm 0,25 (4,6%)	11,9 \pm 0,73 (6,1%)	3,22 \pm 0,15 (4,7%)
T4	15,7 \pm 1,18 (7,5%)	189 \pm 13,2 (7,0%)	78,2 \pm 6,1 (7,8%)	33,8 \pm 2,0 (5,9%)	6,01 \pm 0,43 (7,2%)	13,5 \pm 1,18 (8,7%)	3,04 \pm 0,20 (6,6%)
T5	14,7 \pm 1,03 (7,0%)	209 \pm 17,0 (8,1%)	83,4 \pm 6,6 (7,9%)	34,7 \pm 2,5 (7,2%)	6,22 \pm 0,41 (6,6%)	14,0 \pm 1,09 (7,8%)	3,10 \pm 0,18 (5,8%)
T6	13,9 \pm 0,91 (6,5%)	185 \pm 11,8 (6,4%)	72,3 \pm 5,9 (8,2%)	29,4 \pm 1,3 (4,4%)	5,92 \pm 0,34 (5,7%)	11,1 \pm 0,61 (5,5%)	2,78 \pm 0,18 (6,4%)
T7	16,6 \pm 1,22 (7,3%)	221 \pm 19,1 (8,6%)	80,9 \pm 6,9 (8,5%)	34,4 \pm 2,9 (8,4%)	6,67 \pm 0,48 (7,2%)	13,9 \pm 1,12 (8,1%)	3,24 \pm 0,21 (6,5%)
T8	17,0 \pm 1,33 (7,8%)	216 \pm 15,7 (7,3%)	84,4 \pm 6,0 (7,1%)	35,0 \pm 2,2 (6,3%)	6,72 \pm 0,38 (5,7%)	14,5 \pm 1,19 (8,2%)	2,99 \pm 0,16 (5,4%)

Tabela 28 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 2ª coleta do experimento 3 (julho de 2008). Números entre parênteses referem-se ao RSD.

Tratamento	Teores						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T1	8,12 \pm 0,55 (6,7%)	95,2 \pm 5,6 (5,9%)	66,3 \pm 3,3 (4,9%)	25,2 \pm 1,3 (5,2%)	4,56 \pm 0,22 (4,8%)	7,66 \pm 0,40 (52%)	1,94 \pm 0,13 (6,7%)
T2	13,5 \pm 1,1 (8,1%)	145 \pm 12 (8,3%)	88,1 \pm 6,0 (6,8%)	35,6 \pm 2,3 (6,5%)	6,82 \pm 0,32 (4,7%)	14,2 \pm 1,0 (7,0%)	3,11 \pm 0,21 (6,8%)
T3	14,9 \pm 1,0 (6,7%)	194 \pm 13,3 (6,9%)	90,2 \pm 7,5 (8,3%)	36,1 \pm 2,4 (6,6%)	6,03 \pm 0,35 (5,8%)	14,5 \pm 1,0 (6,9%)	3,41 \pm 0,24 (7,0%)
T4	16,3 \pm 1,4 (8,6%)	201 \pm 15,3 (7,6%)	93,2 \pm 8,1 (8,7%)	35,5 \pm 2,7 (7,6%)	6,42 \pm 0,37 (5,8%)	15,1 \pm 1,3 (8,6%)	3,32 \pm 0,29 (8,7%)
T5	16,1 \pm 1,3 (8,1%)	217 \pm 14,7 (6,7%)	99,1 \pm 5,6 (5,6%)	37,5 \pm 1,9 (5,1%)	6,78 \pm 0,50 (7,4%)	15,4 \pm 1,5 (9,7%)	3,39 \pm 0,25 (7,4%)
T6	15,0 \pm 0,94 (6,3%)	198 \pm 12,1 (6,1%)	89,3 \pm 4,7 (5,3%)	33,9 \pm 1,6 (4,7%)	6,49 \pm 0,29 (4,5%)	12,9 \pm 0,78 (6,0%)	3,07 \pm 0,14 (4,6%)
T7	18,1 \pm 1,4 (7,7%)	229 \pm 16,9 (7,4%)	97,9 \pm 8,9 (9,1%)	37,1 \pm 2,0 (5,4%)	7,07 \pm 0,38 (5,4%)	15,3 \pm 1,4 (9,2%)	3,55 \pm 0,31 (8,7%)
T8	18,3 \pm 1,5 (8,2%)	222 \pm 13,5 (6,1%)	102 \pm 7,3 (7,2%)	38,3 \pm 2,9 (7,6%)	7,13 \pm 0,44 (6,2%)	15,9 \pm 1,0 (6,3%)	3,19 \pm 0,22 (6,9%)

A concentração média de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg nas folhas de cana-de-açúcar aumentou da primeira para a última coleta em cada um dos três experimentos para os 8 tratamentos propostos, ou seja, aumentou gradativamente com a maturação da cana. De acordo com os resultados obtidos a sequência a seguir ilustra a ordem de concentração dos nutrientes nas folhas: $K > Ca > Mg > Fe > Mn > Zn > Cu$. As menores concentrações descritas acima, em muitos casos, foram determinadas para a testemunha (T1). E os mais elevados para T7 ou T8. Os intervalos de concentração encontrados para os nutrientes nos três experimentos foram: 7,79 – 17,0 mg kg⁻¹ Cu, 104 – 185 mg kg⁻¹ Fe, 44,0 – 74,1 mg kg⁻¹ Mn, 21,1 – 36,2 mg kg⁻¹ Zn, 2,72 – 7,26 g kg⁻¹ Ca, 3,67 – 13,7 g kg⁻¹ K, 2,43 – 8,50 g kg⁻¹ Mg (experimento 1); 8,57 – 17,0 mg kg⁻¹ Cu, 93,5 – 214 mg kg⁻¹ Fe, 43,8 – 85,4 mg kg⁻¹ Mn, 21,8 – 35,0 mg kg⁻¹ Zn, 3,53 – 6,67 g kg⁻¹ Ca, 7,17 – 14,2 g kg⁻¹ K, 2,17 – 4,60 g kg⁻¹ Mg (experimento 2); 7,29 – 18,3 mg kg⁻¹ Cu, 80,4 – 229 mg kg⁻¹ Fe, 53,1 – 102 mg kg⁻¹ Mn, 23,1 – 38,3 mg kg⁻¹ Zn, 4,01 – 7,13 g kg⁻¹ Ca, 7,04 – 15,9 g kg⁻¹ K, 1,71 – 3,55 g kg⁻¹ Mg (experimento 3).

Os teores encontrados de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg nas folhas foram avaliados estatisticamente pelo teste-*t* (comparação entre médias de duas amostragens). De acordo com o teste, os teores encontrados dos nutrientes nas folhas dos tratamentos de T2 – T8 foram, em algumas situações, estatisticamente diferentes do teor encontrado nas folhas da testemunha, ao nível de 95% de confiança. Isso significa que a aplicação dos fertilizantes foliares denominadas T2 – T8 foram responsáveis pelo aumento da concentração dos nutrientes nas folhas planta.

A análise dos resultados mostrou que no experimento 1 os teores de Cu encontrado nas folhas do tratamentos T3 – T8 (1ª coleta), T4 – T8 (2ª coleta), T4 e T6 – T8 (3ª coleta) e T4 – T6 (4ª coleta) foram estatisticamente diferente dos teores de Cu encontrado nas folhas da testemunha ($t_{cal} > t_{tab}$) ao nível de 95% de confiança. A mesma condição foi observada para o teor de Fe nos tratamentos T6 – T8 (1ª coleta), T3, T7 e T8 (2ª coleta) e T5, T7 e T8 (3ª e 4ª

coletas); para o teor de Zn nas folhas dos tratamentos T4 e T6 (1ª coleta); para o teor de Ca nos tratamentos T4 (1ª coleta); para o teor de K nas folhas dos tratamentos T7 (1ª coleta), T2 – T5, T7 e T8 (2ª coleta) e T3 (3ª coleta) e para os teores de Mg nas folhas dos tratamentos T7 e T8 (1ª coleta), T4, T7 e T8 (2ª coleta), T2, T4 a T8 (3ª coleta) e de T2 – T8 (4ª coleta). Em todas essas situações os teores dos nutrientes nas folhas da testemunha foram estatisticamente diferentes dos teores encontrados nas folhas da testemunha ao nível de 95% de confiança. Não foram observados diferenças significativas entre os teores de Mn das folhas da testemunha com as dos tratamentos ao nível de 95% de confiança. Os resultados acima mostram que os tratamentos T7 (micronutrientes + bioestimulante) e T8 (micronutriente + fosfito + bioestimulante) proporcionaram a maior absorção de nutrientes pela planta em relação aos outros tratamentos.

Nos resultados do experimento 2, os teores de Cu nas folhas dos tratamentos T2 – T8 foram estatisticamente diferentes dos teores foliar da testemunha ao nível de 95% de confiança de 95% em T3 – T8 (1ª coleta), de T4 – T8 (2ª e 3ª coletas). A mesma situação foi observada para o teores foliares de Fe nos T2 – T8 (1ª coleta) e de T3 - T8 (2ª e 3ª coletas); para os teores de Mn nas folhas do tratamento T2 – T6 e T8 (1ª coleta), de T2 – T8 (2ª coleta) e T5 (3ª coleta); para os teores foliares de Ca nos tratamentos T5 – T6 e T8 (1ª coleta), T7 e T8 (2ª coleta) e T5, T7 e T8 (3ª coleta); para os teores foliares de K com os tratamentos T3 – T5 e de T7 – T8 (1ª e 2ª coletas) e de T2 – T8 (3ª coletas); e para os teores foliares de Mg nos tratamentos T3 – T8 (2ª coleta) e T4, T5, T7 e T8 (3ª coleta). Não foram observados diferenças significativas entre os teores de Zn das folhas da testemunha com as dos tratamentos ao nível de 95% de confiança.

Com relação aos resultados do experimento 3, todos os teores foliares de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg encontrados nos tratamentos T2 – T8 foram estatisticamente diferentes dos teores foliares da testemunha ao nível de 95% de confiança.

Avaliando os resultados descritos nas Tabelas 20 – 28, os teores de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca e K encontram-se dentro da faixa adequada (Cu: 6,0 – 15 mg kg⁻¹, Fe: 40 – 250 mg kg⁻¹, Mn: 25 – 250 mg kg⁻¹, Zn: 1,0 – 50 mg kg⁻¹, Ca: 2,0 – 8,0 g kg⁻¹ e K: 10 – 16 g kg⁻¹, massa seca) para a cultura de cana-de-açúcar (RAIJ et al., 1996). Apenas os teores foliares de Mg, geralmente entre 3,0 – 8,5 g kg⁻¹ (massa seca), foram mais elevados se comparados com os recomendados (Mg: 1,0 – 3,0 g kg⁻¹). Esses teores foram predominantemente determinados nas folhas de cana-de-açúcar do experimento 1. Vale ressaltar que os altos teores de Mg podem estar relacionados com o solo onde o experimento 1 foi instalado. De acordo com a Tabela 4, a concentração de Mg no solo delimitado para o experimento 1 é cerca de 2 vezes maior do que a concentração de Mg no solo delimitado para o experimento 3.

Além do teste-*t* de Student, o teste de Duncan também foi aplicado para comparar os teores médios dos nutrientes obtidos entre testemunha (T1) e os tratamentos (T2 – T8). O teste foi aplicado nos dados referentes a última coleta (julho/2008), que foi comum para todos os 3 experimentos. O resultado do teste de Duncan (Tabelas 29, 30 e 31) confirma os resultados obtidos com o teste-*t* de Student.

Tabela 29 - Resultados do Teste de Duncan para avaliar os teores de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg⁻¹) e Ca, K e Mg (g kg⁻¹) nas folhas de cana-de-açúcar do experimento 1 coletadas em julho de 2008.

Tratamentos	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
Testemunha	13,20 b	142,0 c	53,38 c	29,20 d	5,87 c	10,70 d	4,70 d
Fosfito	15,30 a	162,0 bc	64,55 bc	31,40 c	7,20 a	12,35 bc	6,20 cd
Micronutrientes	16,08 a	151,0 bc	66,33 c	33,28 bc	7,05 b	13,68 a	6,83 bc
Fosfito + Micronutrientes	16,38 a	159,0 b	68,30 ab	33,38 bc	6,43 bc	12,88 ab	6,48 c
Bioestimulante	16,98 a	169,0 a	71,18 ab	36,18 a	6,85 ab	11,52 c	7,28 a
Fosfito + Bioestimulante	16,50 a	152,0 bc	65,78 c	34,40 b	6,93 ab	12,00 bc	6,93 b
Micronutrientes + Bioestimulante	15,15 a	185,0 a	72,50 b	29,78 cd	7,20 a	13,13 ab	7,95 a
Fosfito + Micronutrientes + Bioestimulante	16,28 a	166,0 a	74,08 a	31,03 c	7,25 a	12,55 b	8,50 a
Valor de F	4,15**	13,06**	7,26**	4,47**	4,60**	6,53**	81,80**
CV (%)	7,44	4,53	7,17	6,99	6,47	5,96	3,72
DMS	1,71	10,63	7,01	3,30	0,65	1,08	0,37

Médias de quatro repetições apresentadas na coluna, seguidas de mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Duncan.

* nível de significância de 5%

** nível de significância de 1%

ns: não significativo

Tabela 30 - Resultados do Teste de Duncan para avaliar os teores de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg⁻¹) e Ca, K e Mg (g kg⁻¹) nas folhas de cana-de-açúcar do experimento 2 coletadas em julho de 2008.

Tratamentos	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
Testemunha	10,15 d	110,0 d	63,75 c	28,05 c	4,78 d	8,45 d	2,28 d
Fosfito	12,38 d	136,0 d	79,13 ab	30,13 b	6,00 cd	12,13 c	3,35 cd
Micronutrientes	13,33 c	173,0 bc	81,15 ab	32,23 ab	5,83 d	13,15 b	3,70 cd
Fosfito + Micronutrientes	15,70 b	169,0 c	80,68 ab	33,48 ab	6,05 cd	13,73 ab	4,10 bc
Bioestimulante	15,13 b	177,0 bc	85,35 a	34,63 a	6,32 c	14,03 ab	4,35 b
Fosfito + Bioestimulante	14,85 bc	182,0 b	78,63 ab	29,68 bc	5,98 d	12,10 c	4,00 c
Micronutrientes + Bioestimulante	16,38 ab	209,0 a	77,05 b	32,48 ab	6,60 b	13,43 ab	4,60 a
Fosfito + Micronutrientes + Bioestimulante	17,00 a	214,0 a	80,75 ab	35,03 a	6,75 a	14,18 a	4,53 b
Valor de F	17,38**	88,93**	8,67**	4,39**	11,04**	37,84**	11,18**
CV (%)	7,62	4,20	5,52	7,40	6,02	4,80	8,70
DMS	1,60	10,73	6,31	3,45	0,53	0,89	0,50

Médias de quatro repetições apresentadas na coluna, seguidas de mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Duncan.

* nível de significância de 5%

** nível de significância de 1%

ns: não significativo

Tabela 31 - Resultados do Teste de Duncan para avaliar os teores de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg⁻¹) e Ca, K e Mg (g kg⁻¹) nas folhas de cana-de-açúcar do experimento 3 coletadas em julho de 2008.

Tratamentos	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
Testemunha	8,10 d	95,00 d	66,25 d	25,20 c	4,55 c	7,62 d	1,85 c
Fosfito	13,45 c	145,0 c	88,10 c	35,58 ab	7,78 a	14,18 b	3,13 b
Micronutrientes	14,93 bc	194,0 b	90,18 c	36,08 ab	5,95 b	14,45 bc	3,43 ab
Fosfito + Micronutrientes	16,30 b	201,0 b	93,15 b	35,48 ab	6,38 ab	14,10 abc	3,33 ab
Bioestimulante	16,08 b	217,0 a	99,05 ab	37,50 a	6,78 a	15,40 ab	3,35 ab
Fosfito + Bioestimulante	14,98 bc	198,0 b	89,33 c	33,90 b	6,53 ab	12,93 c	3,05 b
Micronutrientes + Bioestimulante	18,13 a	228,8 a	97,85 ab	37,13 a	7,05 a	15,33 ab	3,58 a
Fosfito + Micronutrientes + Bioestimulante	18,33 a	222,0 a	102,0 a	38,25 a	7,05 a	15,93 a	3,18 ab
Valor de F	35,05**	100,2**	19,92**	23,09**	14,11**	75,74**	17,86**
CV (%)	7,29	4,84	5,48	4,94	6,88	4,45	8,17
DMS	1,60	13,26	7,26	2,52	0,64	0,90	0,37

Médias de quatro repetições apresentadas na coluna, seguidas de mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Duncan.

* nível de significância de 5%

** nível de significância de 1%

ns: não significativo

5.3. Efeito dos fertilizantes na produtividade da cana-de-açúcar

Além da análise foliar da cana-de-açúcar, as variáveis massa de colmos, açúcares totais recuperáveis (ATR), grau Brix (teor de sólidos totais dissolvidos) e teor de sacarose foram avaliados ao final da safra 2007/2008 nos três experimentos. Foi introduzida a variável massa de colmos \times ATR por ser um parâmetro importante para o produtor rural, uma vez que o valor monetário de sua produção é o resultado da produção de colmos e a quantidade de ATR, e o valor desta última estabelecida pelo mercado. Os resultados estão compilados nas Tabelas 32 (experimento 1), 33 (experimento 2) e 34 (experimento 3).

Os valores obtidos para grau Brix, teor de sacarose, massa de colmos, ATR e o produto massa de colmos \times ATR situaram-se nos seguintes intervalos: $22,42 \pm 0,77 - 23,82 \pm 0,49\%$ grau Brix, $84,55 \pm 3,55 - 92,77 \pm 2,65 \%$ teor de sacarose, $170,63 \pm 6,17 - 184,23 \pm 4,58 \text{ kg ton}^{-1}$ ATR, $96,56 \pm 4,17 - 110,75 \pm 4,68 \text{ ton ha}^{-1}$ massa de colmos e $24629 \pm 1632 - 26849 \pm 1023 \text{ kg ha}^{-1}$ para massa de colmos \times ATR dentre os 3 experimentos.

Em cada tratamento, as melhores situações foram definidas como sendo as que produziram os melhores valores de massa de colmos \times ATR.

Tabela 32 - Avaliação da eficiência dos fertilizantes foliares na produtividade da cana-de-açúcar (cana-soca) relativos ao experimento 1 (cana de 30 dias) e safra 2007/2008.

Tratamentos	Brix	Sacarose	ATR	Massa colmos	Massa colmos x ATR	Ganho em produtividade
aplicados 1 mês após o corte	(%)	(%)	(kg ton ⁻¹)	(ton ha ⁻¹)	(kg ha ⁻¹)	(%)
Testemunha T1	21,95 a	83,43 a	168,90 a	111,25 a	18790,1 ab	-
Fosfito T2	22,95 a	86,77 a	173,88 a	105,54 a	18351,3 ab	- 2,3
Micronutrientes T3	22,16 a	82,80 a	167,78 a	94,56 a	15865,3 b	-15,7
Fosfito + Micronutrientes T4	22,56 a	84,87 a	171,78 a	109,82 a	18864,9 ab	0,3
Bioestimulante T5	22,41 a	84,26 a	168,95 a	111,79 a	18886,9 ab	0,5
Fosfito + Bioestimulante T6	22,38 a	84,70 a	172,00 a	117,14 a	20148,1 a	7,2
Micronutrientes + Bioestimulante T7	22,64 a	85,52 a	171,53 a	117,57 a	20166,8 a	7,3
Fosfito + Micronutrientes + Bioestimulante T8	22,31 a	84,04 a	171,75 a	98,49 a	16915,7 ab	-10,0
Valor de F	0,63 NS	0,47 NS	0,43 NS	1,26 NS	1,58*	
CV (%)	3,42	4,25	3,56	13,63	12,92	
DMS	1,13	5,28	8,94	30,36	4912,58	

Médias de quatro repetições apresentadas na coluna, seguidas de mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Duncan.

* nível de significância de 5%

** nível de significância de 1%

ns: não significativo

Tabela 33 - Avaliação da eficiência dos fertilizantes foliares na produtividade da cana-de-açúcar (cana-soca) relativos ao experimento 2 (cana de 90 dias) e safra 2007/2008.

Tratamentos	Brix	Sacarose	ATR	Massa colmos	Massa colmos x	
					ATR	Ganho em produtividade
aplicados 1 mês após o corte	(%)	(%)	(kg ton ⁻¹)	(ton ha ⁻¹)	(kg ha ⁻¹)	(%)
Testemunha T1	23,60 a	90,08 a	178,13 a	92,59 b	16493,1 b	-
Fosfito T2	23,27 a	89,21 a	176,98 a	100,45 ab	17777,6 ab	7,8
Micronutrientes T3	23,07 a	89,37 a	176,63 a	93,84 ab	16575,0 b	0,5
Fosfito + Micronutrientes T4	23,16 a	89,59 a	177,65 a	101,16 ab	17971,1 ab	8,9
Bioestimulante T5	23,50 a	90,40 a	179,73 a	106,52 a	19144,8 a	16,1
Fosfito + Bioestimulante T6	23,17 a	88,75 a	177,13 a	93,39 ab	16542,2 b	0,3
Micronutrientes + Bioestimulante T7	23,07 a	88,72 a	176,25 a	91,88 b	16193,9 b	-1,8
Fosfito + Micronutrientes + Bioestimulante T8	23,49 a	90,78 a	179,93 a	98,66 ab	17751,9 ab	7,6
Valor de F	0,39 NS	0,20 NS	0,23 NS	1,53*	2,04*	
CV (%)	2,87	3,80	3,23	8,58	8,26	
DMS	0,98	5,00	8,45	17,18	2940,90	

Médias de quatro repetições apresentadas na coluna, seguidas de mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Duncan.

* nível de significância de 5%

** nível de significância de 1%

ns: não significativo

Tabela 34 - Avaliação da eficiência dos fertilizantes foliares na produtividade da cana-de-açúcar (cana-soca) relativos ao experimento 3 (cana de 150 dias) e safra 2007/2008.

Tratamentos	Brix	Sacarose	ATR	Massa colmos	Massa colmos x	
					ATR	Ganho em produtividade
aplicados 1 mês após o corte	(%)	(%)	(kg ton ⁻¹)	(ton ha ⁻¹)	(kg ha ⁻¹)	(%)
Testemunha T1	24,00 a	94,07 a	186,90 a	89,10 b	16652,8 b	-
Fosfito T2	23,66 a	91,81 a	182,73 a	94,38 ab	17246,1 ab	3,6
Micronutrientes T3	23,88 a	92,79 a	183,30 a	98,93 ab	18133,9 ab	8,9
Fosfito + Micronutrientes T4	23,94 a	93,39 a	185,20 a	98,66 ab	18271,8 ab	9,7
Bioestimulante T5	23,49 a	91,23 a	182,25 a	103,57 a	18875,6 a	13,3
Fosfito + Bioestimulante T6	23,83 a	92,70 a	184,43 a	94,20 ab	17373,3 ab	4,3
Micronutrientes + Bioestimulante T7	23,88 a	93,11 a	185,05 a	100,71 a	18636,4 a	11,9
Fosfito + Micronutrientes + Bioestimulante T8	23,84 a	93,03 a	184,03 a	94,13 ab	17322,7 ab	4,0
Valor de F	0,55 NS	0,64 NS	0,37 NS	1,97*	1,71*	
CV (%)	1,85	2,40	2,68	6,81	6,90	
DMS	0,65	3,28	7,22	13,55	2530,01	

Médias de quatro repetições apresentadas na coluna, seguidas de mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Duncan.

* nível de significância de 5%

** nível de significância de 1%

ns: não significativo

Analisando os resultados descritos nas Tabelas 33, 34 e 35, os maiores valores para grau Brix, teor de sacarose e ATR foram observados para cana-de-açúcar do experimento 3. Porém os resultados obtidos em todos os experimentos para estas variáveis não foram estatisticamente diferentes ($P < 0,05$) pelo Teste de Duncan. Apenas para as variáveis massa de colmos e também para massa de colmos \times ATR os resultados obtidos para os tratamentos T5 (experimento 2 e 3) e T7 (experimento 3) foram estatisticamente diferentes dos resultados obtidos para a testemunha ao nível de 95% de confiança. Neste sentido, o ganho obtido com o tratamento T5 (bioestimulante) foi de 16% no experimento 2 e de 13% no experimento 3, e com o tratamento T7 (bioestimulante + micronutrientes) foi de 12% no experimento 3. Os resultados do grau Brix, teor de sacarose, ATR, massa de colmos e o produto massa de colmos \times ATR nos 3 experimentos estão ilustrados nas Figuras 22, 23, 24, 25 e 26, respectivamente.

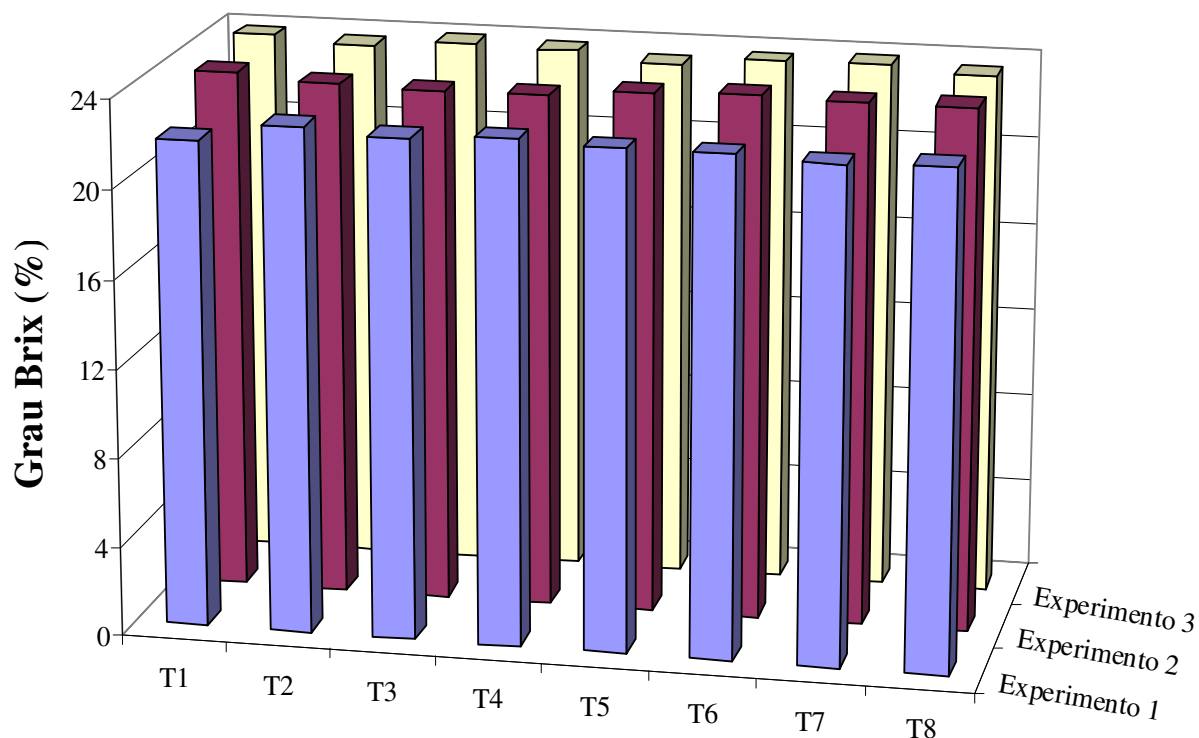


Figura 22 - Efeito dos tratamentos T1 - T8 no grau Brix da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.

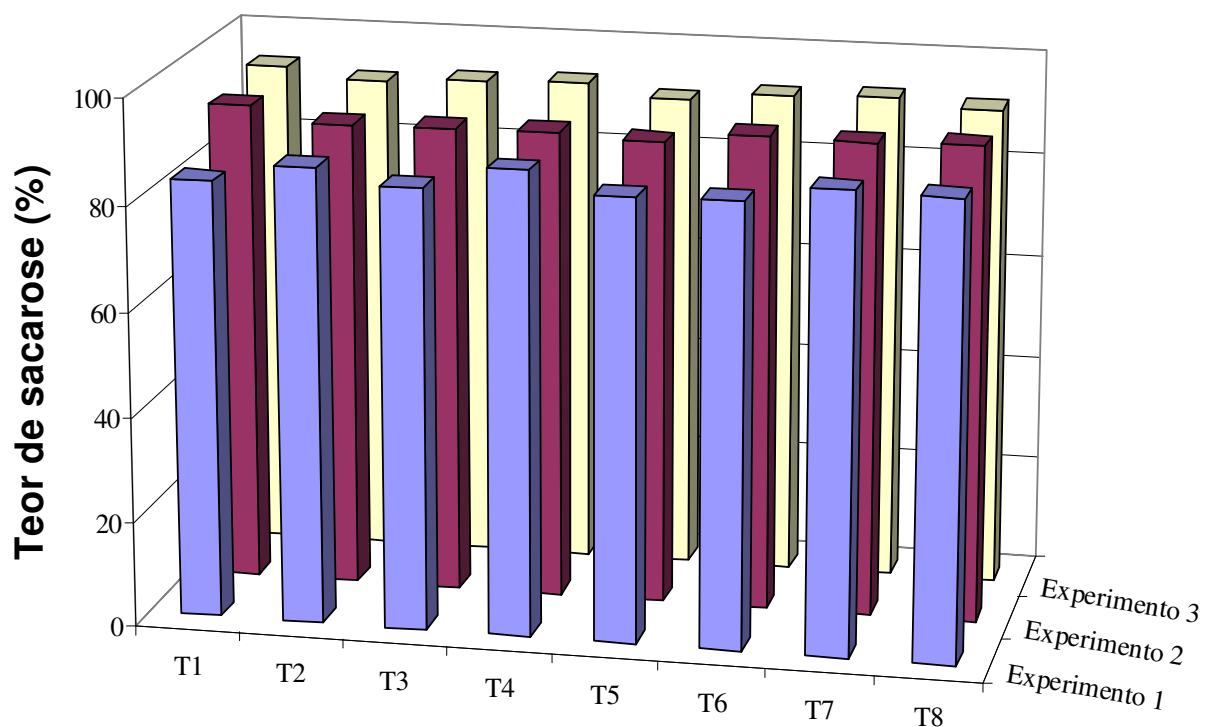


Figura 23 - Efeito dos tratamentos T1 - T8 no teor de sacarose da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.

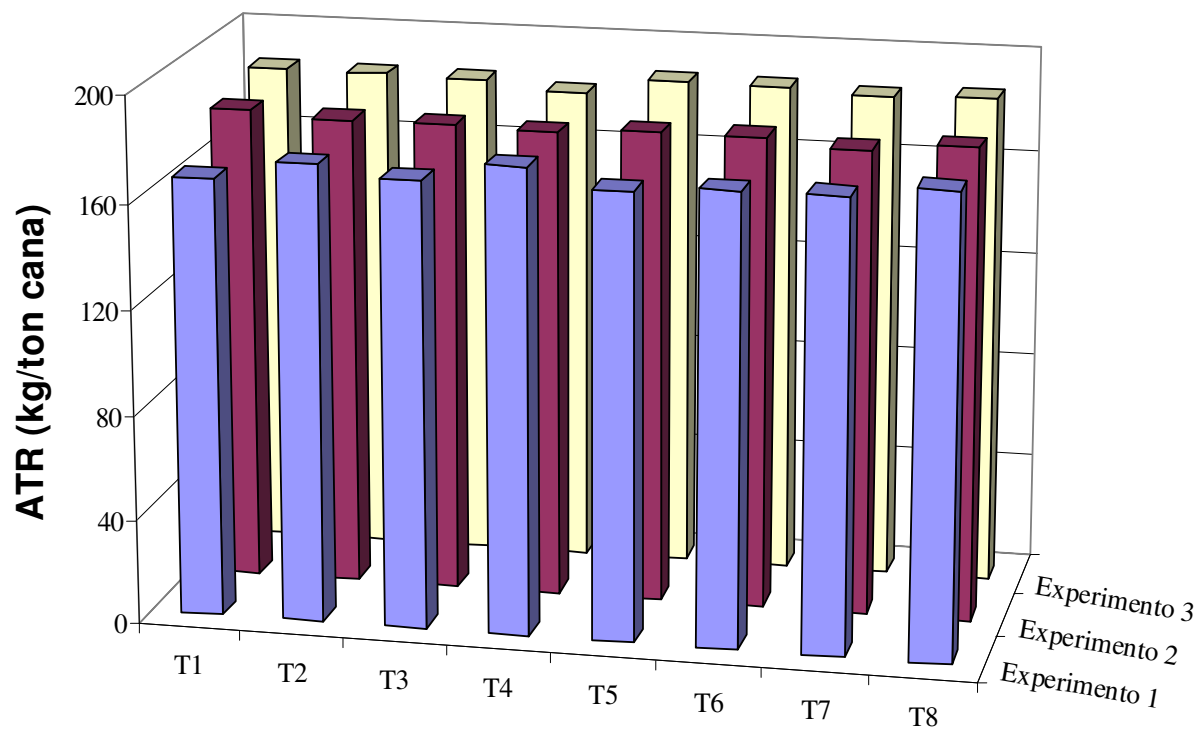


Figura 24 - Efeito dos tratamentos T1 - T8 na ATR da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.

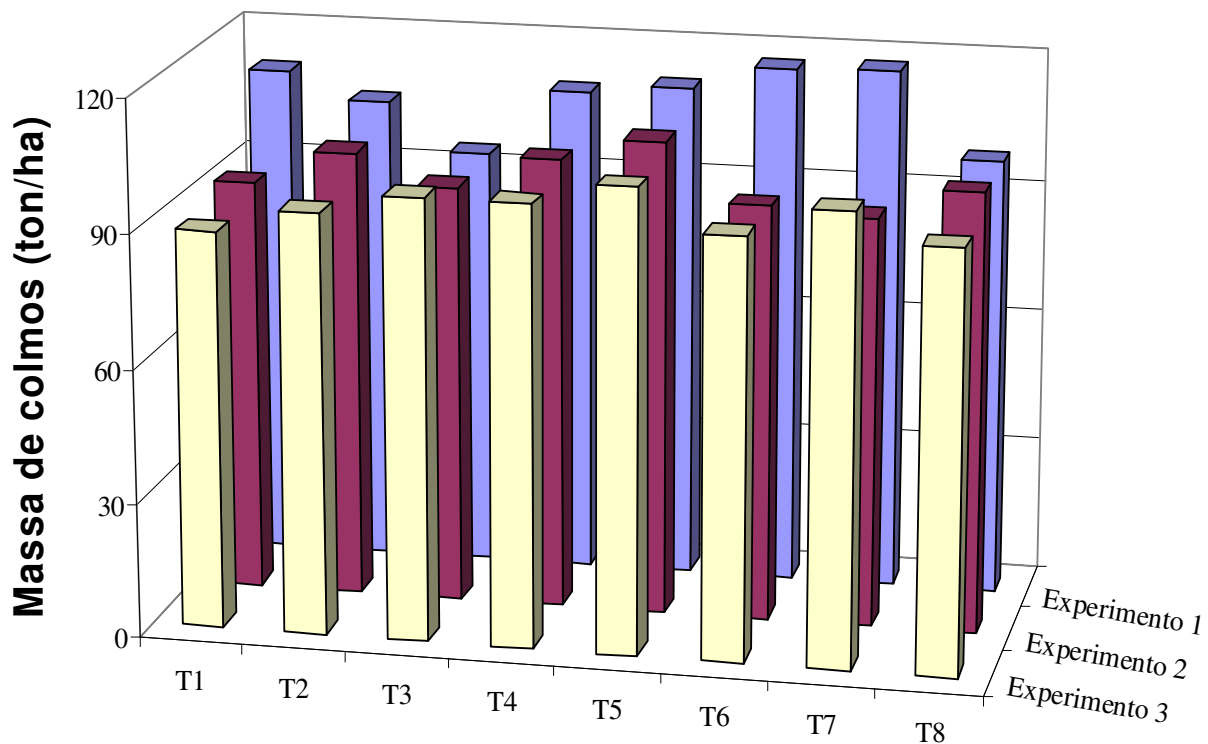


Figura 25 - Efeito dos tratamentos T1 - T8 na massa de colmos da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.

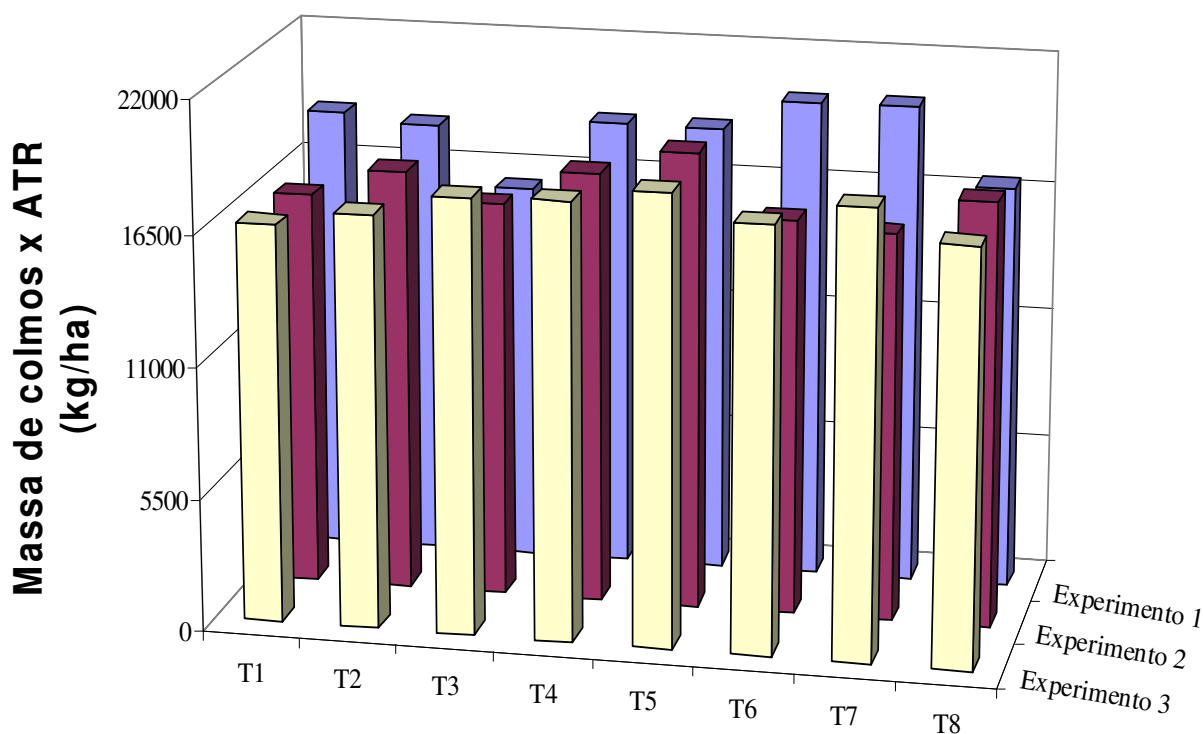


Figura 26 – Efeito dos tratamentos T1 - T8 no produto massa de colmos x ATR da cana-de-açúcar dos três experimentos da safra 2007/2008.

É importante ressaltar que as maiores quantidades de massa de colmos do experimento 1 podem estar relacionada com: i) época de aplicação dos tratamentos (T2 – T8), os fertilizantes foram aplicados nas folhas de cana-de-açúcar no início do ciclo (novembro/2007), enquanto que nos experimentos 2 e 3 a aplicação foi em janeiro e março de 2008, respectivamente, ou ii) a variação na concentração de alguns elementos como P, Ca, K e Mg no solo delimitado para o experimento 1, que é cerca de 2 vezes maior do que os teores encontrados no experimento 3. Um destes dois fatores ou até mesmos os dois poderiam ter contribuídos para a maior produtividade alcançada no experimento 1.

Para checar se estes fatores seriam os responsáveis pela maior massa de colmos obtida no experimento 1, foi aplicado o Teste de Dunnett entre as testemunhas dos experimentos 1, 2 e 3 utilizando todos os resultados obtidos para as variáveis de produtividade. O resultado do teste mostrou que não houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre os resultados obtidos para as variáveis industriais nos 3 experimentos. Com isso a variação na concentração dos nutrientes no solo não foi o fator responsável pela maior massa de colmos obtida no experimento 1. Desta maneira, podemos dizer que a ação dos fertilizantes foliares foram os responsáveis pelos diferentes ganhos em produtividade. Neste sentido, as melhores situações foram definidas como sendo os resultados obtidos para o produto massa de colmos \times ATR. Pelos resultados expostos, ficou evidenciado que o tratamento T5 com bioestimulante foi o mais eficaz para aumentar a produtividade da cultura de cana-de-açúcar, resultando em aumento de 16% quando aplicado a cana-de-açúcar de 3 meses (experimento 2) e 13% quando aplicado a cana-de-açúcar de 5 meses (experimento 3).

5.4. Influência da variação da concentração da solução de bioestimulante na produção da cana-de-açúcar: determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas, massa de colmos e ATR da cana-de-açúcar

Com o método otimizado e validado para determinação multielementar de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg nos digeridos de folha de cana-de-açúcar, curvas analíticas foram obtidas e apresentaram bons coeficientes de correlação ($R > 0,9985$), baixos desvios padrão relativo ($RSD \leq 4,1$) e limites de detecção satisfatórios para análise destes nutrientes em folhas de cana-de-açúcar. O método foi aplicado para determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em amostras de folhas de cana-de-açúcar digeridas conforme procedimento descrito no item 4.3 *Amostragem e preparo das amostras*, e os resultados podem ser visualizados nas Tabelas 35, 36, 37 e 38.

É importante ressaltar que a concentração dos nutrientes na folha de cana-de-açúcar que receberam os tratamentos (T1-T3) aumentou quando comparados com os valores da testemunha (T0), confirmando o mesmo panorama observado no testes realizados na safra anterior. As concentrações mais baixas dos nutrientes em todas as coletas foram determinadas nas folhas de cana-de-açúcar da testemunha (T0) e os mais elevados, geralmente, para T2. Semelhante ao observado no ano anterior, os maiores teores foram obtidos para K, seguido por $Ca > Mg > Fe > Mn > Zn > Cu$. Os intervalos de concentração para os nutrientes foram: 6,1 – 9,5 mg kg⁻¹ Cu, 75,1 – 111,1 mg kg⁻¹ Fe, 48,6 – 72,4 mg kg⁻¹ Mn, 25,5 – 51,0 mg kg⁻¹ Zn, 3,1 – 7,3 g kg⁻¹ Ca, 10,5 – 16,9 g kg⁻¹ K e 1,2 – 3,8 g kg⁻¹ Mg.

Tabela 35 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a coleta feita antes dos tratamentos T0 - T3 no experimento 4 (fevereiro de 2009) da safra 2008/2009.

Tratamento	Elementos						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T0	6,2 \pm 0,5	75,1 \pm 3,5	48,6 \pm 2,4	26,2 \pm 1,7	3,1 \pm 0,3	11,6 \pm 0,7	1,2 \pm 0,1
T1	6,1 \pm 0,4	78,8 \pm 4,7	50,2 \pm 2,1	26,4 \pm 1,6	3,8 \pm 0,2	10,5 \pm 0,8	1,4 \pm 0,1
T2	6,3 \pm 0,4	77,5 \pm 3,1	49,9 \pm 2,2	25,8 \pm 2,1	3,5 \pm 0,2	10,9 \pm 0,6	1,3 \pm 0,1
T3	6,2 \pm 0,6	76,4 \pm 2,4	49,0 \pm 1,9	25,5 \pm 2,0	3,4 \pm 0,3	11,0 \pm 0,9	1,2 \pm 0,1

Tabela 36 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 2ª coleta do experimento 4 (abril de 2009).

Tratamento	Elementos						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T0	7,0 \pm 0,4	81,0 \pm 5,5	52,1 \pm 3,4	30,3 \pm 2,7	3,9 \pm 0,2	12,4 \pm 0,7	1,5 \pm 0,1
T1	7,4 \pm 0,3	84,3 \pm 6,7	55,3 \pm 2,9	34,8 \pm 2,6	4,5 \pm 0,3	13,5 \pm 0,9	1,9 \pm 0,2
T2	7,7 \pm 0,5	87,1 \pm 4,1	57,4 \pm 4,2	35,4 \pm 2,5	4,8 \pm 0,2	13,9 \pm 1,0	2,2 \pm 0,1
T3	7,6 \pm 0,6	86,9 \pm 6,4	56,7 \pm 4,9	35,0 \pm 2,4	4,4 \pm 0,4	13,0 \pm 1,2	2,1 \pm 0,2

Tabela 37 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 3ª coleta do experimento 4 (junho de 2009).

Tratamento	Elementos						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T0	7,3 \pm 0,5	84,0 \pm 4,5	55,1 \pm 4,4	33,3 \pm 2,2	4,3 \pm 0,3	12,9 \pm 0,8	1,9 \pm 0,1
T1	8,4 \pm 0,6	93,3 \pm 5,7	61,4 \pm 3,9	39,8 \pm 2,9	5,7 \pm 0,4	14,2 \pm 0,7	2,4 \pm 0,2
T2	8,9 \pm 0,4	97,4 \pm 6,1	63,0 \pm 4,6	41,4 \pm 3,5	6,1 \pm 0,4	14,9 \pm 1,1	2,9 \pm 0,2
T3	8,5 \pm 0,7	96,7 \pm 7,4	60,7 \pm 3,9	40,1 \pm 3,4	5,9 \pm 0,3	14,5 \pm 0,9	2,6 \pm 0,1

Tabela 38 - Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=4$) de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) e para Ca, K e Mg (g kg^{-1}) nas amostras de folhas de cana-de-açúcar (massa seca) por HR-CS FAAS referentes a 4ª coleta do experimento 4 (agosto de 2009).

Tratamento	Elementos						
	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	K	Mg
T0	8,1 \pm 0,6	93,4 \pm 6,5	60,3 \pm 3,4	39,4 \pm 2,9	5,2 \pm 0,2	14,0 \pm 1,0	2,5 \pm 0,3
T1	9,2 \pm 0,7	108,9 \pm 7,7	70,7 \pm 4,9	48,1 \pm 3,1	6,9 \pm 0,6	16,2 \pm 0,9	3,4 \pm 0,3
T2	9,5 \pm 0,5	111,2 \pm 7,1	72,4 \pm 4,1	51,0 \pm 3,8	7,3 \pm 0,3	16,9 \pm 1,3	3,8 \pm 0,2
T3	9,4 \pm 0,6	109,7 \pm 8,4	71,5 \pm 3,8	49,9 \pm 3,9	7,0 \pm 0,5	15,9 \pm 1,2	3,6 \pm 0,4

Nos resultados do experimento 4, os teores de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg nas folhas dos tratamentos T1 – T3 foram estatisticamente diferentes dos teores foliar da testemunha (T0) ao nível de 95% de confiança em: Cu (T2 – coleta junho e agosto/2009), Fe (T2 – coleta junho e agosto/2009), Mn (T1, T2 e T3 – coleta agosto/2009), Zn (T1, T2 e T3 – coleta junho e agosto/2009), Ca (T2 – coleta em abril/2009; T1, T2 e T3 – coleta junho e agosto/2009), K (T2 – coleta agosto/2009) e Mg (T1, T2, T3 – coleta abril, junho e agosto/2009). Não foram observadas diferenças significativas ao nível de 95% de confiança entre os teores de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg entre a testemunha (T1) e os tratamentos (T1-T3) na coleta realizada em fevereiro/2009 (coleta realizada antes da aplicação do bioestimulante). Comparando os teores obtidos para os nutrientes neste experimento com os adequados Cu (6,0 – 15 mg kg⁻¹), Fe (40 – 250 mg kg⁻¹), Mn (25 – 250 mg kg⁻¹), Zn (1,0 – 50 mg kg⁻¹), Ca (2,0 – 8,0 g kg⁻¹), K (10 – 16 g kg⁻¹) e Mg (1,0 – 3,0 g kg⁻¹) para a cultura de cana-de-açúcar, observa-se que a concentração de K (nos tratamentos T1 e T2 – coleta em agosto/2009) e Mg (para os tratamentos T1, T2 e T3 – coleta agosto/2009) estão acima dos adequados (RAIJ; CANTARELLA; QUAGGIO, 1996).

Além da análise foliar da cana-de-açúcar ao longo do tempo, as variáveis massa de colmos, ATR (açúcares totais recuperáveis) e o produto das variáveis massa de colmos \times ATR também foram avaliados ao término da safra 2008/2009 (Tabela 39).

Tabela 39 - Avaliação da eficiência dos fertilizantes foliares, aplicados aos 90 dias, na produtividade da cana-de-açúcar (cana-soca) relativa à safra 2008/2009.

Tratamento	Massa de colmos (ton/ha)	ATR (kg/ton cana)	Massa colmos x ATR (kg/ha)	Ganho em produtividade (%)
T0	120,0 ± 13,0	160,6 ± 1,5	19272,0 ± 109,5	-
T1	123,6 ± 16,1	159,0 ± 7,0	19652,4 ± 112,7	2
T2	122,0 ± 20,0	158,3 ± 2,3	19312,6 ± 146,0	0,2
T3	123,4 ± 16,1	157,4 ± 8,9	19423,2 ± 143,3	0,8

Como a variável massa de colmos x ATR é o parâmetro mais importante para o produtor de cana-de-açúcar, a Figura 27 ilustra a influência dos tratamentos propostos com bioestimulante (T0, T1, T2 e T3) para a massa de colmos x ATR.

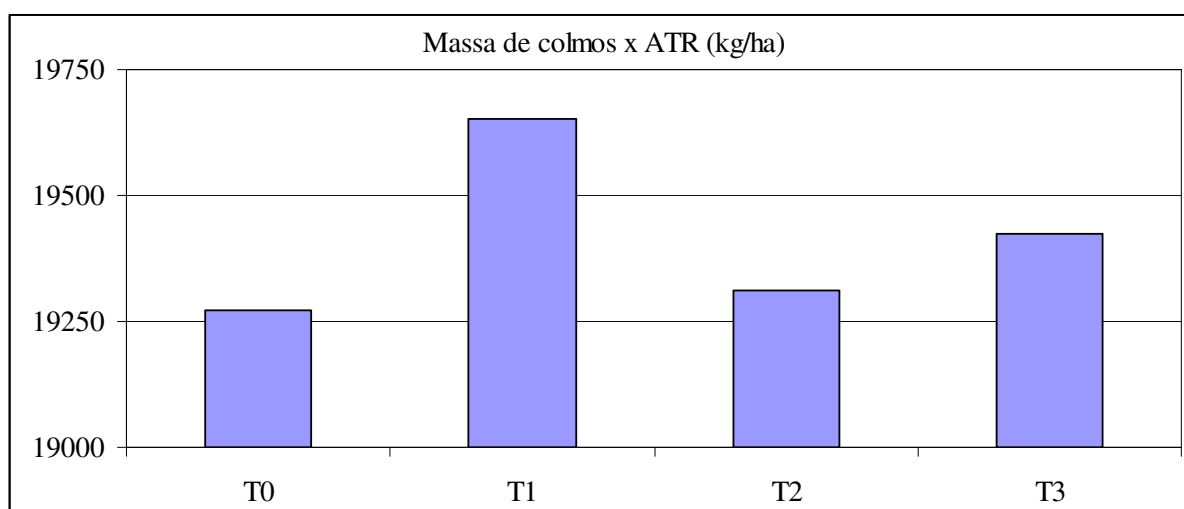


Figura 27 - Efeito dos tratamentos T0 - T3 no produto massa de colmos x ATR para a cana-de-açúcar do experimento 4 da safra 2008/2009.

Novamente, as melhores situações foram definidas como sendo as que produziram os melhores valores para massa de colmos x ATR. Neste experimento, o maior ganho em produtividade aproximou de 2%, que é pouco significativo. Esse resultado contrasta com o obtido no período anterior, quando a produtividade aumentou em 16% (experimento 2) e 13% (experimento 3). Deve ser comentado que os resultados de 2008 referem-se à cana-

soca com três anos de cultivo, e na safra 2008/2009 a planta se aproxima da fase final de seu ciclo produtivo, o que pode limitar mais a produtividade do canavial. Como o experimento foi realizado numa cultura comercial, a lixiviação dos nutrientes do solo, a exportação de nutrientes via colheita, a falta de uma adubação corretiva mais eficiente, ou a não reposição adequada dos nutrientes no solo podem ter contribuído com a baixa produtividade obtida na safra 2008/2009.

Os experimentos feitos nas safras de 2007/2008 e 2008/2009 deveriam ser expandidos para um ciclo completo da cultura de cana-de-açúcar, desde a cana-planta até a cana de último corte. Desta maneira informações mais detalhadas seriam obtidas.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação dos principais macro e micronutrientes em solo ou plantas envolve o emprego de várias técnicas e metodologias analíticas, tornando a análise química demorada. A possibilidade de empregar a HR-CS FAAS para determinar esses nutrientes em solo ou plantas abre novas possibilidades para a nutrição mineral de plantas. Os bons resultados obtidos para todos os nutrientes estudados confirmam a aplicabilidade da técnica na determinação sequencial de Cu, Fe, Mn e Zn em solos e de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar.

A HR-CS FAAS permitiu a determinação multielementar de Cu, Fe, Mn e Zn em solo por meio do uso de linhas atômicas menos sensíveis (secundária e adjacente), que permitiu reduzir a sensibilidade das medidas e estender o intervalo linear de calibração do Fe; e principais de Cu, Mn e Zn, possibilitando que a análise das amostras fosse feita em um único extrato sem necessidade de diluições. O método apresentou boa exatidão e precisão, podendo ser implementado em análises químicas de rotina dedicada ao conhecimento da fertilidade do solo.

A determinação de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar por HR-CS FAAS foi possível porque as seguintes estratégias foram adotadas: i – a utilização de comprimentos de ondas com diferentes sensibilidades (principal, secundário e o adjacente), ii – o emprego de diferentes absorvância integrada nos comprimentos de onda equivalente a 1 pixel para Ca, K, e Mg, 3 pixels para Cu e Zn, e 5 pixels para Fe e Mn, e iii – a possibilidade de utilizar a correção pelos mínimos quadrados (LSBC) para eliminar a interferência de bandas moleculares de NO na determinação de Zn.

Os teores médios de Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K e Mg em folhas de cana-de-açúcar nos experimentos realizados com a cana-de-açúcar das safras de 2007/2008 e 2008/2009 aumentou gradativamente com a maturação da cana-de-açúcar. Os teores mais elevados foram observados para K, seguido pela ordem $Ca > Mg > Fe > Mn > Zn > Cu$. Os Testes de Duncan e Student revelaram que os teores dos nutrientes nas folhas de cana-de-açúcar das testemunhas foram estatisticamente diferentes ($P > 0,05$) dos teores encontrados nas folhas de cana-de-açúcar submetidas aos 7 tratamentos. Estes resultados comprovam a maior absorção de nutrientes pela planta. Dentre os nutrientes avaliados, apenas o Mg apresenta concentrações acima daquela recomendada em folhas de cana-de-açúcar.

Com relação a produtividade da cana-de-açúcar, no estudo realizado com a safra de 2007/2008 a maior quantidade de massa de colmos foi obtida para o experimento 1, e depois para o experimento 2 e 3, respectivamente. No entanto os valores de ATR, grau Brix e sacarose foram ligeiramente mais elevados na cana-de-açúcar do experimento 3. Os resultados ($n= 4$) obtidos para a testemunha e tratamentos foram avaliados pelos Testes de Student e Duncan. De acordo com os testes, apenas os resultados obtidos para massa de colmos e para massa de colmos \times ATR os tratamentos no experimento 2 (cana com 90 dias) e experimento 3 (cana com 150 dias) foram estatisticamente diferentes ($P > 0,05$) dos obtidos para a testemunha.

Em cada tratamento, as melhores situações foram definidas como sendo as que produziram os melhores valores para massa de colmos \times ATR. O Teste de Duncan mostrou que os resultados obtidos para massa de colmos \times ATR nos tratamentos T5 (experimento 2 e 3) e T7 (experimento 3) foram estatisticamente diferentes dos obtidos para testemunha ao nível de 95% de confiança. Nestas situações, o ganho alcançado com T5 (bioestimulante) foi de 16% no experimento 2 e 13% no experimento 3, e com T7 (bioestimulante + micronutrientes) de 12% no experimento 3. Levando em consideração o

maior ganho em produtividade alcançado, o tratamento 5 com bioestimulante, aplicado às folhas de cana-de-açúcar com 90 dias, foi o fertilizante escolhido para dar seguimento aos estudos realizados na safra seguinte.

Na safra de 2008/2009, o maior ganho em produtividade aproximou de 2%, o que é pouco significativo. Esse resultado contrasta com o obtido no período anterior, quando ganhos em produtividade foram de 16%. Provavelmente a cana desta safra aproxima-se da fase final de seu ciclo produtivo, visto que é uma cana de 4 anos de cultivo e se aproxima do final do ciclo de produção (5 anos), ou também a lixiviação dos nutrientes do solo e a não reposição adequada desses nutrientes devem ser consideradas como fatores importantes de produtividade.

REFERÊNCIAS

ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C.; BERTON, R. S. Comparison of methods to evaluate heavy metal in organic wastes. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27, p. 1125-1135, 1996.

ALFONSI, R. R. **Condições climáticas para cana-de-açúcar**. Campinas: Fundação Cargil, 1987.

AMBROSANO, E. J.; WUTKE, E. B.; AMBROSANO, G. M. B.; BULISANI, E. A.; BORTOLETTO, N.; MARTINS, A. L. M.; PEREIRA, J. C. V. N. A.; DE SORDI, G. Resposta da aplicação de micronutrientes no cultivo de feijão irrigado no inverno. **Scientia Agrícola**, v. 53, n. 2/3, p. 273-279, 1996.

ANDERSON, K. Micro-digestion and ICP-AES analysis for the determination of macro and micro elements in plant tissues. **Atomic Spectroscopy**, v. 17, n. 1, p. 30-33, 1996.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists International**. 18th ed. Gaithersburg, 2006. Cap. 3.

BALL, D. F.; PERKINS, D. F. Plant analysis by X-ray fluorescence spectrography - determination of calcium and potassium. **Nature**, v. 194, n. 4834, p. 1163-1165, 1962.

BASTA, N. T.; TABATABAI, M. A. Determination of total potassium, sodium, calcium, and magnesium in plant materials by ion chromatography. **Soil Science Society of America Journal**, v. 49, n. 1, p. 76-81, 1985.

BATAGLIA, O. C.; SANTOS, W. R. Estado nutricional de plantas perenes: avaliação e monitoramento. **Informações Agronômicas**, v. 96, p. 1-8, 2001.

BATAGLIA, O. C.; FURLANI, A. M. C.; TEIXEIRA, J. P. F.; FURLANI, P. R.; GALLO, J. R. **Métodos de análise química de plantas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1983. (Boletim Técnico 78).

BAUMGARTEN, A. **Methods of chemical and physical evaluation of substrates for plants**. Campinas: Instituto Agronômico, 2002. (Documento IAC 70).

BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; WEIBE, R. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. **Frenesius Journal Analytical Chemistry**, v. 355, n. 3/4, p. 300-303, 1996.

BEVILAQUA, G. A. P.; SILVA FILHO, P. M.; POSSENTI, J. C. Aplicação foliar de cálcio e boro e componentes de rendimentos e qualidade de sementes de soja. **Ciência Rural**, v. 32, p. 31-34, 2002.

BLACKBURN, F. **Sugar-cane**. London: Longman, 1984.

BOHRER, D.; HEITMANN, U.; HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; WELZ, B.; BERTAGNOLLI, D. Determination of aluminum in highly concentrated iron samples: study of interferences using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 1012-1018, 2007.

BONNETT, G. D.; SALTER, B.; BERDING, N.; HURNEY, A. P. Environmental stimuli promoting sucker initiation in sugarcane. **Field Crops Research**, v. 92, p. 219-230, 2005.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v.18, n. 18, p. 58-67, 2005.

BRACKMANN, A.; GIEHL, R. F. H.; SESTARI, I.; STEFFENS, C. A. Fosfitos para controle de podridões pós-colheita em maçãs “Fugi” durante o armazenamento refrigerado. **Ciência Rural**, v. 34, p. 1039-1042, 2004.

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S.; DECHEN, A. R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 6, n. 2, p. 83-88, 1982.

CAMARGO, P. N.; SILVA, O. **Manual de adubação foliar**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1975.

CASTRO, P. R. C. Maturadores químicos em cana-de-açúcar. **Saccharum**, v. 1, p. 12-16, 1999.

COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira:** cana-de-açúcar. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/1cana_de_acucar.pdf>. Acesso em: 10 out. 2010.

COOPERATIVA DOS PRODUTORES DE CANA, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Recomendação de adubação para a cultura da cana-de-açúcar.** Piracicaba: Centro de Tecnologia Copersucar, 1988.

COSTA, M. C. G.; MAZZA, J. A.; VITTI, G. C.; JORGE, L. A. C. Distribuição radicular, estado nutricional, produção de colmos e de açúcar em soqueiras de dois cultivares de cana-de-açúcar em solos distintos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1503-1514, 2007.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 10, p. 1699-1723, 1995.

DERDERIAN, N. Determination of calcium and magnesium in plant material with EDTA. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 12, p. 1796-1798, 1961.

DIAS, F. L. F.; ROSSETO, R. **Calagem e adubação da cana-de-açúcar.** Piracicaba: Agronômica Ceres, 2006.

DOOREMBOS, J.; KASSAM, A. H. **Efectos del agua sobre el rendimiento de los cultivos.** Roma: FAO, 1979.

ELWALI, A. M. O.; GASCHO, G. J. Soil testing, foliar analysis, and DRIS as guide for sugarcane fertilization. **Agronomy Journal**, v. 84, n. 3, p. 466-470, 1984.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Brasília, 1999.

FARAGO, M. E.; MEHRA, A. **Plants and the chemical elements.** Weinheim: Wiley-VCH, 1994.

FASSEL, V. A.; MOSSOTTO, V. G.; GROSSMAN, W. E. L.; KNISELEY, R. N. Evaluation of spectral continua as primary sources in atomic absorption spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 22, n. 2, p. 347-357, 1966.

FERNANDO, R.; CALLOWAY, C. P. Jr.; JONES, B. T. Continuum source atomic absorption spectrometry in acetylene flame with improved detection limits. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 14, p. 1556-1560, 1992.

FERREIRA, J. R.; ZAGATTO, E. A. G.; ARRUDA, M. A. Z.; BRIENZA, S. M. B. Determination of zinc in plant by flow injection spectrophotometry with ion-exchange separation. **Analyst**, v. 115, n. 6, p. 779-782, 1990.

FLOREK, S.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, T. Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 355, n. 3/4, p. 269-271, 1996.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Preliminary 2009 data available for selected countries and products**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em: 20 jan. 2009.

GOES, T.; MARRA, R.; SILVA, G. S. Setor sucroalcooleiro no Brasil: situação atual e perspectivas. **Revista de Política Agrícola**, v. 17, n. 2, p. 39-51, 2008.

GOYAL, S. S.; HAFEZ, A. A. R.; RAINS, D. W. Simultaneous determination of total sodium, potassium, magnesium, and calcium in plant-tissues using acid digestion and ion chromatography. **Agronomy Journal**, v. 85, n. 6, p. 1192-1197, 1993.

HARDY, G. E. S.; BARRETT, S.; SHEARER, B. L. The future of phosphite as a fungicide to control the soil borne plant pathogen *Phytophthora cinnamomi* in natural ecosystems. **Australasian Plant Pathology**, v. 30, p. 133-139, 2001.

HARNLY, J. M. Multielement atomic absorption with a continuum source. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 933-943A, 1986.

HARNLY, J. M.; O'HAVER, T. C.; GOLDEN, B.; WOLF, W. R. Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometer. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 12, p. 2007-2014, 1979.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

HIEFTJE, G. M. Atomic-absorption spectrometry - has it gone or where is it going? **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 4, n. 2, p. 117-122, 1989.

JACKSON, T. J.; BURGESS, T.; COLQUHOUN, I.; HARDY, G. E. S. Actions of the fungicide phosphite on *Eucalyptus marginata* inoculated with *Phytophthora cinnamomi*. **Plant Pathology**, v. 49, p. 147-154, 2000.

KELIHER, N.; WOHLERS, C. C. High resolution atomic absorption spectrometry using an echelle grating monochromator. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 682-687, 1974.

KIRKBY, E. A.; ROMHELD, V. **Micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade**. Piracicaba: IPNI, 2007. (Informações Agronômicas 118).

KONIECZYNSKI, P.; WESOŁOWSKI, M. Total phosphorus and its extractable form in plant drugs. Interrelation with selected micro- and macroelement. **Food Chemistry**, v. 103, n. 1, p. 210-216, 2007.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, n. 2, p. 421-428, 1978.

MALAVOLTA, E. **Nutrição de plantas**. São Paulo: Ed. USP, 1985.

MALAVOLTA, E. **ABC da análise de solos e folhas: amostragem, interpretação e sugestões de adubação**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1992.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: Livrocere, 1997.

MALMSTADT, H. V.; HADJIIOANNOU, T. P. Rapid and accurate automatic titration method for the determination of calcium and magnesium in plant material with EDTA titrant. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 418-420, 1959.

MANGELSDORF, A. J. **Um programa de melhoramento da cana-de-açúcar para a agroindústria canavieira do Brasil**. Rio de Janeiro: Instituto do Açúcar e do Alcool, 1966.

MARCZENKO, Z.; BALCERZAK, M. **Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis**. Amsterdam: Elsevier, 2000.

MARSHALL, J.; OTTAWAY, B. J.; OTTAWAY, J. M.; LITTLEJOHN, W. D. Continuum-source atomic absorption spectrometry-new lamps for old. **Analytica Chimica Acta**, v. 180, n. 1, p. 357-371, 1986.

MATEJOVIC, I.; DURACKOVA, A. A comparison of microwave digestion, wet and dry mineralization, and solubilization of plant-sample for determination of calcium, magnesium, potassium, phosphorus, sodium, iron, zinc, copper, and manganese. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 25, n. 9/10, p. 1277-1288, 1994.

MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of the Mehlich-2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 15, n. 12, p. 1409-1416, 1984.

MINGORANCE, M. D. Focused microwave-assisted digestion of vegetable materials for the determination of essential mineral nutrients. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, n. 3, p. 153-158, 2002.

MOKGALAKA, N. S.; McCRINDLE, R. I.; BOTHA, B. M. Multielement analysis of tea leaves by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulization (Al, Ba, Ca, Mg, Mn and Zn). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 10, p. 1375-1378, 2004.

NEVES, E. M.; DAYOUB, M.; DRAGONE, D. S.; NEVES, M. F. Citricultura brasileira: efeitos econômico-financeiros, 1996-2000. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, n. 2, p. 432-436, 2001.

O'HAVER, T. C. Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects. **Analyst**, v. 109, n. 3, p. 211-217, 1984.

OLIVEIRA, S. R.; RAPOSO JUNIOR, J. L.; GOMES NETO, J. A. Fast determination multi-element determination of Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn and Zn for foliar diagnosis using HR-CS FAAS: feasibility of secondary lines, side pixel registration and least-squares background correction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p. 593-596, 2009.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; McMAHON, T. A. Update world map of the Köppen-Geiger climate classification. **Hydrology and Earth System Science**, v. 11, n. 5, p. 1633-1644, 2007.

POLIDORO, J. C.; MEDEIROS, A. F. A.; XAVIER, R. P.; MEDEIROS, J. A.; BODDEY, R. M.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S. Evaluation of techniques for determination of molybdenum in sugarcane leaves. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 1/2, p. 77-91, 2006.

RAIJ, B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônômico de Campinas, 1996. (Boletim Técnico 100).

RAPOSO JUNIOR, J. L.; OLIVEIRA, S. R.; CALDAS, N. M.; GOMES NETO, J. A.; Evaluation of alternates lines of Fe for sequential multi-element determination of Cu, Fe, Mn and Zn in soil extracts by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 627, n. 2, p. 198-202, 2008.

REIS JUNIOR, R. A.; MONNERAT, P. H. Diagnose nutricional da cana-de-açúcar em Campos dos Goytacazes, RJ. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 367-372, 2002.

ROSOLÉM, C. A. **Adubação foliar**. Brasília: EMBRAPA, 1984. (Documento 14).

ROSOLÉM, C. A.; MARCELLO, C. S. Crescimento radicular e nutrição mineral da soja em função da calagem e adubação fosfatada. **Scientiae Agricola**, v. 55, n. 3, p. 448-455, 1998.

SAINDRENAN, P.; BACHIETTO, T.; BOMPEIX, G. Modification of the phosphate induced resistance response in leaves of cowpea infected with phytophthora - cryptogea by alpha - aminooxyacetate. **Plant Science**, v. 58, n. 2, p. 245-252, 1998.

SAPKOTA, A.; KRACHLER, M.; SCHOLZ, C.; CHEBURKIN, A. K.; SHOTYK, W. Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plants samples using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 540, n. 2, p. 247-256, 2005.

SCHUETZ, M.; MURPHY, J.; FIELDS, R. E.; HARNLY, J. M. Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 12, p. 1895-1912, 2000.

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

SMILLIE, R.; GRANT, B. R.; GUEST, D. The mode of action of phosphite - evidence for both direct and indirect modes of action on phytophthora spp in plants. **Phytopathology**, v. 79, n. 9, p. 921-926, 1989.

SMITH, D. M.; INMAN-BAMBER, N. G.; THORBURN, P. J. Growth and functions of the sugarcane root system. **Field Crops Research**, v. 92, n. 2/3, p. 169-183, 2005.

UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Dados e cotações**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica>>. Acesso em: 10 out. 2010.

VITTI, G. C.; MAZZA, J. A. **Planejamento, estratégias de manejo e nutrição da cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: POTAFÓS, 2002. (Informações Agronômicas 97).

VITTI, G. C.; OLIVEIRA, D. B.; QUINTINO, T. A. **Micronutrientes na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 2006.

VITTI, G. C.; FAVARIN, J. L.; GALLO, L. A.; PIEDADE, S. M. S.; FARIA, M. R. M.; CICARONE, F. Foliar elementary sulfur assimilation by soybean. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 2, p. 225-229, 2007.

WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 7, n. 2, p. 108-117, 1955.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd. ed. Weinheim: VCH, 1999.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. **High-resolution continuum-source AAS - the better way to do atomic absorption spectrometry**. Weinheim: VCH, 2005.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; VALE, M. G. R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - what can we expect? **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 220-229, 2003.

WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; LEPRI, F. G.; VALE, M. G. R.; HEITMANN, U. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry - an analytical and diagnostic tool for trace analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 873-883, 2007.

WENG, D. FAAS determination of trace elements in tea-leaves using suspension sampling with ultrasonic agitation. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 24, n. 11, p. 1458-1460, 2004.