

FILIPPE AUGUSTO DA CUNHA

**Desenvolvimento de método para produção de material de referência de
fertilizante para uso em laboratório**

Monografia apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Especialista em
Gestão e Engenharia da Qualidade –
MBA/USP

Orientador:
Prof. Dr. Adherbal Caminada Netto

São Paulo
(2016)

FILIPPE AUGUSTO DA CUNHA

**Desenvolvimento de método para produção de material de referência de
fertilizante para uso em laboratório**

Monografia apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Especialista em
Gestão e Engenharia da Qualidade –
MBA/USP

Orientador:
Prof. Dr. Adherbal Caminada Netto

São Paulo
(2016)

MBA/EG
C944d

Catálogo-na-publicação

2790646

Cunha, Filipe Augusto

Desenvolvimento de método para produção de material de referência de fertilizante para uso em laboratório / F. A. Cunha -- São Paulo, 2016.
93 p.

Monografia (MBA em Gestão e Engenharia da Qualidade) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. PECE – Programa de Educação Continuada em Engenharia.

1.Material de referência 2.Fertilizante 3.Qualidade em laboratório
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. PECE – Programa de Educação Continuada em Engenharia II.t.



Escola Politécnica - EPMN



31600007544

RESUMO

Maritais de referência são aplicados na rotina de laboratório para o controle da qualidade dos ensaios, através da exatidão e precisão. Possuem um alto custo para rotina do laboratório, por serem produtos de difícil produção e a maioria deve ser importado, também os materiais de referência de fertilizantes disponíveis no mercado não são específicos para os métodos analíticos da legislação brasileira. Com o objetivo de desenvolver método para produção de material de referência de fertilizantes, foram previamente selecionadas amostras de fertilizantes e distribuídas através de programa de ensaio de proficiência, com isso 13 laboratórios analisaram as amostras e foram obtidas a quantificação de 33 grandezas por 43 métodos analíticos diferentes. Para alguns casos na obtenção de dados foram usados métodos diferentes para quantificar o mesmo componente da amostra, nessas situações foram feitas a comparação entre os dados pelo teste t pareado. Os dados dos métodos que foram considerados iguais foram agrupados como se fossem da mesma população. Os dados foram analisados com gráfico de elipse de confiança conforme descrito CHUI (2004), mas a técnica não se apresentou adequada para o objetivo do trabalho. A visualização dos dados através do gráfico normal foi útil, foi possível verificar claramente dados outlier, a exclusão dos dados outlier foi através do método descrito por KLEIN et al.(2013). Para determinação da concentração dos analitos das amostras KLEIN et al.(2013) descreve o método da quarta mediana. As concentrações calculadas por esse procedimento não apresentaram tendências, sendo o valor encontrado bem distribuído dentro da amostragem. Esse método foi considerado satisfatório. A incerteza da medição foi determinada conforme ZULLO (1985) e MONTGOMERY (2012) descrevem. Ao final foi descrito método com base no estudo realizado, que tem o objetivo de avaliar dados provenientes de ensaio de proficiência de fertilizantes para se obter a concentração real de um analito de interesse e sua incerteza da concentração.

Palavras-Chave: Material de referência. Fertilizante. Qualidade em laboratório.

ABSTRACT

Reference material are applied in laboratory routine for quality control of testing through accuracy and precision. Have a high cost for laboratory routine, because they are products of difficult production and most should be imported also fertilizers. Reference material available in the market are not specific to the analytical methods of Brazilian law. With the objective to develop method for producing fertilizers reference material samples were previously selected fertilizer and distributed through proficiency testing program, was obtained 13 laboratories analyzed samples and they quantified 33 magnitudes for 43 analytical methods different. In some cases obtaining results were used different methods to measure the same sample component in these situations have been made to compare the results by paired t -test. The results of the methods that have been considered the same if they were grouped as the same population. Data were analyzed with confidence ellipse chart as described CHUI (2004), but the technique was not suitable for the purpose of work. The visualization of results through probability paper was helpful, it was possible to clearly establish outlier results, deleting data outlier was using the method described by KLEIN et al. (2013). For determining the concentration of analytes in samples KLEIN et al. (2013) describes the method of the fourth median. The concentrations calculated by this procedure did not show trends, and the value found well distributed within the sample. This method was considered satisfactory. The measurement uncertainty was determined as ZULLO (1985) and MONTGOMERY (2012) describe. At the end it described method based on the study, which aims to survey data from fertilizers proficiency test to obtain the real concentration of an analyte and its uncertainty.

Keywords: Engineering. Reference material. Fertilizer. Quality lab.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Relatório genérico com resultados e avaliação interlaboratorial.	22
Figura 2	– Média e mediana.	26
Figura 3	– Análise gráfica da precisão e exatidão.	28
Figura 4	– Modelo de Gauss traçado.	28
Figura 5	– Exemplo de problema com teste de hipótese.	32
Figura 6	– Exemplo de teste monocaudal e bicaudal	36
Figura 7	– Uso da quarta mediana.	37
Figura 8	– Exemplo do diagrama de Youden	40
Figura 9	– Esquema para construção da elipse de confiança.	43
Figura 10	– Exemplo de gráfico probabilidade normal.	44
Figura 11	– Exemplos em que não é considerado uma distribuição normal.	45
Figura 12	– Esquema para obtenção de material de regerência de fertilizante.	79

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Distribuição de produtores de material de referência certificado.	20
Gráfico 2	– Distribuição de material de referência certificado.	20
Gráfico 3	– Gráfico de elipse para determinação de nitrogênio total pelos métodos Cap. I – C.1.1 e Cap. I – C.1.3.	52
Gráfico 4	– Gráfico de elipse para determinação de P ₂ O ₅ solúvel CNA+H ₂ O, métodos Cap. I – C.4.1 e Cap. I – C.4.2	52
Gráfico 5	– Gráfico de elipse para determinação de P ₂ O ₅ solúvel em ác. cítrico, método Cap. I – C.5.1 e Cap. I – C.5.2.	53
Gráfico 6	– Gráfico de elipse para determinação de Cálcio total, métodos Cap. I – C.8.1 e Cap. I – C.8.2.	53
Gráfico 7	– Gráfico de elipse para determinação de Enxofre, método Cap. I – C.9.4.1.	53
Gráfico 8	– Gráfico de elipse para determinação de Boro solúvel em ác. cítrico, método Cap. I – C.18.4.1.	53
Gráfico 9	– Gráfico de elipse para determinação de Zinco total, método Cap. I – C.11.	54
Gráfico 10	– Gráfico de elipse para determinação de Zinco solúvel ác. cítrico, método Cap. I – C.18.4.1.	54
Gráfico 11	– Gráfico de elipse para determinação de Manganês total, Cap. I – C.13.1.	54
Gráfico 12	– Gráfico de elipse para determinação de Magnésio total, Cap. I – C.8.3.	54
Gráfico 13	– Gráfico de elipse para determinação de Ferro total, Cap. I – C.14.1.	55
Gráfico 14	– Gráfico de elipse para determinação de Potássio solúvel em água, métodos Cap. I – C.7.1.1 e Cap. I – C.7.1.2.	55
Gráfico 15	– Gráfico de elipse para determinação de Óxido de cálcio, métodos Cap. V – C.2 e Cap. V – C.4.3.	55
Gráfico 16	– Gráfico de elipse para determinação de Óxido de magnésio, métodos Cap. V – C.2 e Cap. V – C.3.	55

Gráfico 17	– Gráfico de elipse para determinação de Poder de neutralização, método Cap. V – C.1..	56
Gráfico 18	– Gráfico de elipse para determinação de pH, método Cap. II – D.15.	56
Gráfico 19	– Gráfico de elipse para determinação de Carbono orgânico, método Cap. III – E.13.	56
Gráfico 20	– Gráfico de elipse para determinação de Nitrogênio total, método Cap. III – E.1.2.	56
Gráfico 21	– Gráfico de elipse para determinação de Enxofre, método Cap. I – C.9.4.2.	57
Gráfico 22	– Gráfico de elipse para determinação de Boro total, método Cap. I – C.10.2.	57
Gráfico 23	– Gráfico de elipse para determinação de Manganês solúvel CNA+H ₂ O, método Cap. I – C.18.4.2.	57
Gráfico 24	– Gráfico de elipse para determinação de Cádmio total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.	57
Gráfico 25	– Gráfico de elipse para determinação de Cromo total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.	58
Gráfico 26	– Gráfico de elipse para determinação de Chumbo total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.	58
Gráfico 27	– Gráfico de elipse para determinação de Condutividade elétrica, método Cap. II – D.13.	58
Gráfico 28	– Gráfico de elipse para determinação de Índice salino, método Cap. II – D.14.	58
Gráfico 29	– Gráfico de elipse para determinação de Capacidade de troca de cátions, método Cap. III.	59
Gráfico 30	– Gráfico de elipse para determinação de Cromo total, método IN n°24/2007 – fertilizante orgânico.	59
Gráfico 31	– Gráfico de elipse para determinação de Chumbo total, método IN n°24/2007 – fertilizante orgânico.	59
Gráfico 32	– Gráfico de elipse para determinação de Cobre total, método Cap. I – C.12.1.	60

Gráfico 33	– Gráfico de elipse para determinação de Cobre solúvel CNA+H ₂ O, método Cap. I – C.18.4.2.	60
Gráfico 34	– Gráfico de elipse para determinação de Molibdênio total, método Cap. I – C.15.1.	60
Gráfico 35	– Gráfico de elipse para determinação de Molibdênio total, Cap. I – C.15.2.	60
Gráfico 36	– Gráfico de elipse para determinação de potássio solúvel em água pelos métodos Cap. I – C.7.1.1 e Cap. I – C.7.1.2	61
Gráfico 37	– Gráfico de elipse para determinação de P ₂ O ₅ na forma de fosfito, método Cap. II – 3.1.	62
Gráfico 38	– Gráfico de elipse para determinação de Cádmio total, método IN nº24/2007 – Fertilizante orgânico.	62
Gráfico 39	– Gráfico de probabilidade para determinação de P ₂ O ₅ solúvel CNA+H ₂ O, métodos Cap. I – C.4.1 e Cap. I – C.4.2	63
Gráfico 40	– Gráfico de probabilidade para determinação de Nitrogênio total, métodos Cap. I – C.1.1 e Cap. I – C.1.3.	63
Gráfico 41	– Gráfico de probabilidade para determinação de P ₂ O ₅ solúvel em ác. cítrico, método Cap. I – C.5.1 e Cap. I – C.5.2.	64
Gráfico 42	– Gráfico de probabilidade para determinação de Cálcio total, métodos Cap. I – C.8.1 e Cap. I – C.8.2.	64
Gráfico 43	– Gráfico de probabilidade para determinação de Enxofre, método Cap. I – C.9.4.1.	64
Gráfico 44	– Gráfico de probabilidade para determinação de Zinco solúvel ác. cítrico, método Cap. I – C.18.4.1.	64
Gráfico 45	– Gráfico de probabilidade para determinação de Manganês total, Cap. I – C.13.1.	65
Gráfico 46	– Gráfico de probabilidade para determinação de Magnésio total, Cap. I – C.8.3.	65
Gráfico 47	– Gráfico de probabilidade para determinação de Ferro total, Cap. I – C.14.1.	65

Gráfico 48	– Gráfico de probabilidade para determinação de Potássio solúvel em água, métodos Cap. I – C.7.1.1 e Cap. I – C.7.1.2.	65
Gráfico 49	– Gráfico de probabilidade para determinação de Oxido de cálcio, métodos Cap. V – C.2 e Cap. V – C.4.3.	66
Gráfico 50	– Gráfico de probabilidade para determinação de Oxido de magnésio, métodos Cap. V – C.2 e Cap. V – C.3.	66
Gráfico 51	– Gráfico de probabilidade para determinação de Poder de neutralização, método Cap. V – C.1.	66
Gráfico 52	– Gráfico de probabilidade para determinação de P ₂ O ₅ na forma de fosfito, método Cap. II – D.15.	66
Gráfico 53	– Gráfico de probabilidade para determinação de pH, método Cap. II – D.15.	67
Gráfico 54	– Gráfico de probabilidade para determinação de Carbono orgânico, método Cap. III – E.13.	67
Gráfico 55	– Gráfico de probabilidade para determinação de Enxofre, método Cap. I – C.9.4.2.	67
Gráfico 56	– Gráfico de probabilidade para determinação de Cobre solúvel CNA+H ₂ O, método Cap. I – C.18.4.2.	67
Gráfico 57	– Gráfico de probabilidade para determinação de Manganês solúvel CNA+H ₂ O, método Cap. I – C.18.4.2.	68
Gráfico 58	– Gráfico de probabilidade para determinação de Cádmio total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.	68
Gráfico 59	– Gráfico de probabilidade para determinação de Cromo total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.	68
Gráfico 60	– Gráfico de probabilidade para determinação de Chumbo total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.	68
Gráfico 61	– Gráfico 61 – Gráfico de probabilidade para determinação de Molibdênio total, Cap. I – C.15.2.	69
Gráfico 62	– Gráfico de probabilidade para determinação de Índice salino, método Cap. II – D.14.	69
Gráfico 63	– Gráfico de probabilidade para determinação de Capacidade de troca de cátions, método Cap. III – E.15.	69

Gráfico 64	– Gráfico de probabilidade para determinação de Cádmio total, método IN nº24/2007 – fertilizante orgânico.	69
Gráfico 65	– Gráfico de probabilidade para determinação de Cromo total, método IN nº24/2007 – fertilizante orgânico.	70
Gráfico 66	– Gráfico de probabilidade para determinação de Boro total, método Cap. I – C.10.2.	70
Gráfico 67	– Gráfico de probabilidade para determinação de Cobre total, método Cap. I – C.12.1.	70
Gráfico 68	– Gráfico de probabilidade para determinação de Condutividade elétrica, método Cap. II – D.13.	71
Gráfico 69	– Gráfico de probabilidade para determinação de Molibdênio total pelos métodos Cap. I – C.15.1.	71
Gráfico 70	– Gráfico de probabilidade para determinação de Boro solúvel em ác. cítrico, método Cap. I – C.18.4.1.	71
Gráfico 71	– Gráfico de probabilidade para determinação de Zinco total, método Cap. I – C.11.	71
Gráfico 72	– Gráfico de probabilidade para determinação de Chumbo total, método IN nº24/2007 – fertilizante orgânico.	72
Gráfico 73	– Gráfico de probabilidade para determinação de Nitrogênio total, método Cap. III – E.1.2.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Teste de hipóteses para a distribuição Z.	33
Tabela 2	– Teste de hipóteses para a distribuição <i>t</i>	35
Tabela 3	– Resultados da comparação entre métodos equivalentes. . . .	49
Tabela 4	– Resultados da comparação entre métodos equivalentes. . . .	50
Tabela 5	– Concentrações dos analitos de interesses.	73
Tabela 6	– Concentrações dos analitos de interesses.	74
Tabela 7	– Concentrações dos analitos de interesses.	75
Tabela 8	– Resultado da incerteza dos analitos de interesse.	76
Tabela 9	– Resultados excluídos do estudo.	78
Tabela 10	– Características da amostra 1 - Fertilizante mineral de aplicação via solo.	87
Tabela 11	– Características da amostra 2 - Fertilizante mineral de aplicação via solo.	88
Tabela 12	– Características da amostra 3 - Fertilizante mineral de aplicação via solo.	89
Tabela 13	– Características da amostra 4 – Corretivo de acidez (calcário)	89
Tabela 14	– Características da amostra 5 – Fertilizante mineral de aplicação foliar.	89
Tabela 15	– Características da amostra 6 – Fertilizante orgânico de aplicação via solo.	90

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CNA	Citrato neutro e amônio
EDTA	Ácido etilenodiamonio tetra-acético
ILAC	International Laboratory Accreditation Cooperation
IN	Instrução normativa
NIST	National Institute of Standards and Technology
NRS SBC	Comissão de Física de Solos do Núcleo Regional da Sociedade Brasileira
P₂O₅	Pentóxido de fosforo

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Média populacional
P	Valor padrão
$\bar{X}_i$	Média amostral
σ_i^2	Variância amostral
Z	Z-score
t	T-score
S_p^2	Desvio padrão estimado
S_i^2	Desvio padrão amostral
d	Fator da curva característica operacional
σ_i	Desvio padrão populacional
θ	Ângulo da elipse
S_x^2	Somatório dos quadrados de X
S_y^2	Somatório dos quadrados de Y
S_{xy}^2	Somatório dos quadrados de XY
U	Incerteza da medição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.	17
1.1	OBJETIVO.	17
1.2	ESCOPO.	17
1.3	MATERIAL DE REFERÊNCIA	17
1.4	ENSAIO DE PROFICIÊNCIA.	21
1.5	FONTE DE ERROS NO PROCESSO DE ANÁLISE DE FERTILIZANTES.	22
1.6	DIFICULDADE NA APLICAÇÃO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA	24
2	FUNDAMENTAÇÃO.	25
2.1	ESTATÍSTICA BÁSICA.	25
2.2	PRECISÃO E EXATIDÃO.	26
2.3	DISTRIBUIÇÃO Z.	28
2.4	INFERÊNCIA ESTATÍSTICA.	29
2.5	TESTE DE HIPÓTESE.	30
2.6	ENCONTRANDO O VALOR DE UMA POPULAÇÃO.	36
2.7	INTERVALO DE CONFIANÇA.	38
2.8	TÉCNICA DA ELIPSE DE CONFIANÇA.	40
2.9	AValiação DA DISTRIBUIÇÃO DE DADOS.	43
3	ESTUDO E CASO.	46
3.1	COLETA DE DADOS.	46
3.2	COMPARAÇÃO DE MÉTODOS.	48
3.3	AValiação DA COLETA DOS DADOS.	51
3.3.1	Aviação pelo método do gráfico de elipse.	51
3.3.2	Aviação da normalidade e seleção de dados	62
3.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA.	72
3.5	INCERTEZA DA CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA.	75
3.6	APRESENTAÇÃO DO MÉTODO PARA OBTENÇÃO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA.	77
3.6.1	Método para produção de material de referência de fertilizante.	80
4	CONCLUSÃO.	83
4.1	OPORTUNIDADES DE ESTUDO.	84

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	85
APÊNDICE A – Características das amostras do estudo.	87

1 INTRODUÇÃO

O analito é um componente químico ou propriedade de uma amostra que pode ser quantificado em um ensaio (SKOOG, 2006).

Materiais de referência possuem uma ou mais concentrações de analitos conhecidas. As concentrações desses componentes são determinadas através de ensaios em laboratório (MURA; COSTA, 2009).

Materiais de referência são aplicados na rotina de laboratório para o controle da qualidade dos ensaios, através da exatidão e precisão, de maneira que se assegure confiança nos resultados obtidos em ensaios. Possuem um alto custo para rotina do laboratório, pelo motivo que a maioria dos produtos são importados e tem difícil produção (EMBRAPA, 2012).

Em rotina de ensaio o laboratório analisa o material de referência e compara o valor obtido com o valor conhecido do material. Em laboratórios de fertilizante brasileiros essa prática não é aplicável, pois materiais de referência de fertilizantes disponíveis no mercado não são específicos para os métodos analíticos da legislação brasileira (EMBRAPA, 2012).

1.1 OBJETIVO

Desenvolver método para comparação de resultados de amostra de fertilizante para produção de material de referência, obtendo valor da concentração e incerteza da medição do analito de interesse.

1.2 ESCOPO

Aplica-se a análise de dados proveniente de ensaios físico-químicos de ensaios de proficiência com o objetivo de encontrar o valor real do analito e a incerteza da medição em amostras de fertilizantes.

1.3 MATERIAL DE REFERÊNCIA

Por definição é um material homogêneo suficiente para a situação em que será aplicado e que possui uma estabilidade para as propriedades específicas que serão usadas para um processo de medição quantitativo ou qualitativo. Para análises quantitativas os materiais de referência possuem valores conhecidos do analito de interesse e incerteza da medição (MURA; COSTA, 2009). Nas análises laboratoriais

deve se usar materiais de referência próprios para os métodos utilizados no laboratório, um material de fertilizante mineral com concentração conhecida do teor de cálcio usado em determinação volumetria via EDTA não pode ser usado para análises por determinação de cálcio via espectrometria por absorção atômica, pois o mesmo material pode possuir a referência do analito de interesse por vários métodos diferentes. Métodos diferentes para quantificar o mesmo componente podem não se obter resultados iguais, no caso do método por volumetria via EDTA, citado anteriormente, a quantificação do cálcio é feita por titulação, sendo uma determinação direta. O método da espectrometria por absorção atômica a quantificação é por via indireta, pois é quantificada a radiação eletromagnética do átomo de cálcio, por meio do equipamento de absorção atômica. A variação dos valores obtidos conforme o ensaio é algo esperado, desta forma é necessário ao se emitir um resultado de um ensaio deve estar acompanhado pelo método utilizado (SKOOG, 2006).

O uso do material de referência serve para verificar a calibração de equipamentos como peneiras granulométricas. É peneirado o material com uma granulometria adequada para a peneira; a concentração de material retido e passante pela malha da peneira indicará se o equipamento está adequado para uso. Outra aplicação é para avaliar a exatidão da análise no laboratório, fazendo a quantificação da propriedade desejada e comparada com o valor que possui o material de referência, com isso é obtida a exatidão da análise (MURA; COSTA, 2009).

O último procedimento pode ser aplicado junto com amostras de rotina no laboratório de maneira a assegurar a qualidade dos ensaios. Nesse caso o resultado do material de referência serve para avaliar se os valores obtidos das amostras de rotina estão conformes ou não.

O limite de quantificação (LQ) de um método físico químico também pode ser obtido com o uso de material de referência; é feita uma série de diluições do material de maneira controlada e analisadas conforme o método analítico desejado; a maior diluição quantificada corretamente indica a menor concentração que o método pode quantificar (MURA; COSTA, 2009).

Como é esperado o material de referência deve possuir padrões de qualidade em sua produção e rastreabilidade do produto, sendo essencial o nome do produto/matriz, produtor, identificação única do material (código de produto), descrição do material, condições de armazenamento, propósito de uso, instruções

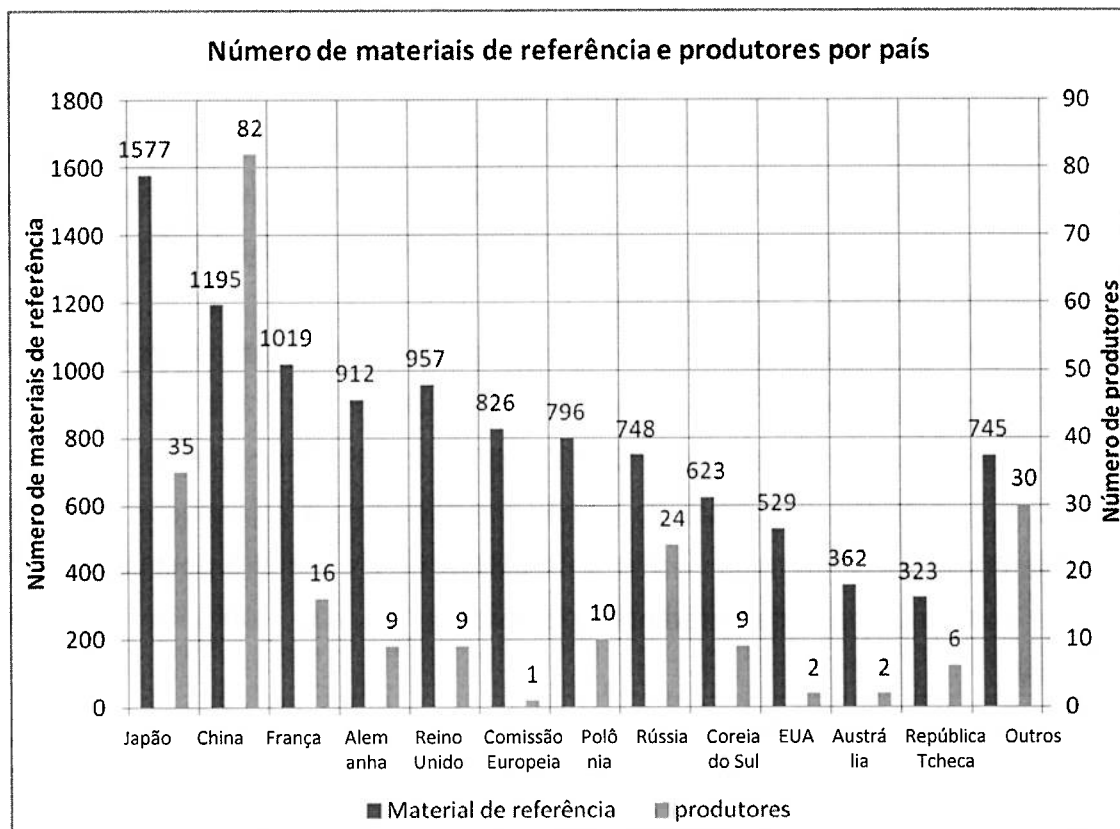
de uso, valores/concentrações dos analitos/propriedades e a incerteza associada ao valor de cada propriedade (MURA;COSTA, 2009).

A ABNT NBR ISO 17025:2005 define como alguns parâmetros da garantia da qualidade em laboratório a validação de métodos, verificações, rastreabilidade das medições, exatidão e estimativa da incerteza da medição. O uso de um material de referência pode ser usado para verificar ou encontrar esses parâmetros de garantia da qualidade (MURA;COSTA, 2009).

A confiabilidade do material de referência adquirido pode deve atender as necessidades de quem o adquire. A ISO GUIDE 31, 33 e 35 são normas internacionais reconhecidas pelo *International Laboratory Accreditation Cooperation* (ILAC) e apresentam requisitos de gestão e técnicos para a produção de materiais de referência. Base de dados como a COMAR, NIST e Inmetro possuem banco de dados com materiais de referência acreditados ou não, tornando mais fácil a procura.

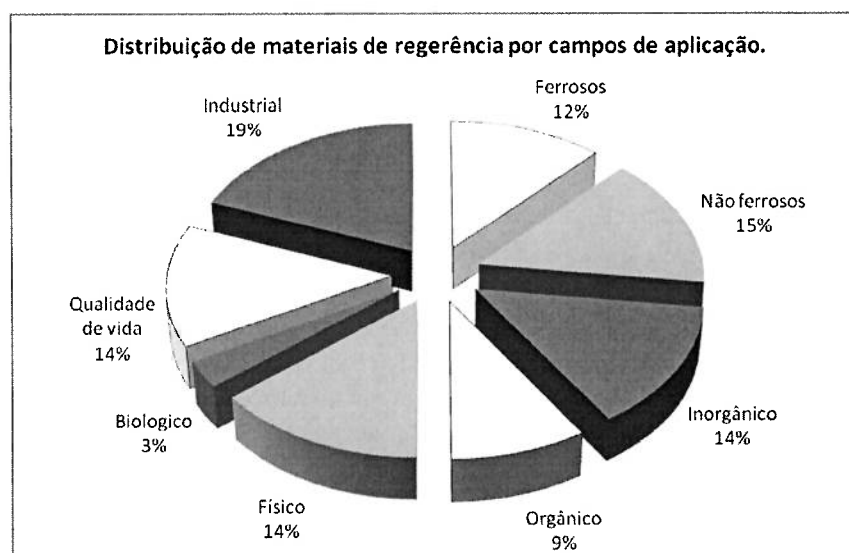
O COMAR é uma base de dados distribuída desde antes da utilização da internet, iniciado via disquetes, depois transferido para internet e em 2003 em diante passou a ter livre acesso para consulta de materiais de referências. Foi levantado pelo COMAR 10.600 materiais de referência e 235 produtores no mundo conforme Gráfico 1 e a distribuição em que são aplicados. No Gráfico 2 é possível notar que o uso do material de referência em diferentes áreas (COMAR, 2016). Número de materiais de referência e produtores por país.

Gráfico 1 – Distribuição de produtores de material de referência certificado.



Fonte: Adaptado de COMAR (2016).

Gráfico 2 – Distribuição de material de referência certificado.



Fonte: Adaptado de COMAR (2016).

1.4 ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Também nomeado de estudo colaborativo, o ensaio de proficiência é a aptidão em realizar o ensaio. São os conjuntos de ensaios ou procedimentos realizados pelo laboratório que avalia o seu desempenho com o uso de comparações interlaboratoriais. Isso é feito através da distribuição de uma mesma amostra em uma rede de laboratórios que possuem uma mesma área de atuação; de preferência a amostra deve possuir as mesmas características ou ser a própria matriz de interesse dos laboratórios. Como laboratórios de ensaios de fertilizantes recebem amostras de fertilizantes ou corretivos, laboratórios de análise de bebidas podem receber amostras de cerveja ou suco de uva (INMETRO,2016).

Os laboratórios que recebem essas amostras não conhecem a concentração dos analitos ou propriedades que serão analisadas para evitar imparcialidade nos resultados (ISO/IEC 17043,2011). As amostras preferencialmente devem passar pela rotina de recebimento de amostras do laboratório, recepção de amostras, identificação, cadastro em banco de dados interno da empresa e armazenamento. O laboratório realiza o ensaio das amostras para posteriormente passar pelo procedimento padrão de despacho dos resultados, conferência dos dados brutos, elaboração do certificado, conferência do certificado, encaminhamento dos resultados e saída da amostra no banco de dados.

Os resultados são encaminhados para a coordenação/organização do programa de ensaio de proficiência, que é responsável por compilar os dados encaminhados de todos os laboratórios para fazer uma avaliação do desempenho do grupo (ISO/IEC 17043,2011). Essa avaliação é uma análise estatística dos resultados disposta na forma de relatório e com a finalidade de garantir a confiabilidade dos resultados do relatório não possuem a identificação dos laboratórios participantes, mas sim um código/número que é repassado apenas para o laboratório.

Nessa avaliação é possível verificar como o laboratório está em relação aos demais. A figura 1 mostra como pode ser apresentado os resultados do ensaio de proficiência; nesse caso é usado o z-score para avaliação e foi adotado resultados, sendo dado a avaliação como satisfatória, questionável e insatisfatória, é calculado o coeficiente de variação (CV), mediana (md) e amplitude interquartilica (IQN). Não existe um regra para realizar as avaliações interlaboratoriais, mas a ISO/IEC 17043:2011 e o DOC-CGCRE-008 são documentos que orientam como a avaliação pode ser feita.

A reprodutibilidade é a avaliação entre os resultados obtidos de um mesmo material em um espaço de tempo determinado entre laboratórios diferentes em condição pré estabelecida, como aparelhos, ensaio e operadores. Na figura 1 a reprodutibilidade é avaliada entre a média dos valores de cada laboratório.

Figura 1 – Relatório genérico com resultados e avaliação interlaboratorial.

AMOSTRA	13/2015					
ANALISE	P ₂ O ₅ Ac. Cítrico					
GARANTIA	05-10%					
METODO	C.5.1 do cap. I IN SDA N.º 03/2015					
RESULTADOS:						
LAB	Via		Média	Sp**	Interlaboratorial	
	A	B			Z Inter	Avaliação
45	6,57	6,35	6,46	9,136	-2,6	questionável
11	6,47	6,5	6,49	9,171	-2,2	questionável
36	6,6	6,6	6,60	9,334	-0,6	satisfatório
25	6,6	6,62	6,61	9,348	-0,5	satisfatório
15	6,58	6,69	6,64	9,383	-0,1	satisfatório
91	6,6	6,72	6,66	9,419	0,2	satisfatório
29	6,65	6,68	6,67	9,426	0,3	satisfatório
17	6,7	6,72	6,71	9,489	0,9	satisfatório
74	6,8	6,75	6,78	9,581	1,9	satisfatório
80	7,46	7,19	7,33	10,359	9,6	insatisfatório
7	ND	ND				
50	ND	ND				
63	ND	ND				
md	6,60	6,68	6,65	9,394		
CV (%):	1,52			IGN:	0,101	

Fonte: Adaptado de MOSCHETTI (1997).

1.5 FONTE DE ERROS NO PROCESSO DE ANÁLISE DE FERTILIZANTES

Na legislação brasileira os parâmetros que podem ser controlados para caracterizar o fertilizante são: solubilidade, granulometria, índice salino, capacidade de retenção de cátions, condutividade elétrica, pH, capacidade de retenção de água, carbono orgânico e teor dos diferentes nutrientes (SILVA, 2009).

Na produção industrial, o controle de qualidade da produção de fertilizantes pode ser definido como um conjunto de atividades com o objetivo de obter produto que atenda padrões pré-estabelecidos, podendo ser padrões estabelecidos pela legislação e/ou pela própria empresa. O órgão governamental Ministério da Agricultura Pecuária e

Abastecimento é o responsável pelo controle nacional dos fertilizantes visando a proteção dos consumidores e garantir a qualidade da produção para exportação. Em ambos os casos, industrial ou governamental, o controle da qualidade pode ser feito por análises laboratoriais (SILVA, 2009).

A confirmação da eficácia da implantação do controle de qualidade corresponde à correta execução das análises químicas, iniciando na coleta da amostra até a emissão dos resultados. Um plano de amostragem que não represente o produto final afetará os resultados emitidos, da mesma forma que não possuir instrumentos analíticos em bom estado de uso (SILVA, 2009).

Diversas causas são fontes de erros em análises de fertilizantes, como erro da tecnologia empregada, erro de pesagem, erro de segregação durante a amostragem ou preparo da amostra, erro de reagentes impróprios para a análise, erro na escolha do método de análise ou falha do operador da análise (SILVA, 2009).

O uso do material de referência não elimina todas as fontes de erro, mas pode ajudar a verificar erros internos do laboratório, como erro de operador, reagente de baixa qualidade, erro de escolha de método. Nesses casos a variação do valor obtido na análise do material de referência com o valor que deveria ser alcançado é a avaliação da conformidade da análise e cabe ao laboratório avaliar o quanto o desvio é adequado para o ensaio (SILVA, 2009).

O material de referência vem acompanhado com a incerteza da concentração do seu analito, quando o material de referência é analisado o valor obtido pode ser comparado com o valor informado e os valores são considerados iguais se a amplitude entre os dois valores for menor que a incerteza informada. Outros critérios podem ser aceitos como não conformes: sete valores consecutivos acima do valor de referência, sete valores consecutivos abaixo do valor de referência, três valores consecutivos entre o intervalo de duas vezes a três vezes a incerteza informada, sete valores consecutivos crescentes ou decrescentes. Esses últimos critérios podem indicar tendências sistemáticas do processo de análise, sendo necessário o laboratório investigar a causa raiz do desvio.

A principal fonte de erro em análises de fertilizantes é a amostragem e não pode ser detectada pelo material de referência, por ser uma fonte de erro externa do processo de análise (SILVA, 2009).

1.6 DIFICULDADE NA APLICAÇÃO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA

A aplicação de materiais de referência possui um alto custo para rotina do laboratório, por serem produtos de difícil produção. Segundo o mecanismo de procura COMAR todo material de referência para fertilizantes deve ser importado. Também os materiais de fertilizantes adquiridos não são determinados conforme os métodos estabelecidos de acordo com a legislação brasileira de análise de fertilizantes, definida pelo Ministério da Agricultura. O NIST 695 é um material de referência de fertilizante mineral que possui os elementos cálcio, ferro, magnésio, manganês, sódio, potássio e zinco; esses elementos foram determinados por fluorescência de raio X e por ativação neutrônica, ambas as técnicas quantificam a quantidade e quais comprimentos de ondas emitidos pelas amostras após serem irradiados por uma fonte de energia; são técnicas aplicadas pela legislação da união europeia (SKOOG, 2006) (EMBRAPA, 2012). No caso da legislação brasileira é usada espectrometria por absorção atômica para quantificação dos elementos citados no NIST 695, a quantificação pelos métodos de quantificação brasileiros apresentam valores e incertezas diferentes dos métodos de quantificação aplicados para determinação desse material. (EMBRAPA, 2012)

A variedade de ensaios em um laboratório também dificulta a aquisição de materiais de referência, devido a quantidade de materiais que são necessários adquirir; também pode ocorrer de não serem encontrados matérias de referência para o analito desejado. Em pesquisa realizada da base de dados COMAR não foi encontrado material com referência para determinação de capacidade de troca de cátions (CTC) ou qualquer outra matriz orgânica de fertilizante (EMBRAPA, 2012) (COMAR, 2012).

2 FUNDAMENTAÇÃO

2.1 ESTATÍSTICA BÁSICA

Ao longo do trabalho são mencionados vários conceitos da estatística básica. Alguns desses conceitos são:

Número de observações – A coleta de dados gera valores, cada valor é uma observação. O número total de observações é representado por n (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

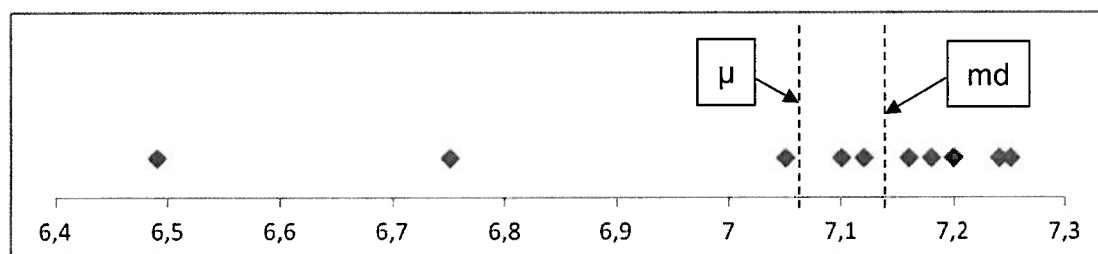
Média – É a soma das variações dividida pelo número delas. Se diferentes valores de amostras $X_1, \dots, X_n$ possui n observações a média é representada conforme a equação 1 (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

$$\mu = \frac{X_1 + \dots + X_n}{n} \quad (1)$$

Mediana – É o valor que ocupa a posição central de uma série de observações agrupadas em ordem crescente. No caso de se obter cinco observações 3, 4, 7, 9 e 9. A mediana é 7, correspondendo a terceira observação. A notação para mediana é md (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

A figura 2 apresenta a média e mediana do mesmo grupo de dados. No caso os dados apresentam valores dispersos e a mediana permanece onde possui a maior concentração de observações. Isso não significa que a mediana é mais confiável que a média, são maneiras diferentes de avaliar os dados (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

Figura 2 – Média e mediana.



Fonte: Elaborado pelo autor.

População – É o conjunto de todos os elementos ou resultados sob investigação.

Amostra - É uma representação que possui as mesmas características da população. Um exemplo é uma coleta de sangue, que é retirado uma amostra que representará todo o indivíduo, que é a população (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

Variância – É o desvio das observações em relação à média, conforme a equação 2. A variância é representada por σ^2 (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n} \quad (2)$$

Desvio padrão – É a raiz da variância, equação 3. Com o objetivo de facilitar a interpretação da variabilidade das medidas, o desvio padrão (σ) está na mesma unidade que a média (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad (3)$$

Outlier – É um valor que possui um afastamento em relação ao conjunto de observações. Existe técnicas para identificar esses valores (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

Coefficiente de variação – É a razão entre o desvio padrão e a média, equação 4. Pode ser usado para comparação da variabilidade entre dois conjuntos de dados (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\% \quad (4)$$

2.2 PRECISÃO E EXATIDÃO

Também podem ser denominadas como repetitividade e descentralização (ROTONDARO, 2015).

Exatidão é definida como a aproximação entre as medidas obtidas em replicadas geradas de maneira independentes em comparação a um valor de referência (MOSCHETTI, 1997).

Um processo de medição é o conjunto tarefas que produzem um valor que representa uma quantidade ou magnitude de alguma propriedade, como massa, distância, velocidade e composição química (MOSCHETTI, 1997). A exatidão pode

ser usada para avaliar processos de medição.

Precisão é a variação entre os resultados de uma sequência de medições e comparados com os próprios valores. Em processos de medição isso avalia a variabilidade do processo.

Em processos de medição, como análises laboratoriais, é desejado que os dados obtidos possuam uma precisão e exatidão adequada para o objetivo. A figura 3 apresenta o centro do alvo como valor padrão; a exatidão representa que a média dos valores se aproxima do valor do padrão ao do padrão independente da variação dos resultados; uma maneira de representar a exatidão é em porcentagem conforme a equação 5, em que a média das medições ($\bar{X}$) é comparada pelo valor real/padrão/referência (P), dependendo do que for disponível ou adequado. (ROTONDARO, 2015)(MOSCHETTI, 1997).

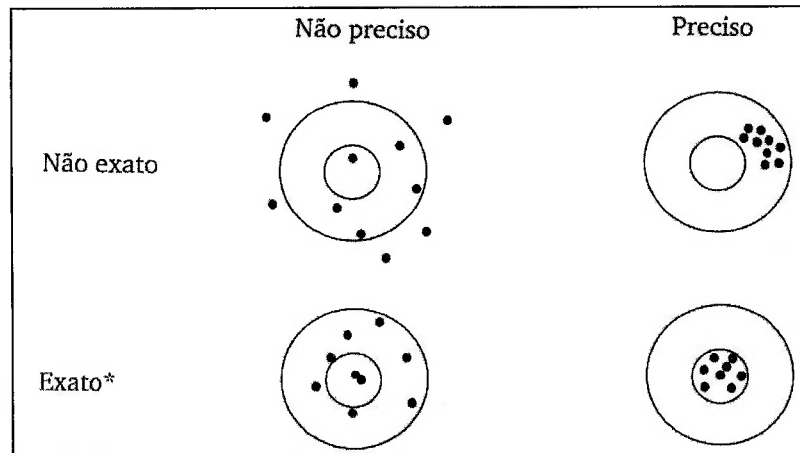
$$Exatidão (\%) = \frac{\bar{X}}{P} \cdot 100\% \quad (5)$$

Na precisão, como mostra a figura 3, o resultado não depende de um valor de comparação. É o desvio entre os próprios resultados, podendo ser representado como o desvio padrão, variância ou coeficiente de variação. Na equação 6 a precisão é representada como coeficiente de variação, sendo μ e σ a média e o desvio padrão das medições (ROTONDARO, 2015)(MOSCHETTI, 1997).

$$Pressisão = \frac{\sigma}{\mu} \cdot 100\% \quad (6)$$

Em geral a precisão e a exatidão não devem ser avaliadas separadamente, pois processos de medições podem obter resultados satisfatórios de exatidão e não satisfatórios de precisão e vice-versa (MOSCHETTI, 1997). Em laboratório, o material de referência é usado para fornecer dados de exatidão para o método em específico e para precisão não é necessário o uso de material de referência, pois é comparado somente com as próprias repetições.

Figura 3 – Análise gráfica da precisão e exatidão.



Fonte: ROTONDARO (2015).

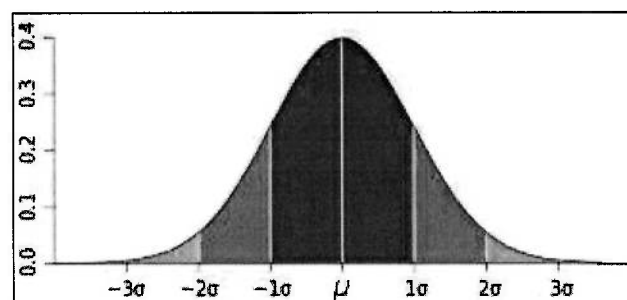
2.3 DISTRIBUIÇÃO Z

O modelo da distribuição normal é fundamental na probabilidade e inferência estatística. Sua definição é: uma variável aleatória x tem uma distribuição normal quando possui uma incidência que diminui conforme se distancia em relação a sua média (μ) (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

A variável aleatória se distancia da média conforme seu desvio padrão (σ), formando o modelo de Gauss na equação 7. A figura 4 apresenta o modelo de Gauss traçado e é possível observar que a altura e a largura serão traçados conforme o desvio padrão (σ) (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

$$f(X, \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(X-\mu)^2/2\sigma^2}, -\infty < X < \infty \quad (7)$$

Figura 4 – Modelo de Gauss traçado.



Fonte: adaptado de (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

Quando um conjunto observações apresenta o comportamento da distribuição de Gauss é dito que possui uma distribuição normal (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

Na distribuição de Gauss ocorre a probabilidade de ocorrer uma observação X menor que um desvio padrão (σ) de 68,2%, dois desvios padrão (2σ) de 95%, três desvios padrão (3σ) de 99,7%. A probabilidade de encontrar uma observação X vai aumentando conforme a quantidade de desvios padrões aumenta, mas não chega a 100%, pois os valores X podem alcançar $-\infty$ à $+\infty$ (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

Então considerando que qualquer conjunto de dados com distribuição normal possui a mesma probabilidade de encontrar valores dentro dos respectivos intervalos de desvios padrões; a média pode ser considerada zero ($\mu = 0$) e é construída a distribuição Z que é a função de probabilidade de uma variável aleatório normal, conforme a equação 8 (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (8)$$

O valor resultante Z é a quantidade de desvios padrões que o valor observado se distancia da média. Esse valor pode ser analisado na tabela de Distribuição Normal Padrão que resultará na probabilidade de se obter esse valor. A na tabela de distribuição Normal Padrão pode ser encontrada em livros de estatística básica (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

2.4 INFERÊNCIA ESTATÍSTICA

A inferência estatística é usada para gerar informações de populações a partir de uma amostra.

Os valores de média (μ), variância (σ^2) e desvio padrão (σ) representam a população. Quando amostra(s) é(são) tirada(s) da população para inferir esses resultados essas variáveis recebem a denominação de média amostral ($\bar{X}$), variância amostral (S^2) e desvio padrão amostral (S).

Os cálculos para chegar aos resultados das variáveis amostrais são parecidos. A média amostral é a equação 9.

$$\bar{X} = \frac{X_1 + \dots + X_n}{n} \quad (9)$$

É subtraído 1 (um) do número de observações da variância amostral, para aumentar a variabilidade, conforme equação 10. Pois é uma amostra que representa a população e pode conter erros, não possuindo todas suas características (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} \quad (10)$$

Como consequência o desvio padrão amostral é a raiz da variância amostral, equação 11.

$$S = \sqrt{S^2} \quad (11)$$

A distribuição Z também necessita de uma correção quando estiver analisando valores amostrais. Passa a se chamar distribuição *t* de *Student* (*t*). O conceito permanece o mesmo, é o quanto que o valor observado se distancia da média, conforme equação 12, com a diferença que o valor tabelado de probabilidade leva em conta o número de observações. Da mesma maneira que a distribuição Normal Padrão, a distribuição *t* de *Student* pode ser encontrada em livros de estatística básica (BUSSAB; MORETTIN, 2013).

$$t = \frac{X - \bar{X}}{S} \quad (12)$$

2.5 TESTE DE HIPÓTESE

Na estatística quando existe uma suposição ou uma alegação que deve ser feita é dito que é uma hipótese e o procedimento de tomada de decisão é o teste de hipótese, que é utilizado nas inferências estatísticas para a tomada de decisões ou conclusões (MONTGOMERY, 2012).

Isso é feito com a análise de dados comparativa em que é desejado comparar a média de uma amostra ou população com um valor, amostra ou população, ou seja, teste de hipótese é uma afirmação sobre os parâmetros de uma ou mais populações.

Para o teste é verificado a hipótese nula H_0 e hipótese alternativa H_1 , que

representam afirmações sobre os dados das amostras comparadas. As hipóteses H_0 e H_1 variam conforme a necessidade da comparação dos testes (MONTGOMERY, 2012).

No exemplo 1 pode ser verificado se as duas populações são iguais.

$$\begin{aligned} H_0: \mu_1 &= \mu_2 - \text{Hipótese nula} \\ H_1: \mu_1 &\neq \mu_2 - \text{Hipótese alternativa} \\ &(\text{exemplo 1}) \end{aligned}$$

No exemplo 2 H_0 as duas populações são iguais, mas se a análise estatística chegar à conclusão que μ_1 é menor que μ_2 a hipótese aceita é H_1 .

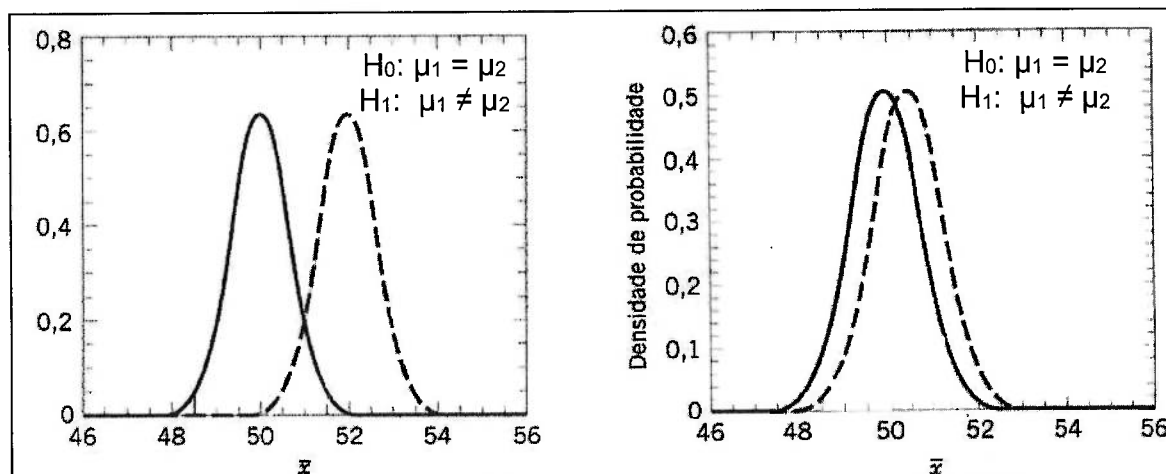
$$\begin{aligned} H_0: \mu_1 &= \mu_2 \\ H_1: \mu_1 &< \mu_2 \\ &(\text{exemplo 2}) \end{aligned}$$

No caso dos exemplos poderiam ser parâmetros de um mesmo processo que foram alterados e deseja-se verificar se o resultado foi alterado. Em análises laboratoriais pode ser verificado se métodos diferentes de quantificações podem ser considerados equivalentes (MONTGOMERY, 2012).

Para o exemplo 1 se o resultado do teste de hipótese for $\mu_1 = \mu_2$ é dito que se aceita H_0 e rejeita-se H_1 , mas na verdade são dados estatísticos e aceitar H_0 como verdadeiro nunca é uma certeza, a menos que amostrasse inteiramente todas as populações do teste de hipótese, podendo ser uma prática impossível. Mesmo sendo uma inferência da realidade o teste pode ser usado para a tomada de decisão (MONTGOMERY, 2012).

São usadas as equações das distribuições Z e t de *Student* para analisar o teste de hipótese, dessa forma é possível chegar a conclusão de diferentes casos de amostragem, como mostra a figura 5.

Figura 5 – Exemplo de problema com teste de hipótese.



Fonte: MONTGOMERY (2012).

Quando a variâncias (σ^2) e a médias (μ) de diferentes populações são conhecidas é possível analisa-las e compara-las. Para duas populações μ_1 com σ_1^2 e μ_2 com σ_2^2 são coletadas amostras aleatórias, $X_{11}, X_{12}, \dots, X_{1n}$ com n_1 observações provenientes de μ_1 e $X_{21}, X_{22}, \dots, X_{2n}$ com n_2 observações provenientes de μ_2 . Considerando que μ_1 e μ_2 são tratamentos diferentes, na comparação entre as populações é verificado a causa e o efeito entre os tratamentos (MONTGOMERY, 2012).

Para as populações μ_1 e μ_2 a estimativa das médias amostrais são respectivamente $\bar{X}_1$ e $\bar{X}_2$ e variâncias σ_1^2 e σ_2^2 é obtido a equação 13. O resultado dessa equação forma teste de hipótese $\mu_1 - \mu_2$.

$$Z = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad (13)$$

No caso de grandes amostragens o valor obtido na distribuição Z apresentado na equação 13 é comparado com Z crítico para o respectivo teste de hipótese.

O Z crítico é o critério que é usado para avaliar a comparação das duas populações. O critério estabelecido para avaliação pode variar conforme a necessidade da comparação, por definição geralmente é aceito como $\alpha = 0,05$ para os testes de hipótese entre populações, isso define o rigor com que é analisado o teste de hipótese e pode ser aceito a alternativa nula (H_0). Sendo que valores mais elevados

de α aumentam a chance de rejeitar H_0 .

O Z crítico é encontrado na tabela de distribuição Normal Padrão, que pode ser encontrada em livros de estatística básica. A tabela 1 apresenta condições para ocorrer o teste de hipótese na distribuição Z (MONTGOMERY, 2012).

Tabela 1 – Teste de hipóteses para a distribuição Z.

Hipótese Nula	Critério para aceitar a hipótese nula.
$H_0: \mu_1 - \mu_2 = \Delta_0$	$-Z_{\alpha/2} < Z_0 < Z_{\alpha/2}$
$H_0: \mu_1 - \mu_2 \neq \Delta_0$	$-Z_{\alpha/2} > Z_0 < Z_{\alpha/2}$
$H_0: \mu_1 - \mu_2 < \Delta_0$	$Z_0 < -Z_{\alpha/2}$
$H_0: \mu_1 - \mu_2 > \Delta_0$	$Z_0 > Z_{\alpha/2}$

Para o caso das variâncias σ^2_1 e σ^2_2 serem desconhecidas e o número de observações de cada população for menor que 40, $n_1 < 40$ ou $n_2 < 40$, a equação 13 não é aplicável. Testes de comparações de pequenas amostras são baseados em testes de hipóteses montados com a distribuição t (MONTGOMERY, 2012).

Para essa distribuição μ_1 e μ_2 são distribuições normais e σ^2_1 e σ^2_2 são desconhecidas. A estatística aplicada para $\sigma^2_1 = \sigma^2_2$ e $\sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$ são diferentes.

Para variâncias iguais é obtido $\sigma^2_1 = \sigma^2_2 = \sigma^2$ e possuem observações $X_{11}, X_{12}, \dots, X_{1n}$ com n_1 observações da população 1 e $X_{21}, X_{22}, \dots, X_{2n}$ com n_2 observações da população 2, é obtido uma média amostral $\bar{X}_1$ e $\bar{X}_2$ e as variâncias amostrais S^2_1 e S^2_2 . Caso a amostra seja representativa $(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) = (\mu_1 - \mu_2)$.

Não é conhecida a variância das populações, portanto ela é estimada com base nas variâncias amostrais S^2_1 e S^2_2 e o número de observações n_1 e n_2 , S^2_p é o estimador combinado da variância, sendo uma estimativa da variância das duas populações, a equação 14 demonstra o cálculo (MONTGOMERY, 2012).

$$S^2_p = \frac{(n_1 - 1)S^2_1 + (n_2 - 1)S^2_2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (14)$$

O S^2_p também pode ser definido como a média ponderada entre as duas variâncias.

Caso $n_1 = n_2$ o S_p^2 será a média entre S_1^2 e S_2^2 .

Aplicando a estimativa da variância S_p^2 na equação 13 e considerando o uso da distribuição t de *Student* por se tratar de amostras pequenas, é obtida a equação 15,

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (15)$$

Assim como na distribuição Z, a distribuição t apresenta o resultado do teste de hipótese.

Em casos em que a amostragem é pequena e as variâncias σ^2_1 e σ^2_2 forem desconhecidas, mas a amostragem demonstrar que as variâncias amostras entre S_1^2 e S_2^2 forem consideradas discrepantes para poderem estimar uma variância S_p^2 , é usada a equação 16, em que as variâncias não são combinadas na estimativa da variância S_p^2 .

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (16)$$

Nos testes de hipótese de pequenas amostras é usada a distribuição t de *Student*. O resultado obtido na equação 15 ou 16 é comparado com o valor de t de *Student* crítico da distribuição t , com a diferença que para amostras em que se pode considerar que S_1^2 e S_2^2 são equivalentes (equação 15) é levado em conta o número de observações totais corrigido com o erro de 2 graus de liberdade ($n_1 + n_2 - 2$) e encontrado o valor t de *Student* crítico para α de significância (MONTGOMERY, 2012).

Quando não for aplicável variância estimada S_p^2 (equação 16) é necessário calcular v , que são os graus de liberdade da distribuição t de *Student* para amostras com variâncias amostrais diferentes, conforme a equação 17.

$$v = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}} \quad (17)$$

Deve-se arredondar v para o menor número inteiro, que são os graus de liberdade do t de *Student* crítico, a tabela 2 apresenta condições em que ocorre o teste de hipótese na distribuição t (MONTGOMERY, 2012).

Comparando as tabelas 1 e 2 é fácil verificar que as distribuições Z e t são comparadas da mesma maneira, alterando apenas a estatística.

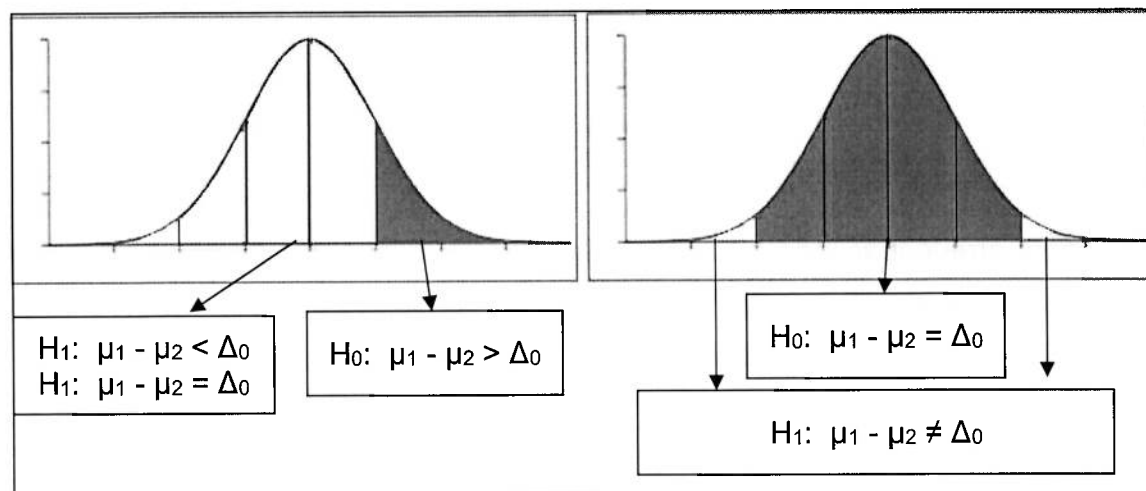
Tabela 2 - Teste de hipóteses para a distribuição t .

Hipótese Nula	Critério para aceitar a hipótese nula.
$H_0: \mu_1 - \mu_2 = \Delta_0$	$-t_{\alpha/2, n_1+n_2-2} < t_0 < t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$
$H_0: \mu_1 - \mu_2 \neq \Delta_0$	$-t_{\alpha/2, n_1+n_2-2} > t_0 < t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$
$H_0: \mu_1 - \mu_2 < \Delta_0$	$t_0 < -t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$
$H_0: \mu_1 - \mu_2 > \Delta_0$	$t_0 > t_{\alpha/2, n_1+n_2-2}$

Para v graus de liberdade ao invés de n_1+n_2-2 é usado v .

Antes do uso das tabelas distribuição Normal Padrão e distribuição t de *Student* é necessário estabelecer se o problema é monocaudal ou bicaudal. Como exemplo na tabela 1 é desejado saber se $H_0: \mu_1 - \mu_2 = \Delta_0$, nesses caso o problema é bicaudal pois as extremidades superiores e inferiores da distribuição Z irão aceitar H_1 . No caso de $H_0: \mu_1 - \mu_2 > \Delta_0$ a distribuição é monocaudal, pois a somente a extremidade superior da distribuição Z decide se será aceito H_1 . A figura 6 mostra exemplos dos problemas monocaudais e bicaudais.

Figura 6 – Exemplo monocaudal e bicaudal.



Fonte: Adaptado de BUSSAB e MORETTIN(2013).

Os testes Z ou t são indicados pelo documento orientativo do Inmetro DOC-CGCRE-008 para comparação entre métodos, ou seja, são usados para verificar se técnicas diferentes de análises são equivalentes entre si. Isso é muito útil caso seja necessário estudo para verificar se diferentes técnicas de determinação podem ser aplicadas na rotina do laboratório; dessa forma o laboratório não fica completamente dependente dos recursos disponíveis de uma única técnica de análise.

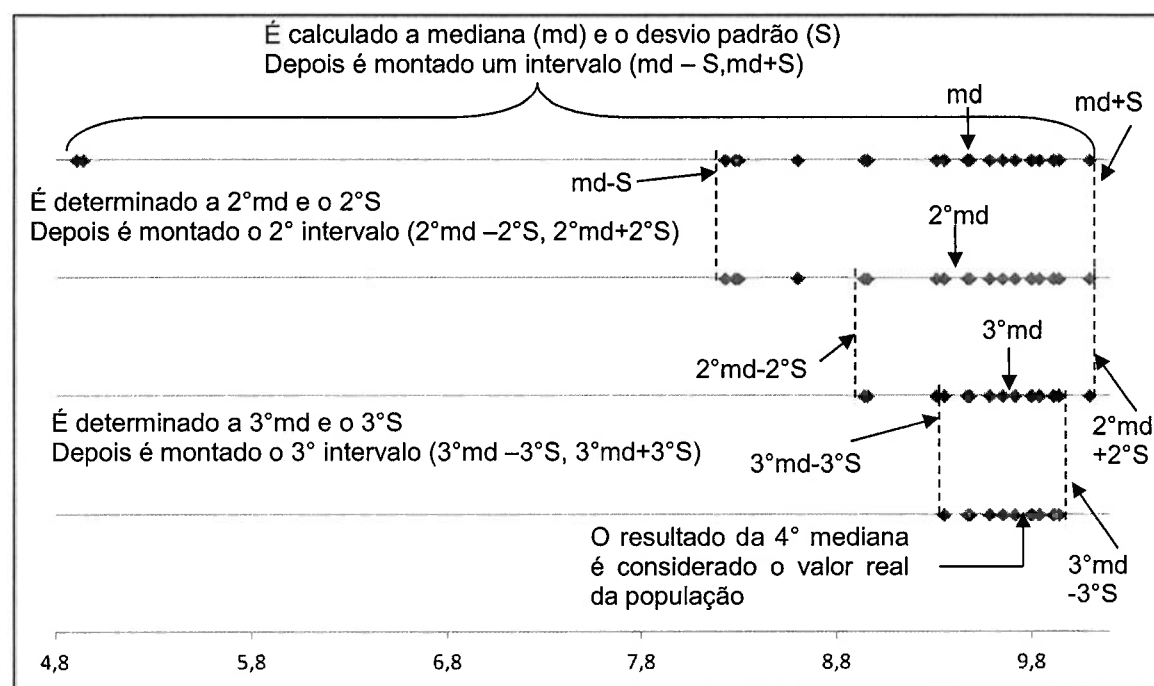
2.6 ENCONTRANDO O VALOR DE UMA POPULAÇÃO

Para encontrar o valor razoável da concentração real de uma população é calculado a média ($\bar{X}$) dos valores amostrados e o desvio padrão (S). A faixa de aceitação dos resultados depende do coeficiente de variação (CV) e a magnitude da média, sendo calculada uma nova média com a exclusão de resultados. Esse procedimento foi definido pela Comissão de Física de Solos do Núcleo Regional da Sociedade Brasileira (NRS SBC), o processo de exclusão de valores é repetido com o cálculo do novo desvio padrão dos para os valores restantes, sendo excluídos os valores que estiverem fora da nova faixa. O cálculo da média e coeficiente de variação é calculado novamente, e os novos valores são excluídos, os valores restantes representam a média real da população (KLEIN et al.,2013).

Outro método de análise de dados é o uso da quarta mediana, por ser uma medida de tendência central pode evitar o uso de valores muito dispersos ou discrepantes. É calculada a mediana (md) e o desvio padrão (S), é montado um intervalo entre a

mediana e o desvio padrão. Os resultados fora desse intervalo são excluídos, a exclusão de resultados é feita mais duas vezes com o cálculo de uma nova mediana e um novo desvio padrão. É calculada a mediana dos resultados restantes, esse valor é considerado o valor real da população (KLEIN et al.,2013). A figura 7 exemplificada o uso da terceira mediana.

Figura 7 – Uso da quarta mediana.



Fonte: adaptados de (KLEIN et al.,2013)

Em estudo realizado em comparação entre o uso da média ou mediana foi notado que ocorre maior número de exclusão de resultados pelo emprego da mediana. Em ambos os casos os valores excluídos da primeira etapa podem ser considerados *outlier*, podendo ser excluídos dos cálculos estatísticos que seriam usados para inferir parâmetros da população. O estudo não define qual é o método de avaliação de dados que melhor se aplica para cada situação (KLEIN et al.,2013).

O valor real da concentração de um analito pode ser estimado com uma amostragem de 20 replicatas, não sendo obtidos de uma única vez, sendo necessário variar o dia, operador, equipamentos e as outras variáveis pertinentes para a análise em questão (ZULLO,1985).

Considerando que foram realizadas diferentes análises (repetições) de uma mesma amostra é possível calcular a média (μ) e desvio padrão (σ). Esses parâmetros são

considerados os parâmetros populacionais. Com esses valores é possível montar o intervalo de confiança para essa população conforme a equação 18. A equação 12 apresenta que a o valor de t de *Student* obtido representa a porcentagem de se obter o valor de X dentro os valores estudados; no intervalo de confiança é estabelecida uma porcentagem e é chegado a um intervalo mensurável de valores que podem ocorrer dentro nessa possibilidade.

$$\mu + t_{(\alpha,2,5\%,n-1)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \geq \mu \geq \mu - t_{(\alpha,2,5\%,n-1)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

Em que n é o de observações e t é o valor encontrado na distribuição t de *Student* com intervalo de confiança adotado de 95%, sendo bicaudal (MONTGOMERY, 2012).

Em alguns casos é mais interessante apresentar a variabilidade da medição (ou incerteza (U)). Nesses casos a equação 18 pode ser resumida para equação 19, para estudos analíticos (DEQ/CGAL, 2014).

$$Incerteza (U) = \pm t_{(\alpha,2,5\%,n-1)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

A incerteza (U) é um parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores de uma medição. Uma quantificação de um analito é um processo de medição, essas medições apresentam uma variação entre suas replicatas, a incerteza (U) quantifica essa variação. Da mesma maneira que o intervalo de confiança é necessário estipular um valor para α , geralmente adotado 95%. O valor da incerteza é expresso junto com o resultado, sendo expresso o valor do ensaio (X) $\pm$ valor da incerteza(U) (DEQ/CGAL, 2014).

2.7 INTERVALO DE CONFIANÇA

Intervalo de confiança é a estimativa de um parâmetro da população e a variação desse intervalo indica dispersão da população (DEQ/CGAL, 2014). Por definição é adotado 95% para construção de um intervalo de confiança, isso representa que ocorre 5% de chance de se obter um valor fora do intervalo de confiança (MONTGOMERY, 2012).

Em uma distribuição normal com média (μ) e variância (σ^2) conhecidas, é obtido uma amostra aleatória $X_1, X_2, \dots, X_n$ que apresenta uma distribuição normal. Com a amostragem é possível encontrar os parâmetros $\bar{X}$ e σ^2/n . Com esses valores é possível calcular Z que é a distribuição normal padrão, conforme a equação 20.

$$Z = \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} \quad (20)$$

O intervalo de confiança para média (μ) é um intervalo $L \leq \mu \leq U$, em que L e U são variáveis calculadas com os dados da amostra. L e U são a probabilidade (P) em que se obter um valor dentro do intervalo de confiança, então logo α é a estimativa de se obter um valor fora do intervalo de confiança obtido a equação 21, sendo $0 \leq \alpha \leq 1$.

$$P\{L \leq \mu \leq U\} = 1 - \alpha \quad (21)$$

Ocorre a probabilidade de $1 - \alpha$ de se obter um valor dentro do intervalo de confiança. Como Z é a probabilidade da distribuição normal em um desvio da população é possível calcular o intervalo $L \leq \mu \leq U$ trabalhando as equações 22, 23 e 24.

$$L = -Z_{\alpha/2} \quad (22)$$

$$U = +Z_{\alpha/2} \quad (23)$$

$$\mu = \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} \quad (24)$$

É aplicado na equação 20.

$$P\left\{-Z_{\alpha/2} \leq \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} \leq +Z_{\alpha/2}\right\} = 1 - \alpha \quad (25)$$

$$P\left\{\bar{X} - Z_{\alpha/2} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{X} + Z_{\alpha/2} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right\} = 1 - \alpha \quad (26)$$

Então se $\bar{X}$ é um valor aleatório normal de uma amostragem de um tamanho de n elementos o intervalo de confiança de $100(1-\alpha)\%$ é dado pela equação 27.

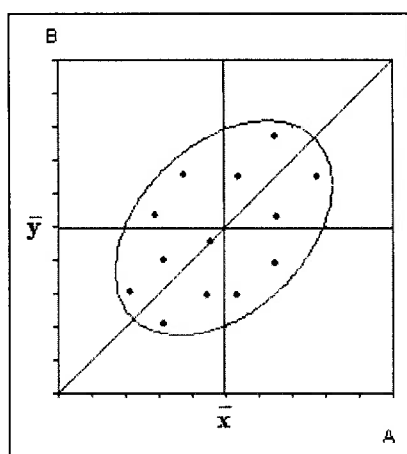
$$\bar{X} - Z_{\alpha/2} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{X} + Z_{\alpha/2} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (27)$$

A decisão de quando usar o intervalo de confiança conforme a equação 18 ou a equação 27 dependerá do número de amostras disponíveis, pois Z e t são valores derivados do comportamento normal das grandes populações e suas amostragens, conforme o número de amostras vai crescendo a constante t vai se igualando a constante Z (MONTGOMERY, 2012).

2.8 TÉCNICA DA ELIPSE DE CONFIANÇA

Também chamado como diagrama de Youden, essa técnica é usada para verificar a compatibilidade de resultados, podendo ser aplicada a laboratórios em ensaios de proficiência. A figura 8 é um exemplo da técnica da elipse de confiança, os pontos são resultados obtidos em diferentes laboratórios e a apresentação gráfica serve para estudar a dispersão dos resultados e como um laboratório se comporta em relação a outro (CHUI, 2004).

Figura 8 – Exemplo do diagrama de Youden.



Fonte: Chui (2004)

Para montar o plano de trabalho da técnica da elipse de confiança são necessárias duas amostras, A e B, com as mesmas concentrações. Em um gráfico é plotado no eixo X o resultado obtido da amostra A e no eixo Y o resultado obtido na amostra B pelo mesmo laboratório, formando cada laboratório um ponto do gráfico. O gráfico possui duas retas que cruzam os eixos X e Y em perpendicular, dessa forma é dividido o gráfico em quadrantes. Em casos em que os pontos se concentram nos quadrantes inferior direito e superior esquerdo podem apresentar erros sistemáticos (CHUI, 2004).

Caso os laboratórios somente apresentem erros aleatórios é esperado obter pontos distribuídos em todos os quadrantes. Caso sejam encontrados valores concentrados nos quadrantes superior direito ou inferior esquerdo, isso indica que os laboratórios estão com tendência para se obter valores altos ou baixos (CHUI, 2004).

A elipse possui a probabilidade de todos os pontos estarem dentro dela, usando um grau de confiança de 95%. Os pontos dos laboratórios são distribuídos conforme a equação 28, sendo X os resultados da amostra A e Y para os resultados da amostra B.

$$\begin{aligned} \text{Ponto no eixo X} &= X_i - \bar{X} \\ \text{Ponto no eixo Y} &= Y_i - \bar{Y} \end{aligned} \quad (28)$$

A elipse é traçada através da somatória quadrática das diferenças das amostras A e B, formando os erros aleatórios e sistemáticos das análises, sendo S_x^2 a soma quadrática das diferenças de X, S_y^2 a soma quadrática das diferenças de Y e S_{xy}^2 a soma quadrática das dos produtos de X e Y. Com esses dados é montada a equação de segundo grau, equação 29 (CHUI, 2004).

$$\lambda^2 - (S_x^2 + S_y^2) \cdot \lambda + (S_x^2 \cdot S_y^2 + S_{xy}^2) = 0 \quad (29)$$

O resultado da equação 29 apresentará dois valores de $\lambda_1 > \lambda_2$, sendo que a soma das duas variáveis em absoluto com a correção das somatórias quadráticas S_x^2 , S_y^2 e S_{xy}^2 será o ângulo (θ) entre o cruzamento da linha central com a extremidade da elipse e a sua largura, conforme equação 30 (CHUI, 2004).

$$\theta = \left| \frac{\lambda_1 - S_x^2}{S_{xy}^2} \right| + \left| \frac{\lambda_2 - S_y^2}{S_{xy}^2} \right| \quad (30)$$

As extremidades da elipse coincidem com mesmos valores do eixo X e Y nos pontos (x_e, y_e) e o inverso $(-x_e, -y_e)$ formando um ângulo de 45° em relação ao eixo X ou Y. A equação 31 permite como encontrar os pontos que se cruzam com o ângulo (θ) , sendo o resultado $x_e = y_e = -(x_e) = -(y_e)$.

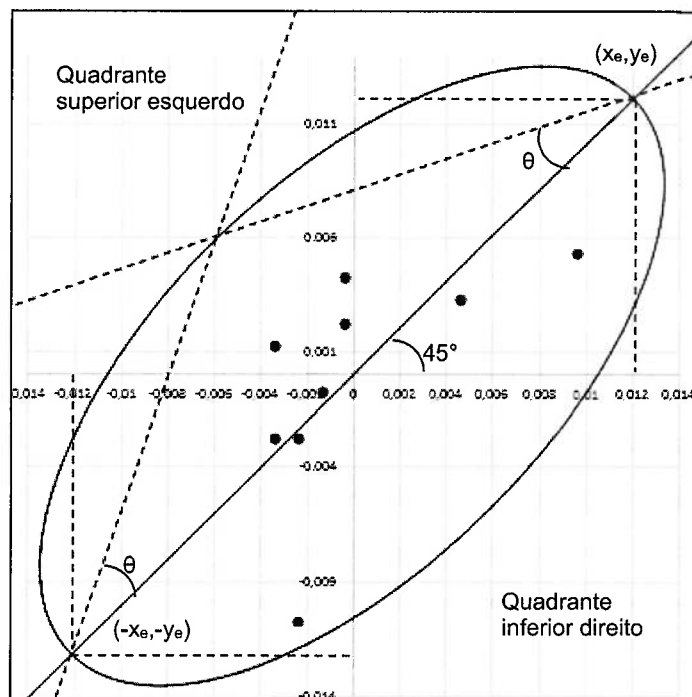
$$x_e = \left(\sqrt{\frac{(S_x^2 + S_y^2) - S_{xy}^2}{n - 1}} \right) \cdot k \quad (31)$$

A elipse possui 95% de confiança, adotando a constante $k = 2,448$. A publicação do Inmetro ISO GUM (2008) apresenta essa constante. É proveniente da distribuição *t* de *Student* com seis graus de liberdade no intervalo bicaudal de 0,025. Conforme a publicação é orientado o uso da constante para análise de dados laboratoriais pelo motivo de coincidir com a quantidade média de observações de experimentos laboratoriais (CHUI, 2004).

A figura 9 mostra o esquema para construção da elipse de confiança.

Além de avaliar a dispersão dos pontos por quadrantes a construção da elipse serve para avaliar pontos *outliers*, que são considerados muito discrepantes em comparação a amostragem ou população (CHUI, 2004).

Figura 9 – Esquema para construção da elipse de confiança.



Fonte: adaptado de Chui (2004).

2.9 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE DADOS

As avaliações de dados descritas nos itens anteriores que utilizam a inferência estatística são adequadas para distribuições normais. Portanto é necessário definir qual é o comportamento do conjunto de dados coletados, para poder aplicar um método de avaliação adequado (MONTGOMERY, 2012).

O gráfico de probabilidade é uma opção para a avaliação de dados e verificar se possuem comportamento normal. Esse modelo de avaliação é mais indicado que histograma para pequenas amostragens. A construção do gráfico pode ser feito com o uso de papel probabilístico, que não é apresentado neste trabalho, ou com o uso da distribuição Z (MONTGOMERY, 2012).

Para construção do gráfico de probabilidade n observações são organizadas em ordem crescentes $(X_1, X_2, \dots, X_n)$, sendo X_1 menor valor e X_n o maior, essas observações são plotadas no eixo x do gráfico (MONTGOMERY, 2012).

No eixo y é plotado a incidência da distribuição normal Z do ponto 1, 2, ..., n, sendo a incidência do ponto X_1 na distribuição Z, incidência do ponto X_2 na distribuição Z, ..., até incidência do ponto X_n na distribuição Z. Conforme a equação 32 a incidência no ponto Z é calculada pela média do número de elementos $\bar{X}_i$ é comparada com a

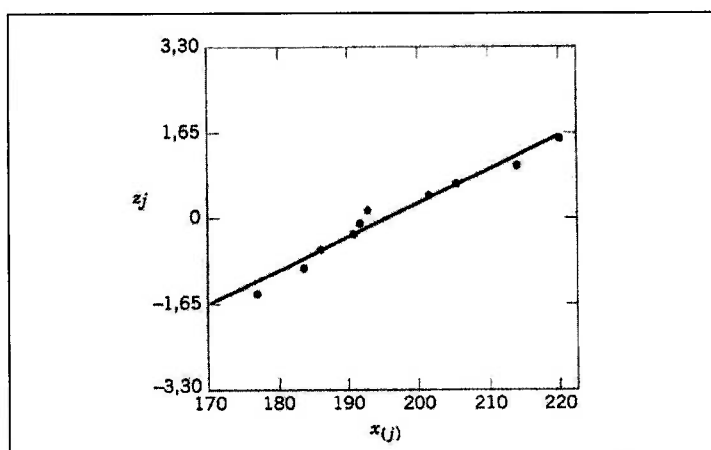
posição j , em relação ao desvio padrão σ_i do número de elementos (MONTGOMERY, 2012).

$$Z_j = \frac{j - \bar{X}_j}{\sigma_j} \quad (32)$$

O gráfico possui no eixo x os valores ordenados em ordem crescentes plotados contra o eixo y a probabilidade de ocorrência da posição. A figura 10 é um exemplo de gráfico de probabilidade. Uma linha reta subjetiva é traçada nos pontos para facilitar a visualização dos dados (MONTGOMERY, 2012).

Se os dados se posicionarem ao longo da linha, a amostragem possui uma distribuição normal. Caso os dados se desviem da linha os modelos podem ser aplicados, mas suas conclusões apresentam certo grau de desconfiança.

Figura 10 – Exemplo de gráfico probabilidade normal.

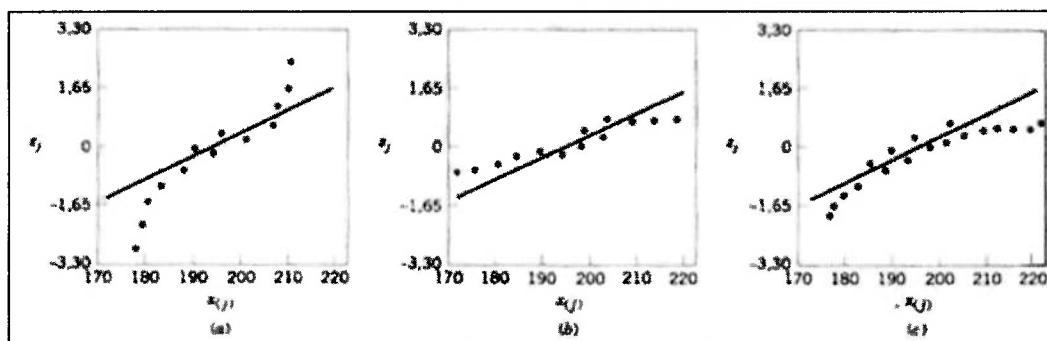


Fonte: MONTGOMERY (2012).

As extremidades do gráfico de probabilidade podem apresentar distorções e não estar seguido a linha dos demais dados, mas isso pode ser considerado normal, pois nas extremidades é esperado que ocorra os dados *outliers* em relação a amostragem. Também é possível verificar a densidade da distribuição dos dados. Distribuições normais possuem uma maior densidade de pontos no centro, enquanto as distribuições não normais a densidade se concentra nas extremidades ou em apenas uma delas, adquirindo a forma de um S ou U. A figura 11 apresenta casos de distribuição não normal. É um modo de avaliação subjetiva, mas com o aumento

do numero de observações é esperado mais facilidade para avaliar os dados (MONTGOMERY, 2012).

Figura 11 – Exemplos em que não é considerado uma distribuição normal.



Fonte: MONTGOMERY (2012).

3 ESTUDO DE CASO

Com o objetivo de desenvolver um método para comparação de resultados de amostras de fertilizantes para produção de material de referência, diferentes amostras de fertilizantes foram utilizadas no estudo.

O Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, órgão federal responsável pela gestão do agronegócio brasileiro, define as características de um fertilizante em território brasileiro.

Fertilizante é produto com o objetivo de fornecer nutrientes para plantas. Os tipos de fertilizantes apresentados no trabalho são:

Fertilizante mineral de aplicação via solo: Produto formado por um ou vários compostos químicos contendo nutrientes para plantas, destinados à aplicação direta no solo (BRASIL, IN° 5,2007).

Fertilizante mineral de aplicação foliar: Produto formado por um ou vários compostos químicos contendo nutrientes para plantas, sendo aplicado por aspersão (BRASIL, IN° 5, 2007)

Fertilizante Orgânico de aplicação via solo: Produto de natureza fundamentalmente orgânica, sendo aplicado por aspersão (BRASIL, IN° 25 2009).

Produtos de natureza fundamentalmente é matéria oriunda de origem animal ou vegetal, oriundos processos da agricultura, agroindústria, lodo de esgoto, compostagem ou composto de lixo que possuam mais que 8% de carbono orgânico (BRASIL, IN° 25 2009).

No trabalho é estudado corretivo de acidez que é usado para correção da acidez no solo e também fornece cálcio e magnésio para plantas (BRASIL, IN° 35 2006).

3.1 COLETA DE DADOS

Os dados obtidos são provenientes de ensaio de proficiência.

Seis amostras diferentes de fertilizantes possuem as características descritas nas tabelas 3 a 8 no Apêndice A. O motivo da escolha dessas amostras é para atender o maior número de análises do escopo de um laboratório de fertilizantes. As amostras diferentes são tipos de matrizes, sendo elas três amostras de fertilizante mineral de aplicação via solo, uma amostra de corretivo de acidez de solo, uma amostra fertilizante mineral de aplicação foliar e uma amostra de fertilizante orgânico de aplicação via solo. Matrizes diferentes necessitam de métodos diferentes de análise;

por exemplo, a matriz de fertilizante mineral possui um método diferente de quantificação do teor de nitrogênio total que uma matriz de fertilizante orgânico ou hidrossolúvel.

No preparo da amostra foram homogeneizados 2 kg de cada matriz de amostra, moídas e divididas igualmente em porções de 50 gramas e embaladas. As embalagens foram devidamente rotuladas com as informações: data de preparo da amostra, nome do programa de ensaio de proficiência, nome da amostra, numeração da amostra. As embalagens foram sorteadas e divididas em dois grupos de amostras A e B.

Uma embalagem A e amostra B de cada uma das seis amostras foram encaminhadas para 13 laboratórios para serem analisadas pelos métodos pré-definidos conforme mostrados nas tabelas 3 a 8 no Apêndice A.

Os ensaios das tabelas 3 a 8 no Apêndice A são os adotados pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento como métodos oficiais para realização de ensaios de amostras para fiscalização e controle oficiais em território nacional, conforme a Instruções Normativas nº 3 de 26 de janeiro de 2015 e nº 24 de junho de 2007.

Os laboratórios realizaram as análises das amostras com o objetivo de serem avaliados em ensaio de proficiência, portanto foram seguidas as seguintes regras:

- Os laboratórios tem conhecimento que grandezas devem ser quantificadas em cada amostra.
- Os laboratórios não tem conhecimento da concentração dos analitos das amostras; isso tem o objetivo de evitar parcialidade nos resultados.
- Não é permitida a troca de informação de resultados entre os laboratórios participantes.
- As amostras são encaminhadas via correio e após a data da postagem é dado o tempo máximo de dois meses para realização das análises e encaminhamento dos resultados.
- As amostras recebidas pelos laboratórios devem, sempre que possível, seguir o fluxo e trabalho de uma amostra de rotina, incluindo os controles de qualidades internos do laboratório.
- Não é obrigatória a execução da realização de todos analíticos ou métodos.
- Os resultados são encaminhados para a coordenação do ensaio de proficiência.

Os resultados obtidos pela coordenação do ensaio de proficiência são compilados e avaliados estatisticamente para elaboração do relatório final. Os resultados dos laboratórios são identificados por um código que é repassado apenas para o laboratório de origem.

Os resultados obtidos pela coordenação do ensaio de proficiência são os usados neste trabalho. No total foram coletados dados da quantificação de 33 grandezas por 43 métodos de análises diferentes através de 13 laboratórios.

3.2 COMPARAÇÃO DE MÉTODOS

Foram obtidos resultados do mesmo analito por técnicas de determinações diferentes, o analito potássio solúvel em água possui resultados pelos métodos volumétrico (Cap. I – C.7.1.1) e fotometria de chama (Cap. I – C.7.1.2). Com o objetivo de avaliar se os métodos são equivalentes para o nível de concentração da amostra é feito teste e hipótese entre os resultados dos métodos.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

Em que μ_1 e μ_2 são as médias dos métodos comparados.

Para realização do teste de hipótese são separadas as amostras e verificado o número total de observações n obtidas em cada método e a variância amostral S_i^2 .

As variâncias amostrais dos métodos correlatos apresentaram uma diferença grande entre si, chegando a ser de trinta vezes a diferença de S_1^2 entre S_2^2 para os métodos de determinação de P_2O_5 solúvel em CNA+ H_2O pelos métodos Cap.I–C.4.1 (gravimetria) e Cap.I–C.4.2 (espectrofotometria). A menor variação entre S_1^2 e S_2^2 foi entre os métodos de quantificação de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico. Mesmo esse último método apresentou uma diferença próxima de 50% entre as variâncias amostrais.

Portanto o método de comparação escolhido foi o teste t de *Student* pareado entre variâncias diferentes a uma significância de $\alpha=0,05$, realizado conforme a equação 16 (item 2.5). Os resultados obtidos da comparação de métodos são apresentados nas tabelas 3 e 4; o número de observações e variâncias amostrais dos demais métodos também são apresentados nas tabelas 3 e 4, sendo os métodos que foram aceitos H_0 podem ser considerados equivalentes para o nível de concentração da

amostra ($\mu_1 = \mu_2$). Para os que foram rejeitados H_0 e aceitos H_1 os métodos não são considerados equivalentes.

Tabela 3 – Resultados da comparação entre métodos equivalentes.

Mesurando	Método	n	$\bar{X}_i$	S_i^2	$H_0: \mu_1 = \mu_2$ $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$
Nitrogênio total	Cap. I – C.1.1	10	12,73%	0,07	$\mu_1 = \mu_2$
	Cap. I – C.1.3	24	12,46%	0,70	
P ₂ O ₅ solúvel CNA+H ₂ O	Cap. I – C.4.1	24	7,17%	0,66	$\mu_1 = \mu_2$
	Cap. I – C.4.2	20	7,36%	0,02	
P ₂ O ₅ solúvel em ác. cítrico	Cap. I – C.5.1	20	6,69%	0,06	$\mu_1 = \mu_2$
	Cap. I – C.5.2	18	6,55%	0,14	
Cálcio total	Cap. I – C.8.1	12	6,82%	0,06	$\mu_1 = \mu_2$
	Cap. I – C.8.2	20	6,79%	0,28	
Enxofre	Cap. I – C.9.4.1	22	18,26%	0,03	$\mu_1 \neq \mu_2$
	Cap. I – C.9.4.2	16	17,98%	0,09	
Boro total	Cap. I – C.10.2	22	1,62%	0,02	---
Boro solúvel em ác. cítrico	Cap. I – C.18.4.1	20	1,52%	0,02	---
Cobre total	Cap. I – C.12.1	22	0,24%	0,001	---
Cobre solúvel CNA+H ₂ O	Cap. I – C.18.4.2	16	0,16%	0,001	---
Zinco total	Cap. I – C.11	20	8,94%	2,028	---
Zinco solúvel ác. cítrico	Cap. I – C.18.4.1	20	1,90%	7,76	---
Manganês total	Cap. I – C.13.1	22	2,79%	0,13	---
Manganês solúvel CNA+H ₂ O	Cap. I – C.18.4.2	18	1,76%	0,11	---
Cadmio total	IN n°24/2007	16	93 mg/kg	43,07	---
Cromo total	IN n°24/2007	16	1155 mg/kg	233272	---

Tabela 4 – Resultados da comparação entre métodos equivalentes.

Mesurando	Método	n	$\bar{X}_i$	S_i^2	$H_0: \mu_1 = \mu_2$ $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$
Chumbo total	IN n°24/2007	16	3443 mg/kg	1933766	---
Magnésio total	Cap. I – C.8.3	20	1,05%	0,009	---
Molibdênio total	Cap. I – C.15.1	12	0,04%	0,0001	$\mu_1 \neq \mu_2$
	Cap. I – C.15.2	10	0,05%	0,0001	
Ferro total	Cap. I – C.14.1	22	7,41%	0,40	---
Potássio solúvel em água	Cap. I – C.7.1.1	8	60,25%	3,13	$\mu_1 = \mu_2$
	Cap. I – C.7.1.2	24	60,19%	1,02	
Oxido de cálcio	Cap. V – C.2	14	27,53%	0,36	$\mu_1 = \mu_2$
	Cap. V – C.4.3	20	27,51%	2,47	
Oxido de magnésio	Cap. V – C.2	18	18,40%	0,34	$\mu_1 = \mu_2$
	Cap. V – C.3	20	17,81%	4,55	
Poder de neutralização	Cap. V – C.1	22	93,61	4,44	---
P ₂ O ₅ na forma de fosfito	Cap. II – 3.1	20	27,69%	0,75	---
pH	Cap. II – D.15	20	5,34	6,27	---
Condutividade elétrica	Cap. II – D.13	14	18,63 mS/cm	154,24	---
Índice salino	Cap. II – D.14	14	52,69%	79,64	---
Carbono orgânico	Cap. III – E.13	20	8,90%	0,47	---
Capacidade de troca de cátions	Cap. III – E.15	16	252 mmol/ kg	2429,38	---
Cadmio total	IN n°24/2007	18	38,64%	2694	---
Cromo total	IN n°24/2007	18	193 mg/kg	6968	---
Chumbo total	IN n°24/2007	18	1891 mg/kg	558225	---
Nitrogênio total	Cap. III – E.1.2	22	1,37%	0,05	---

Com a comparação de métodos correlatos é adotado que as observações feitas por cada método pertençam à mesma população; dessa forma é somado o número de observações n para os testes de hipótese em que se confirmou a hipótese nula (H_0). Conforme as tabelas 3 e 4 a determinação de Nitrogênio total em fertilizante mineral possui $\mu_1 = \mu_2$ para os métodos Cap. I – C.1.1 e Cap. I – C.1.1, portanto considerando as duas amostragens juntas e é obtido $\mu_1 = 12,54\%$ conforme os métodos Cap. I – C.1.1 e Cap. I – C.1.1 e 34 observações ($n=34$). Para a determinação de Enxofre total os métodos não são considerados equivalentes, dessa forma não é possível agrupar as amostragens em um mesmo grupo, sendo necessário especificar o método que está sendo quantificado, $\bar{X}_1 = 18,26\%$ pelo método Cap. I – C.9.4.1 e $\bar{X}_2 = 17,98\%$ pelo método Cap. I – C.9.4.2.

3.3 AVALIAÇÃO DA COLETA DOS DADOS

Para verificação da possibilidade de se obter o material de referência é necessário avaliar os dados disponíveis, sendo necessário estudar tendências para verificar se são adequados para os métodos de inferências estatísticas que serão aplicadas. E avaliar se possui dados *outliers* e se os dados não excluídos são suficientes para as análises posteriores.

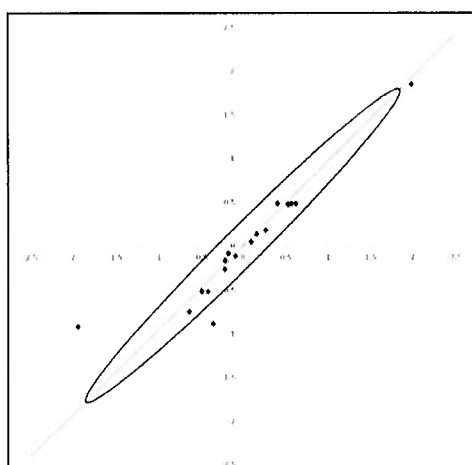
3.3.1 Avaliação pelo método do gráfico de elipse

Os dados obtidos são provenientes de ensaio intralaboratorial, com isso é interessante descobrir se os laboratórios que forneceram os dados possuem uma tendência de repetir ou não repetir os próprios resultados. O gráfico de elipse apresentado por CHUI (2004) avalia resultados pareados entre medições diferentes (laboratórios diferentes). Os gráficos elipse foram calculados conforme as equações 28, 29, 30 e 31 (item 2.8); não foi empregado *software* específico e a elipse foi traçada manualmente no gráfico conforme as coordenadas dadas pelas equações 30 e 31 (item 2.8).

Cada ponto dos eixos x e y do gráfico são os resultados obtidos das amostras A e B pelo mesmo laboratório usando um determinado método. Os ensaios avaliados obtiveram tendência de repetir o próprio resultado. Os gráficos 3 a 31 representam o formato obtido em quase todos os ensaios, tendo uma distribuição em formato de linha do quadrante inferior esquerdo até o quadrante superior direito. A elipse segue a tendência dos dados, desta forma considerando *outlier* os laboratórios que não

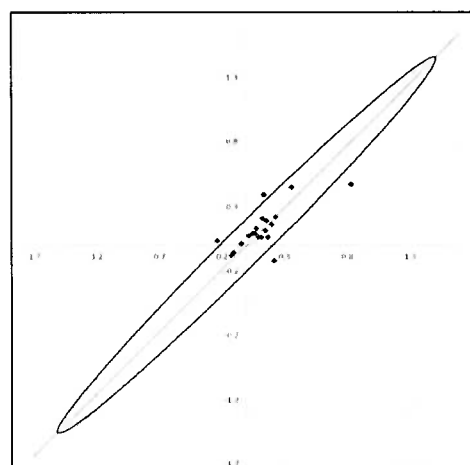
obtiveram a tendência em linha. Resultados distantes do centro da elipse e estão na reta da linha dos dados também foram considerados distantes para a tendência dos dados. O método possuir uma tendência não é um ponto negativo no gráfico de elipse, isso serve para conhecer o comportamento dos dados. Para o caso estudado é esperado que em amostragens feitas entre esses laboratórios possuam resultados diferentes em comparação a outro laboratório, mas iguais se comparado com seus próprios resultados.

Gráfico 3 – Gráfico de elipse para determinação de nitrogênio total pelos métodos Cap. I – C.1.1 e Cap. I – C.1.3.



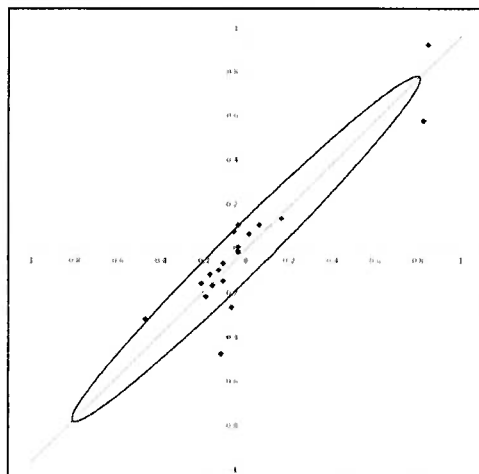
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 4 – Gráfico de elipse para determinação de P₂O₅ solúvel CNA+H₂O, métodos Cap. I – C.4.1 e Cap. I – C.4.2.



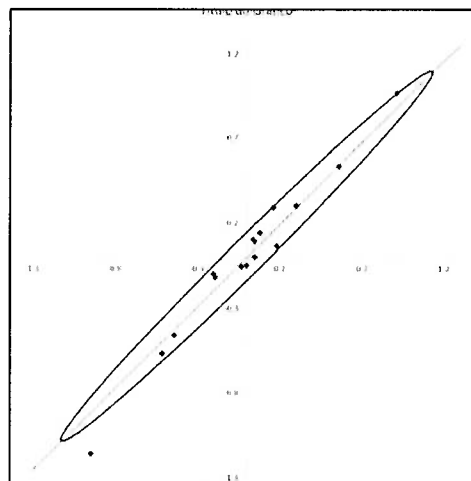
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 5 – Gráfico de elipse para determinação de P_2O_5 solúvel em ác. cítrico, método Cap. I – C.5.1 e Cap. I – C.5.2.



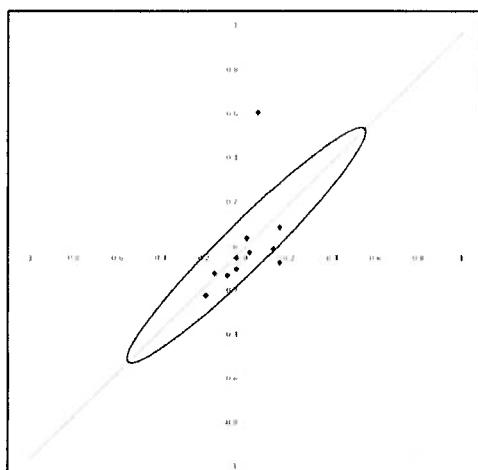
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 6 – Gráfico de elipse para determinação de Cálcio total, métodos Cap. I – C.8.1 e Cap. I – C.8.2.



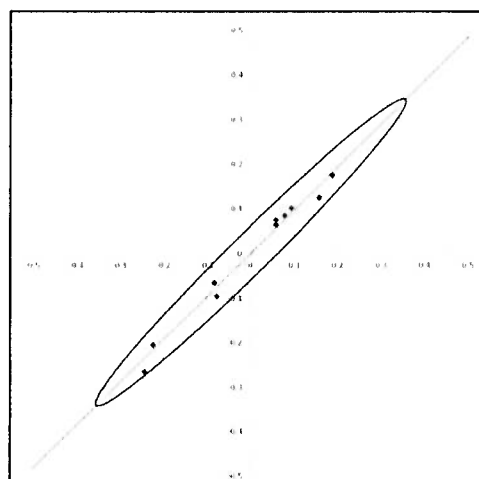
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 7 – Gráfico de elipse para determinação de Enxofre, método Cap. I – C.9.4.1.



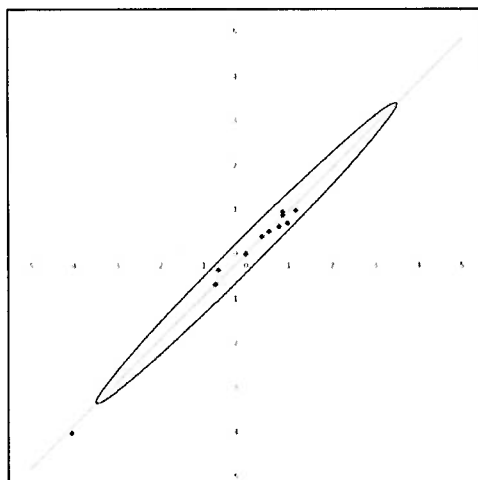
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 8 – Gráfico de elipse para determinação de Boro solúvel em ác. cítrico, método Cap. I – C.18.4.1.



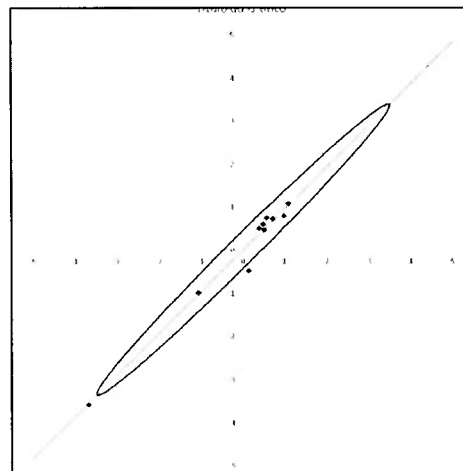
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 9 – Gráfico de elipse para determinação de Zinco total, método Cap. I – C.11.



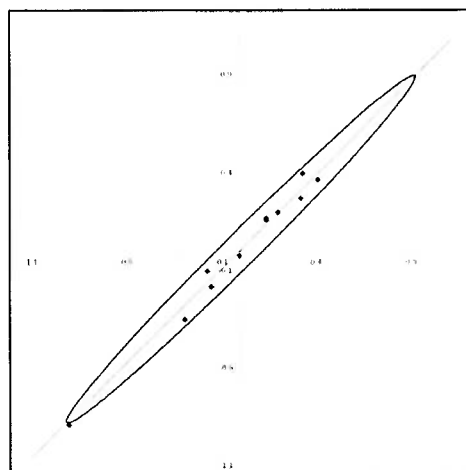
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 10 – Gráfico de elipse para determinação de Zinco solúvel ác. cítrico, método Cap. I – C.18.4.1.



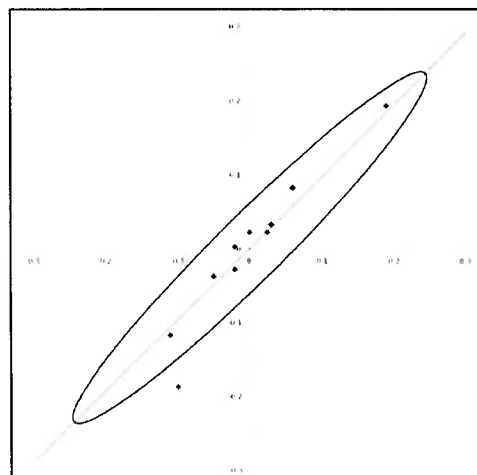
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 11 – Gráfico de elipse para determinação de Manganês total, Cap. I – C.13.1.



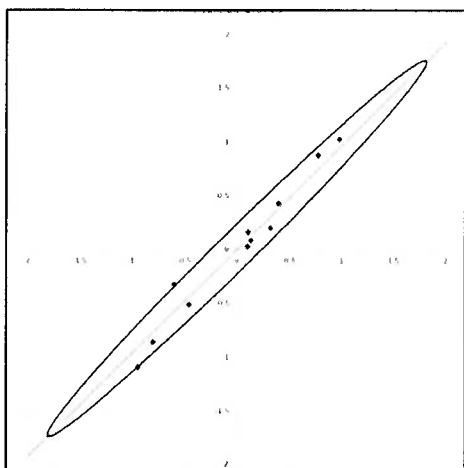
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 12 – Gráfico de elipse para determinação de Magnésio total, Cap. I – C.8.3.



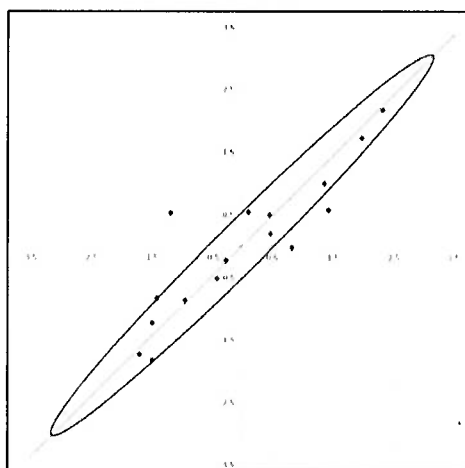
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 13 – Gráfico de elipse para determinação de Ferro total, Cap. I – C.14.1.



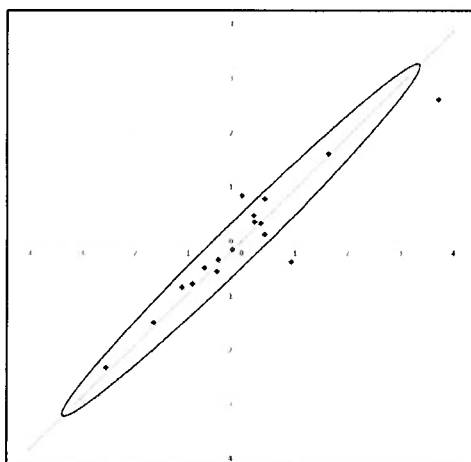
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 14 – Gráfico de elipse para determinação de Potássio solúvel em água, métodos Cap. I – C.7.1.1 e Cap. I – C.7.1.2.



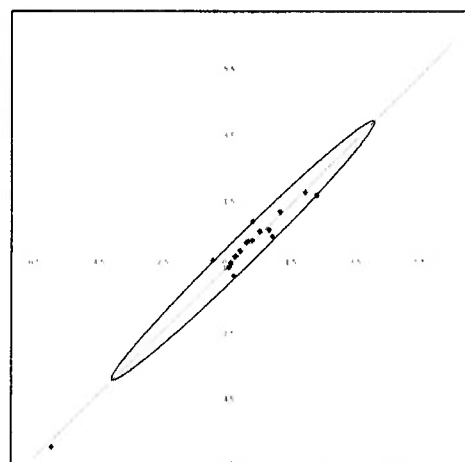
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 15 – Gráfico de elipse para determinação de Oxido de cálcio, métodos Cap. V – C.2 e Cap. V – C.4.3.



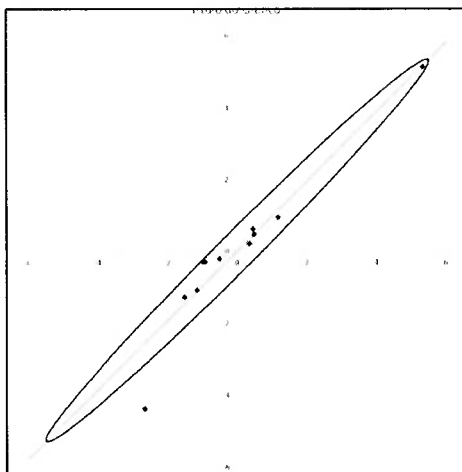
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 16 – Gráfico de elipse para determinação de Oxido de magnésio, métodos Cap. V – C.2 e Cap. V – C.3.



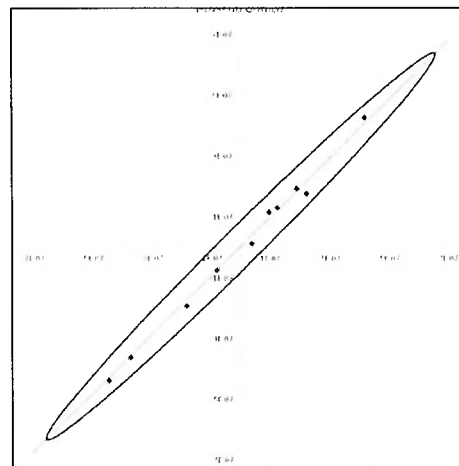
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 17 – Gráfico de elipse para determinação de Poder de neutralização, método Cap. V – C.1.



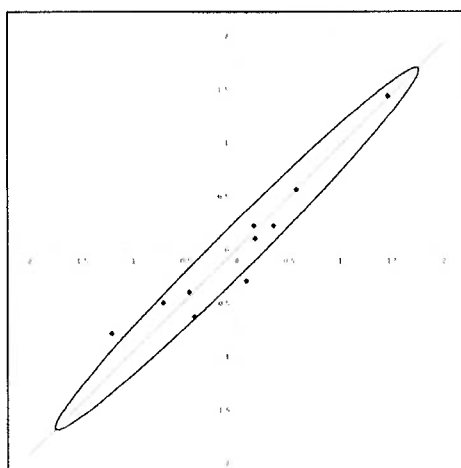
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 18 – Gráfico de elipse para determinação de pH, método Cap. II – D.15.



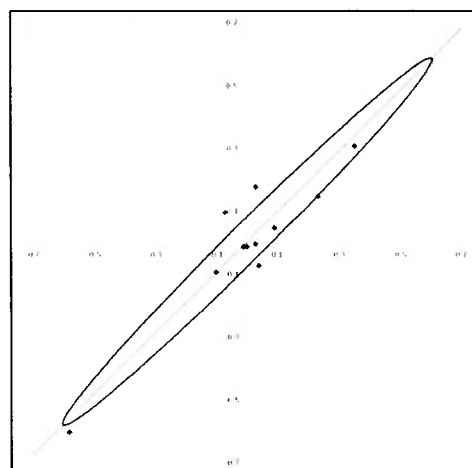
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 19 – Gráfico de elipse para determinação de Carbono orgânico, método Cap. III – E.13.



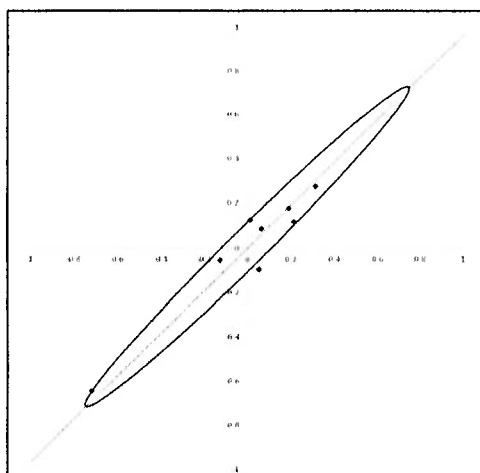
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 20 – Gráfico de elipse para determinação de Nitrogênio total, método Cap. III – E.1.2.



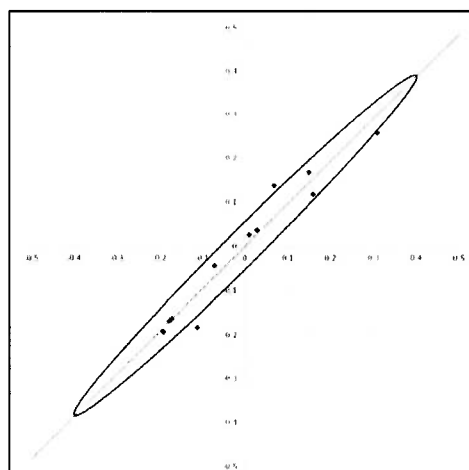
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 21 – Gráfico de elipse para determinação de Enxofre, método Cap. I – C.9.4.2.



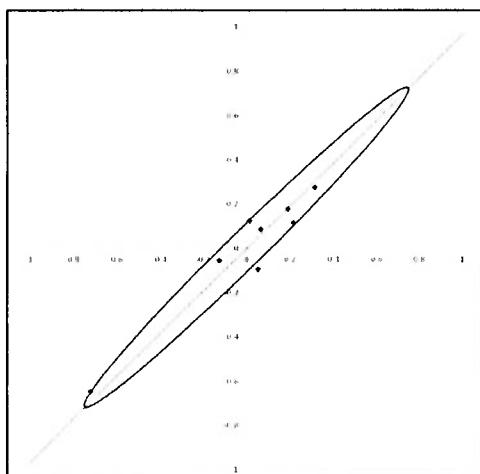
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 22 – Gráfico de elipse para determinação de Boro total, método Cap. I – C.10.2.



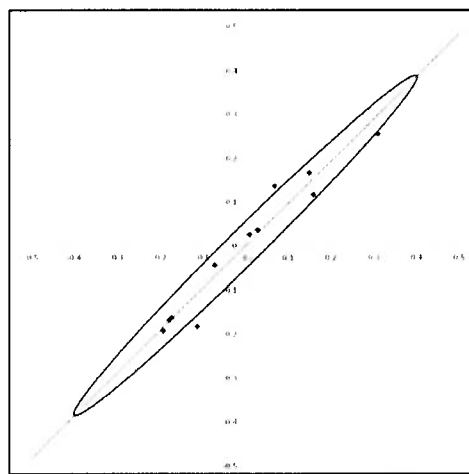
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 23 – Gráfico de elipse para determinação de Manganês solúvel CNA+H₂O, método Cap. I – C.18.4.2.



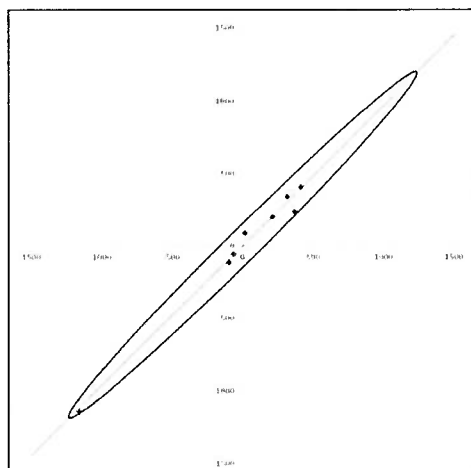
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 24 – Gráfico de elipse para determinação de Cádmio total, método IN nº24/2007 – fertilizante mineral.



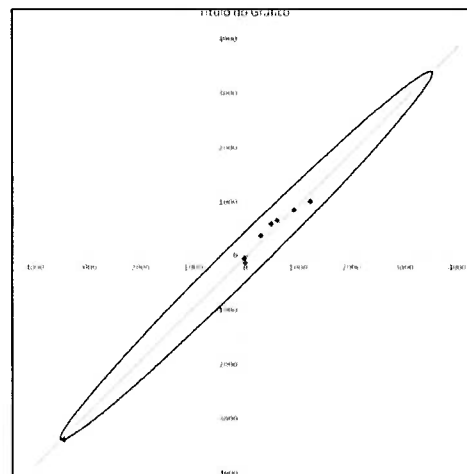
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 25 – Gráfico de elipse para determinação de Cromo total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.



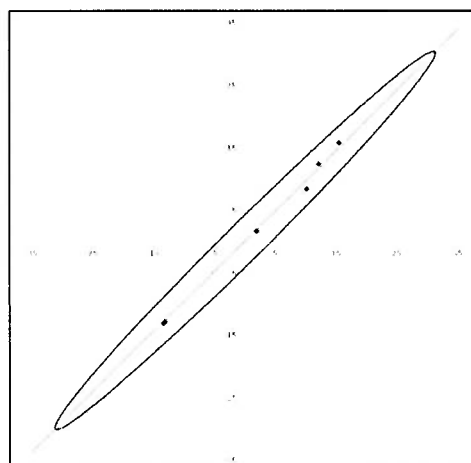
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 26 – Gráfico de elipse para determinação de Chumbo total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.



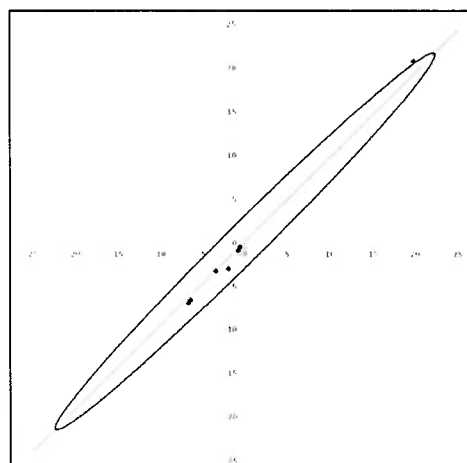
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 27 – Gráfico de elipse para determinação de Condutividade elétrica, método Cap. II – D.13.



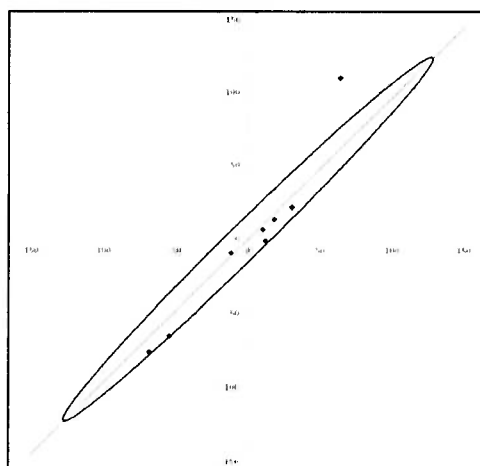
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 28 – Gráfico de elipse para determinação de Índice salino, método Cap. II – D.14.



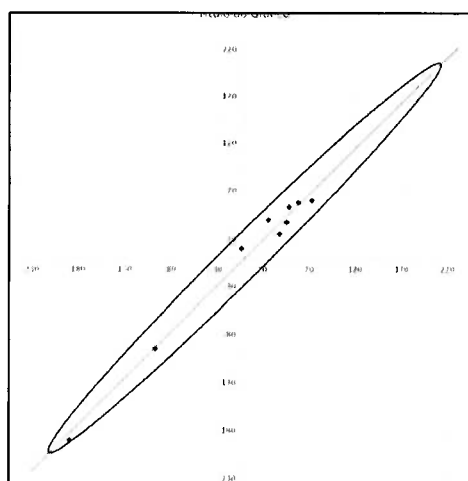
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 29 – Gráfico de elipse para determinação de Capacidade de troca de cátions, método Cap. III.



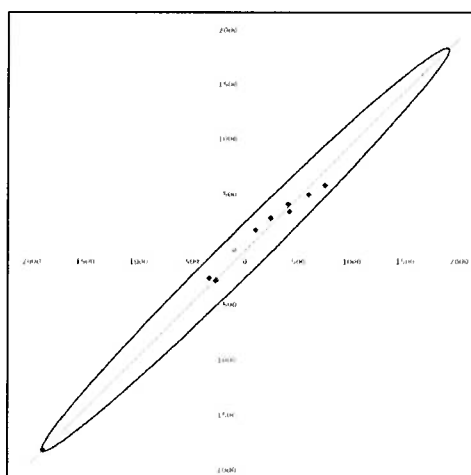
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 30 – Gráfico de elipse para determinação de Cromo total, método IN n°24/2007 – fertilizante orgânico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 31 - Gráfico de elipse para determinação de Chumbo total, método IN n°24/2007 – fertilizante orgânico.



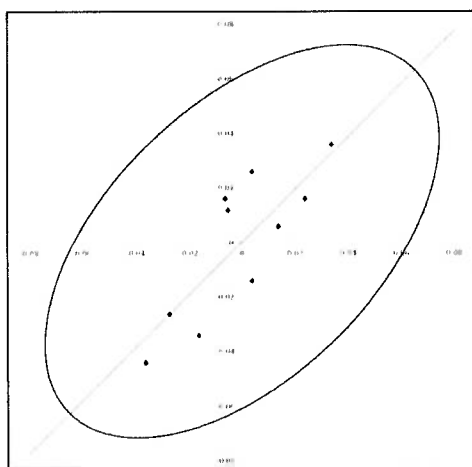
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como exceções os métodos de determinação de cobre total (Cap. I – C.12.1) e cobre CNA+H₂O (Cap. I – C.18.4.2) obtiveram uma elipse larga, como mostra os gráficos 32 e 33. A elipse larga ocorre devido à variância (S^2) grande entre os dados em relação ao resultados obtidos, sendo um coeficiente de variação (CV) de 9,69% para cobre total (Cap. I – C.12.1) e 11,75% para cobre CNA+H₂O (Cap. I – C.18.4.2), dessa forma a elipse fica larga independente dos resultados apresentando

tendência em formato de linha.

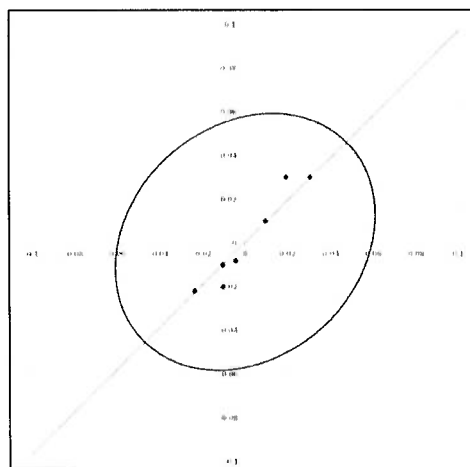
Os dois métodos de determinação de molibdênio (Cap. I – C.15.1 e Cap. I – C.15.2) apresentaram o mesmo comportamento dos métodos de determinação de cobre, elipse larga.

Gráfico 32 – Gráfico de elipse para determinação de Cobre total, método Cap. I – C.12.1.



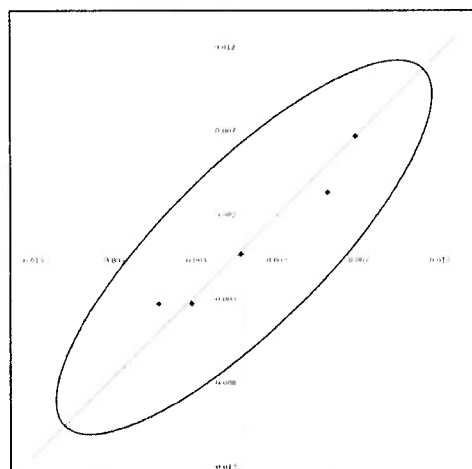
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 33 – Gráfico de elipse para determinação de Cobre solúvel CNA+H₂O, método Cap. I – C.18.4.2.



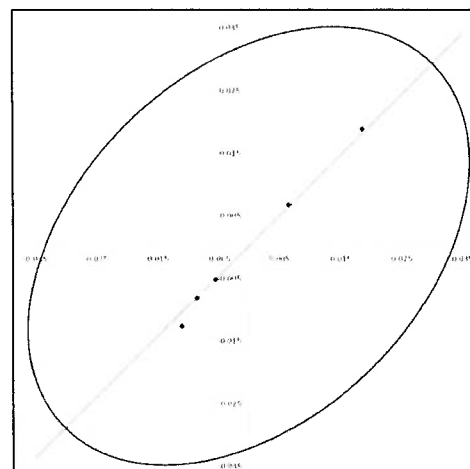
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 34 – Gráfico de elipse para determinação de Molibdênio total, método Cap. I – C.15.1



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 35 – Gráfico de elipse para determinação de Molibdênio total, Cap. I – C.15.2.

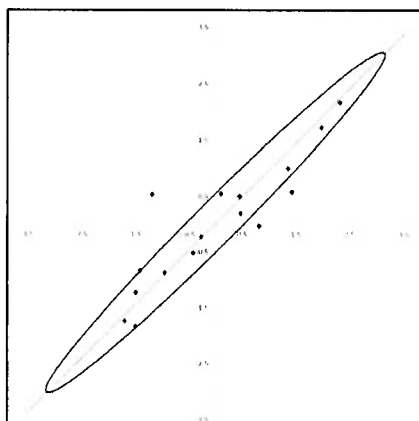


Fonte: Elaborado pelo autor.

A determinação de potássio pelos métodos Cap. I – C.7.1.1 e Cap. I – C.7.1.2,

gráfico 36, apresentou uma dispersão um pouco maior em comparação com os demais métodos, mas a elipse permaneceu estreita, pelos dados possuírem uma variância baixa, sendo o coeficiente de variação (CV) 2,0%.

Gráfico 36 - Gráfico de elipse para determinação de potássio solúvel em água pelos métodos Cap. I – C.7.1.1 e Cap. I – C.7.1.2.



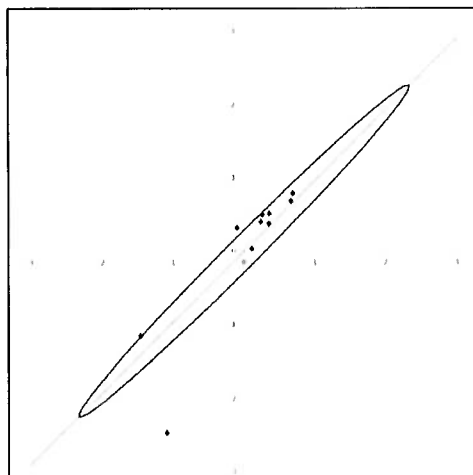
Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise de P_2O_5 na forma de fosfito em fertilizante mineral hidrossolúvel método Cap. II – 3.1, gráfico 37, apresentou concentração no quadrante superior esquerdo, podendo indicar que os dados estão sendo superestimados, mas é mais certo que os dados estejam sendo induzidos pelos dois pontos localizados no quadrante inferior esquerdo, já que o gráfico de elipse é baseado na média dos resultados.

O mesmo ocorre com o método de cádmio total (IN n°24/2007), gráfico 38, os resultados se concentram no quadrante inferior esquerdo, subestimando os resultados e um único posicionado no quadrante superior direito influencia a média.

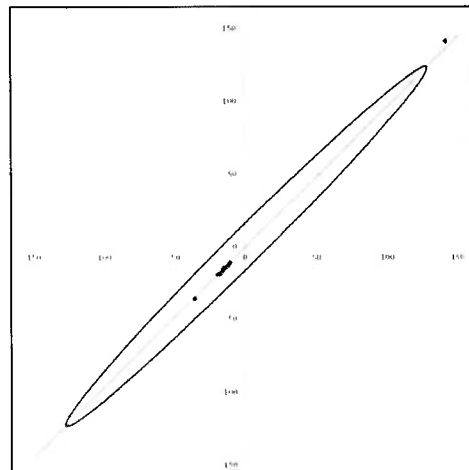
A avaliação dos dados pelo gráfico elipse apresentou o comportamento dos laboratórios, demonstrando que tendem a repetir os resultados entre as amostras A e B. Essa avaliação não foi usada para excluir valores, apenas para conhecimento do comportamento dos dados.

Gráfico 37 – Gráfico de elipse para determinação de P_2O_5 na forma de fosfito, método Cap. II – 3.1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 38 – Gráfico de elipse para determinação de Cádmio total, método IN n°24/2007 – Fertilizante orgânico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2 Avaliação da normalidade e seleção de dados

A inferência estatística proposta até o momento é recomendável que os dados apresentem uma distribuição normal, o gráfico de probabilidade é uma opção para avaliar a normalidade desses valores.

Os gráficos de probabilidade foram calculados separados por métodos de determinação conforme a equação 32 (item 2.9) e estão apresentados no APÊNDICE A e B.

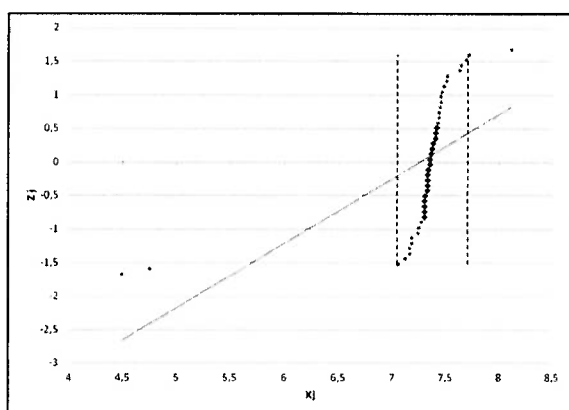
A princípio todos os valores não apresentaram uma distribuição normal, com exceção dos ensaios de determinação de potássio solúvel em água pelo método Cap. I – 7.1.1 e Cap. I – 7.1.2, cobre total pelo método Cap. I – C.12.1 e boro total pelo método Cap. I – C.10.2.

Conforme KLEIN et. al. (2013) a mediana e o desvio padrão podem ser usados para excluir valores *outliers*. O desvio padrão (S) é calculado e é somado e subtraído da mediana (md), formando um intervalo. Valores maiores ou menores que esse intervalo são excluídos. Após a exclusão dos valores a grande maioria dos dados foram considerados normais.

O método de determinação de P_2O_5 solúvel em CNA+ H_2O pelos métodos Cap. I – C.4.1 e Cap. I – C.4.2, gráfico 39, antes da exclusão dos valores o gráfico apresenta forma de S e não segue uma tendência em linha, após a exclusão da primeira

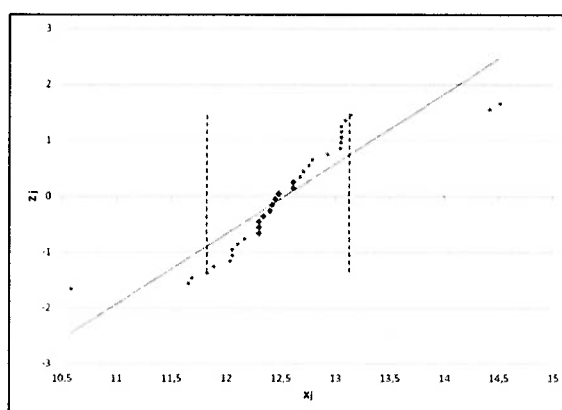
mediana demarcada pelas linhas pontilhadas, os dados permaneceram em linha e com uma fraca tendência no formato de S, sendo considerado uma distribuição normal. Os gráficos 40 até 65 possuem a mesma distribuição que o método de determinação de P_2O_5 solúvel em CNA+ H_2O pelos métodos Cap. I – C.4.1 e Cap. I – C.4.2

Gráfico 39 – Gráfico de probabilidade para determinação de P_2O_5 solúvel CNA+ H_2O , métodos Cap. I – C.4.1 e Cap. I – C.4.2.



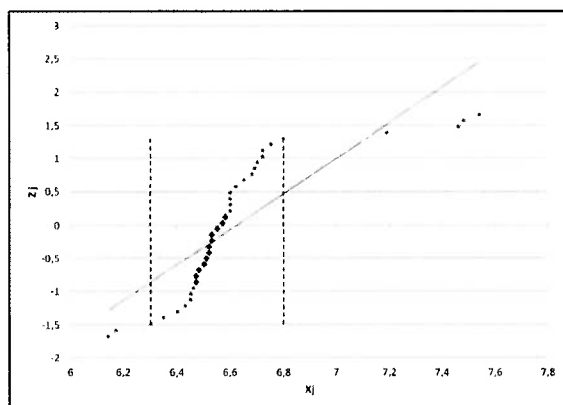
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 40 – Gráfico de probabilidade para determinação de Nitrogênio total, métodos Cap. I – C.1.1 e Cap. I – C.1.3.



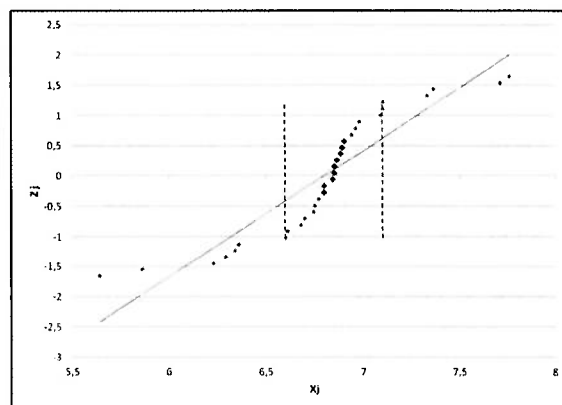
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 41 – Gráfico de probabilidade para determinação de P_2O_5 solúvel em ác. cítrico, método Cap. I – C.5.1 e Cap. I – C.5.2.



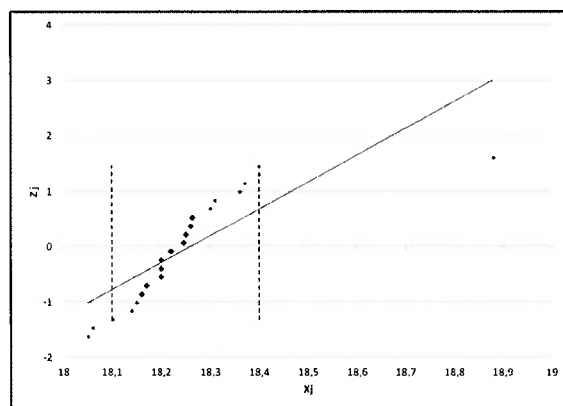
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 42 – Gráfico de probabilidade para determinação de Cálcio total, métodos Cap. I – C.8.1 e Cap. I – C.8.2.



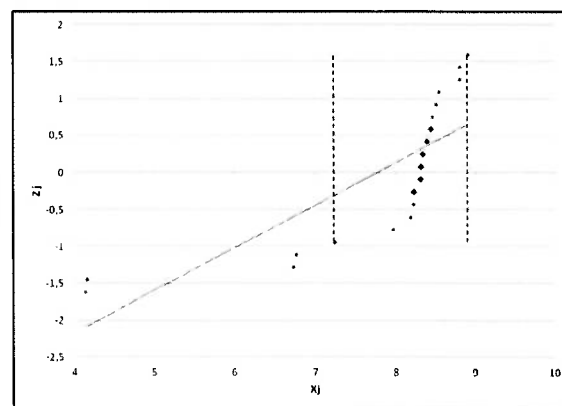
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 43 – Gráfico de probabilidade para determinação de Enxofre, método Cap. I – C.9.4.1.



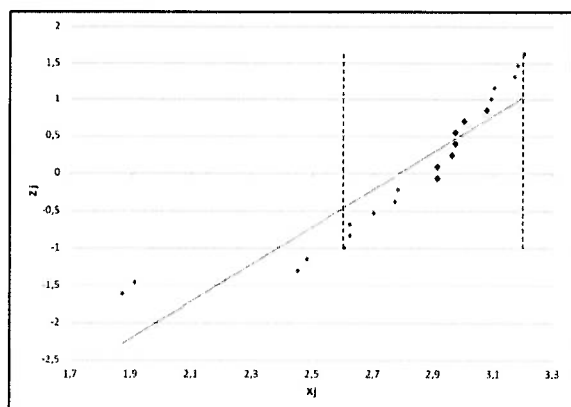
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 44 – Gráfico de probabilidade para determinação de Zinco solúvel ác. cítrico, método Cap. I – C.18.4.1.



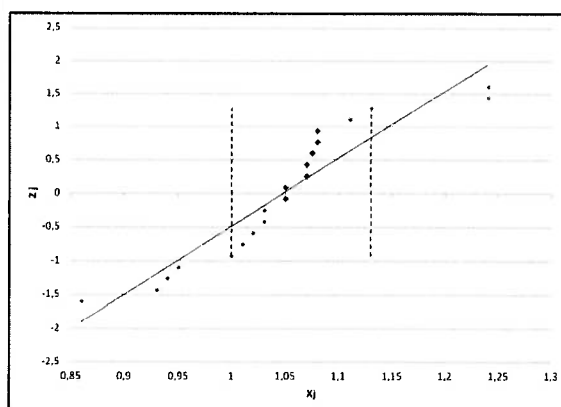
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 45 – Gráfico de probabilidade para determinação de Manganês total, Cap. I – C.13.1.



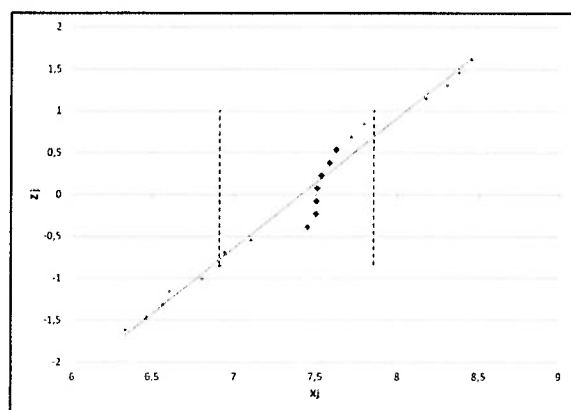
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 46 – Gráfico de probabilidade para determinação de Magnésio total, Cap. I – C.8.3.



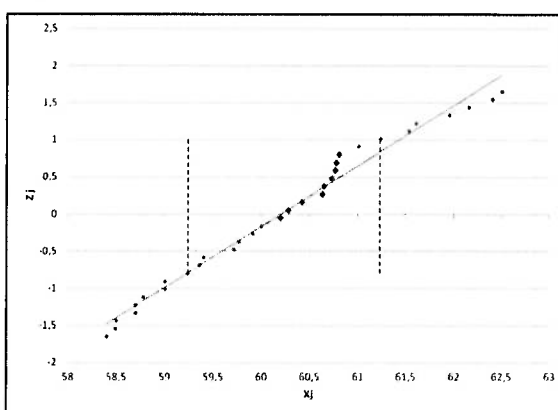
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 47 – Gráfico de probabilidade para determinação de Ferro total, Cap. I – C.14.1.



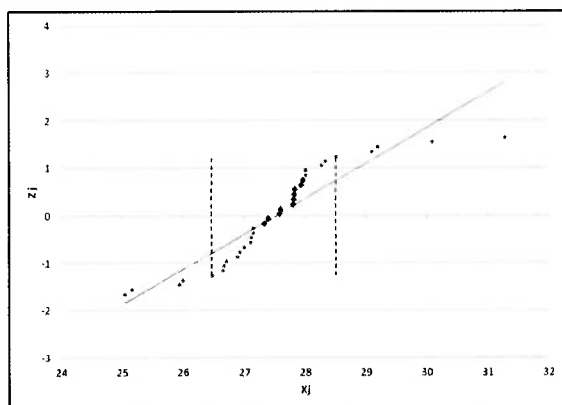
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 48 – Gráfico de probabilidade para determinação de Potássio solúvel em água, métodos Cap. I – C.7.1.1 e Cap. I – C.7.1.2.



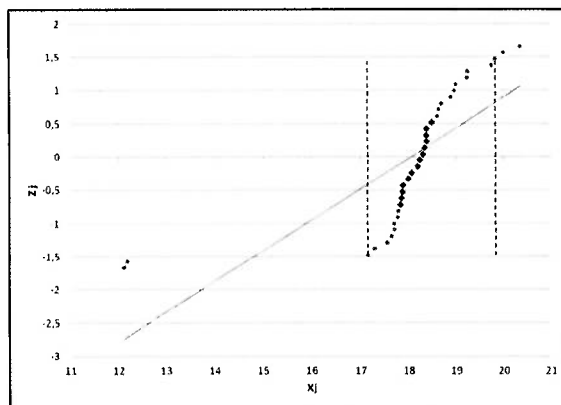
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 49 – Gráfico de probabilidade para determinação de Oxido de cálcio, métodos Cap. V – C.2 e Cap. V – C.4.3.



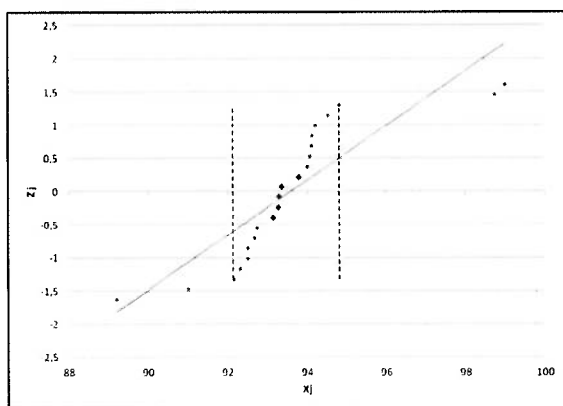
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 50 – Gráfico de probabilidade para determinação de Oxido de magnésio, métodos Cap. V – C.2 e Cap. V – C.3.



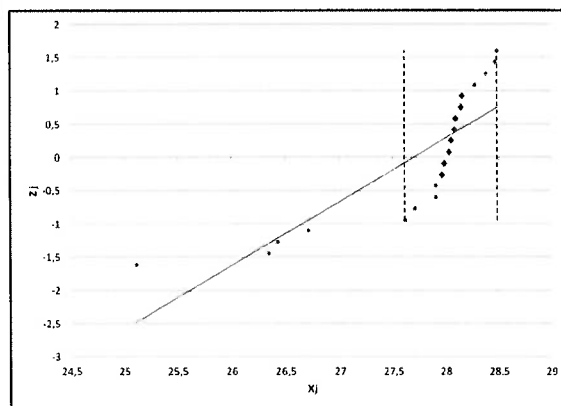
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 51 – Gráfico de probabilidade para determinação de Poder de neutralização, método Cap. V – C.1.



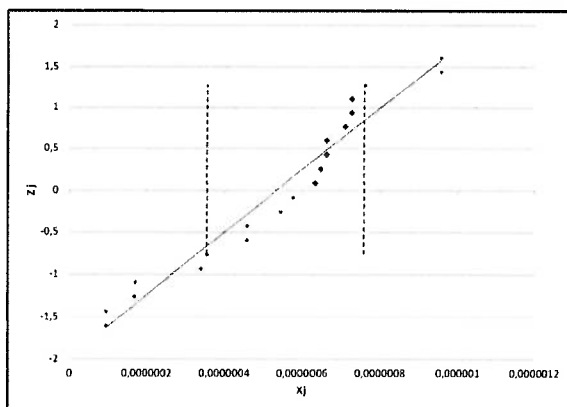
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 52 – Gráfico de probabilidade para determinação de P_2O_5 na forma de fosfito, método Cap. II – D.15.



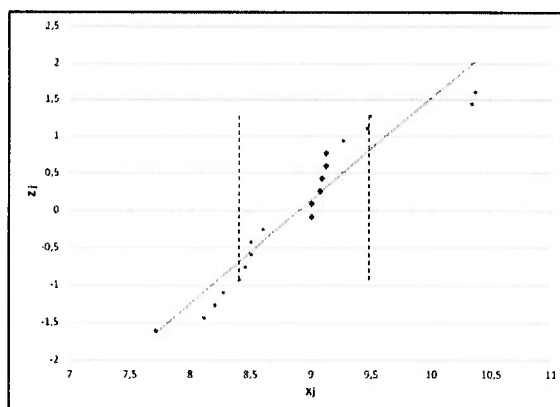
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 53 – Gráfico de probabilidade para determinação de pH, método Cap. II – D.15.



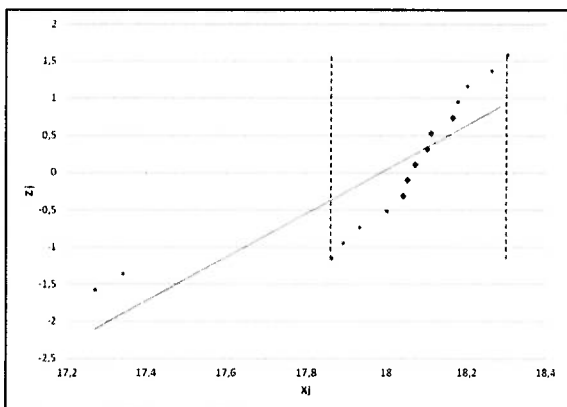
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 54 – Gráfico de probabilidade para determinação de Carbono orgânico, método Cap. III – E.13.



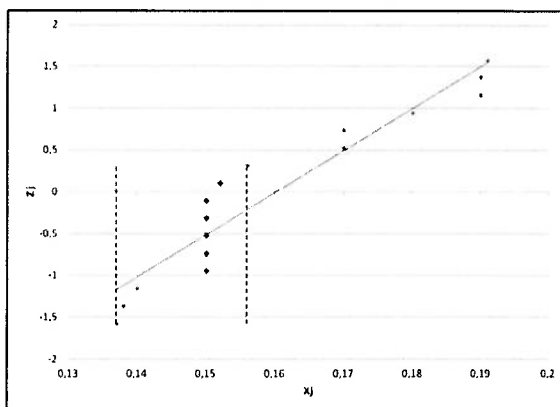
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 55 – Gráfico de probabilidade para determinação de Enxofre, método Cap. I – C.9.4.2.



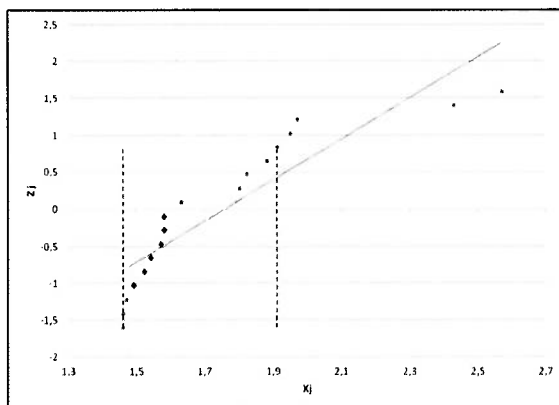
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 56 – Gráfico de probabilidade para determinação de Cobre solúvel CNA+H₂O, método Cap. I – C.18.4.2.



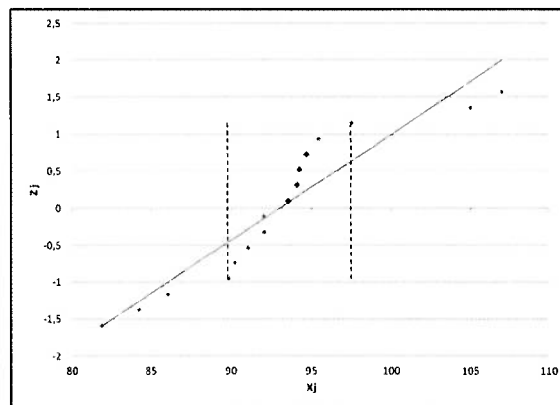
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 57 – Gráfico de probabilidade para determinação de Manganês solúvel CNA+H₂O, método Cap. I – C.18.4.2.



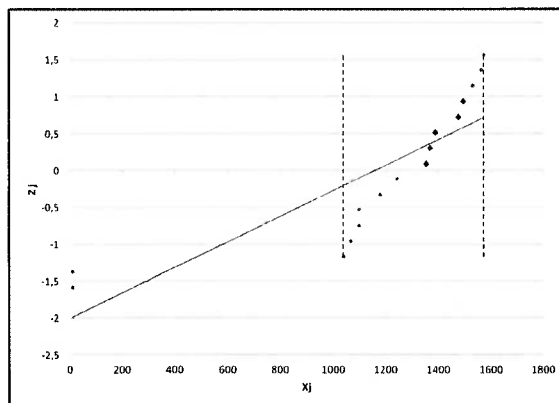
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 58 – Gráfico de probabilidade para determinação de Cádmio total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.



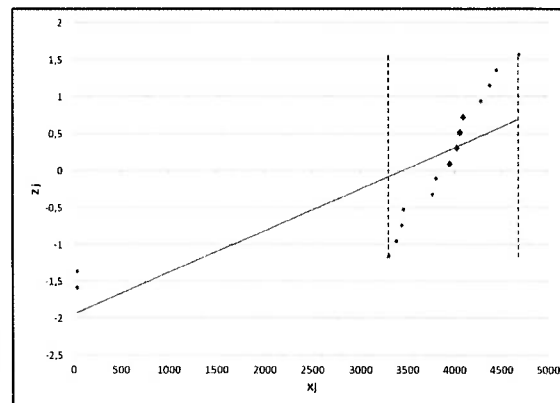
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 59 – Gráfico de probabilidade para determinação de Cromo total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.



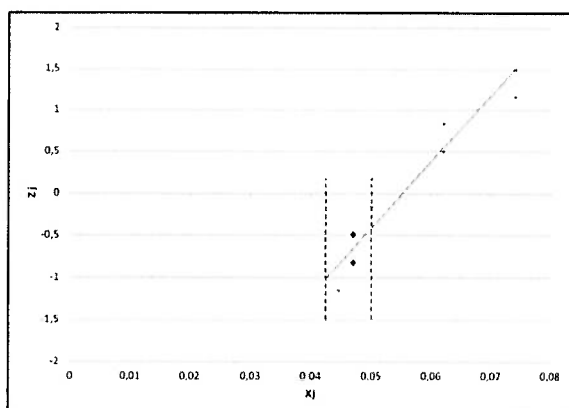
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 60 – Gráfico de probabilidade para determinação de Chumbo total, método IN n°24/2007 – fertilizante mineral.



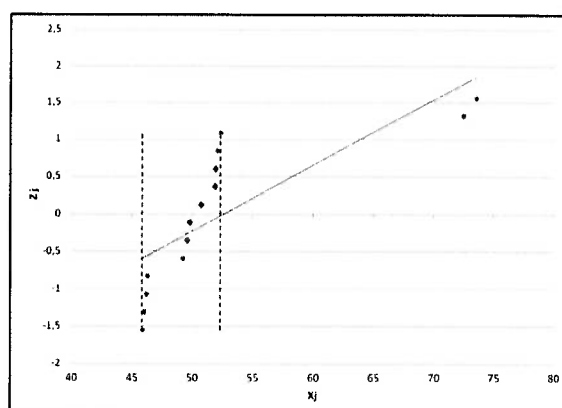
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 61 – Gráfico de probabilidade para determinação de Molibdênio total, Cap. I – C.15.2.



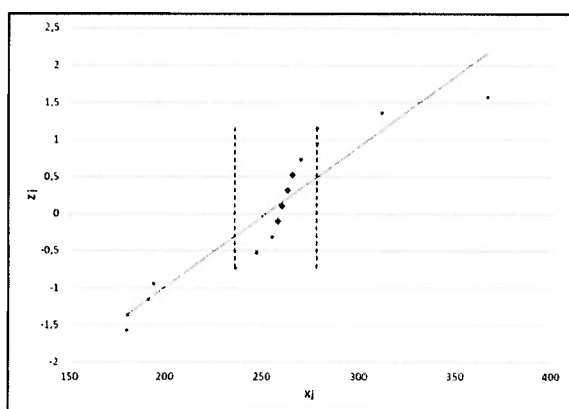
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 62 – Gráfico de probabilidade para determinação de Índice salino, método Cap. II – D.14.



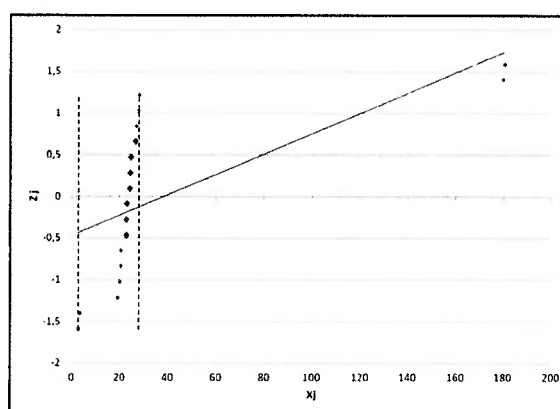
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 63 – Gráfico de probabilidade para determinação de Capacidade de troca de cátions, método Cap. III – E.15.



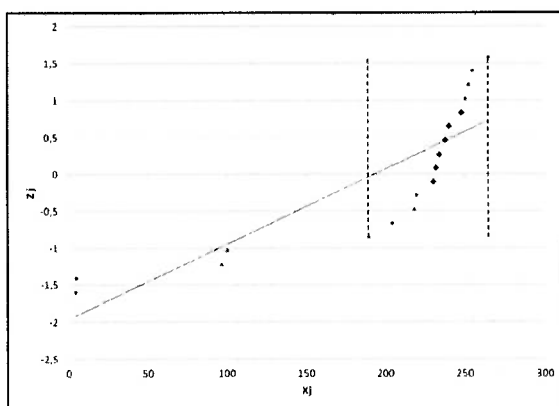
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 64 – Gráfico de probabilidade para determinação de Cádmio total, método IN n°24/2007 – fertilizante orgânico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

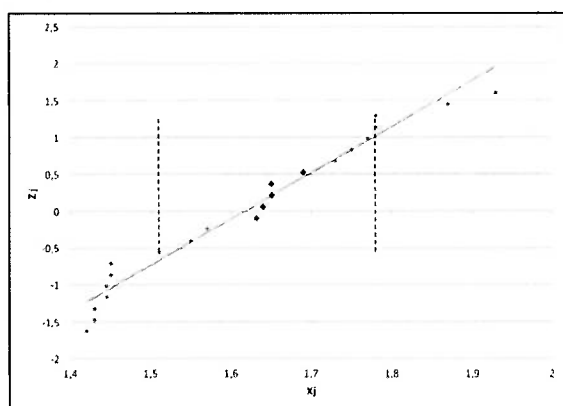
Gráfico 65 – Gráfico de probabilidade para determinação de Cromo total, método IN n°24/2007 – fertilizante orgânico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

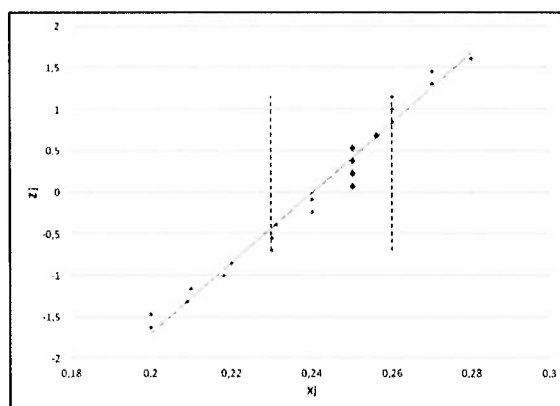
No método de boro total pelo método Cap. I – C.10.2 40% dos dados foram considerados *outliers*, gráfico 66. A distribuição dos pontos se concentra no início do gráfico normal, fazendo a mediana excluir esses dados, pois é uma medida de posição. O mesmo comportamento ocorre para os métodos de determinação de Cobre total (Cap. I – C.12.1), Molibdênio total (Cap. I – C.15.2) e Condutividade elétrica (Cap. II – D.13). Esses métodos devido a alta exclusão de resultados foram descartados dos estudos, não apresentando uma confiança alta dos resultados.

Gráfico 66 – Gráfico de probabilidade para determinação de Boro total, método Cap. I – C.10.2.



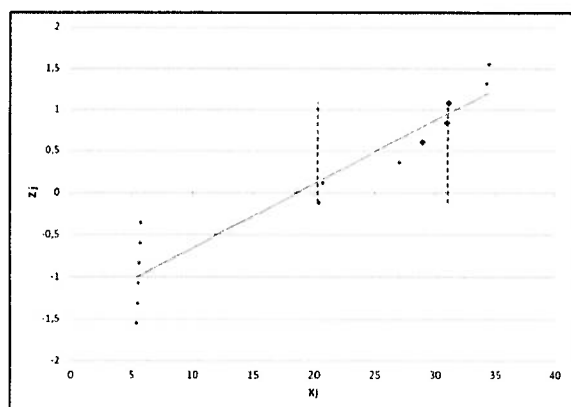
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 67 – Gráfico de probabilidade para determinação de Cobre total, método Cap. I – C.12.1.



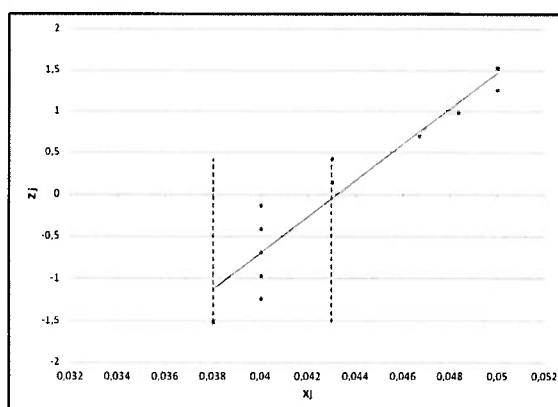
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 68 – Gráfico de probabilidade para determinação de Condutividade elétrica, método Cap. II – D.13.



Fonte: Elaborado pelo autor.

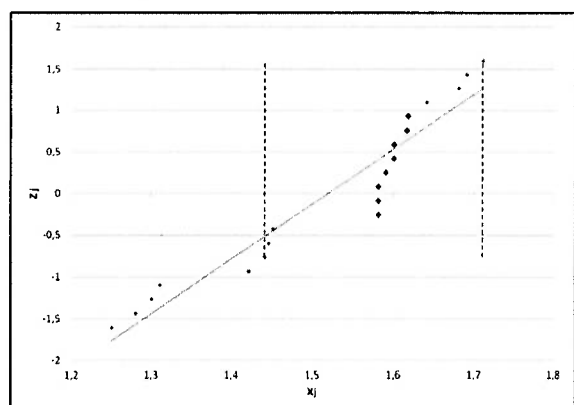
Gráfico 69 – Gráfico de probabilidade para determinação de Molibdênio total pelos métodos Cap. I – C.15.1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

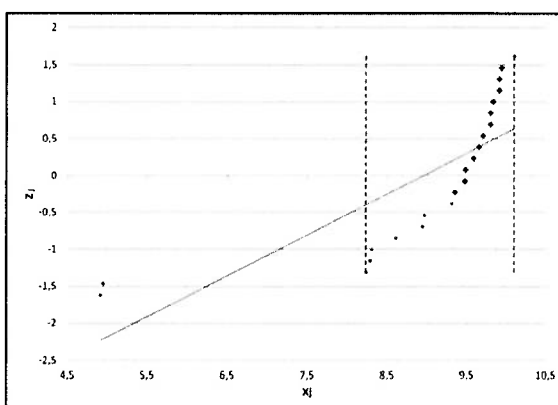
O método de determinação de boro solúvel ácido cítrico pelo método Cap. I – C.18.4.1 40% dos dados foram considerados *outliers*, gráfico 70, a pós a exclusão dos resultados os dados não apresentaram uma distribuição normal, possuindo forma de U. O mesmo comportamento ocorre para os métodos de determinação de Zinco total (Cap. I – C.11), Chumbo total (IN n°24/2007) e Nitrogênio total (Cap. III – E.1.2). Os métodos não foram excluídos dos estudos apesar de não apresentarem uma distribuição normal, pois esse requisito é uma recomendação.

Gráfico 70 – Gráfico de probabilidade para determinação de Boro solúvel em ác. cítrico, método Cap. I – C.18.4.1.



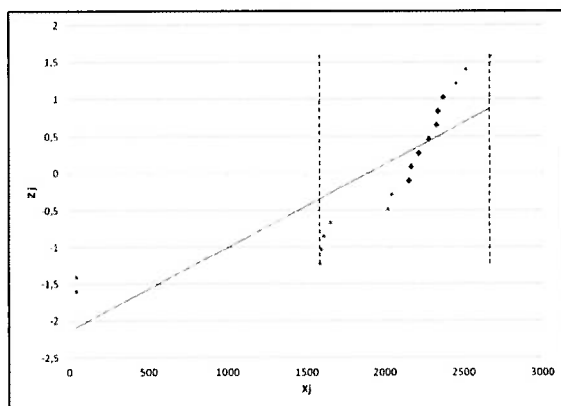
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 71 – Gráfico de probabilidade para determinação de Zinco total, método Cap. I – C.11.



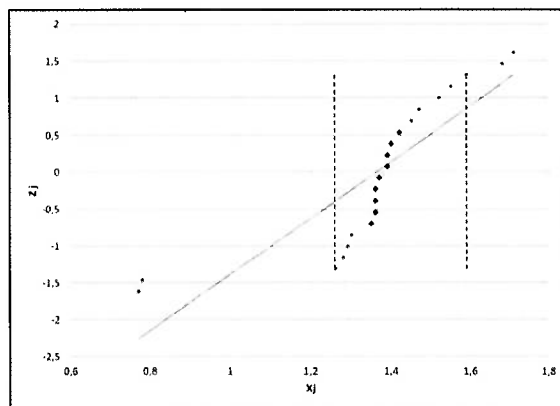
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 72 – Gráfico de probabilidade para determinação de Chumbo total, método IN n°24/2007 – fertilizante orgânico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 73 – Gráfico de probabilidade para determinação de Nitrogênio total, método Cap. III – E.1.2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o comportamento do gráfico de probabilidade do método de Molibdênio total (Cap. I – C.15.1), gráfico 69, apresentou dentro do intervalo vários resultados iguais, gerando uma distribuição não normal. Esses dados não foram excluídos.

3.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA

O valor mais desejado em um material de referência é o valor da concentração do analito de interesse. KLEIN et. al. (2013) define para encontrar o valor razoável da concentração real de uma população é calculado através da quarta mediana ou média. Como foi apresentado que os valores estudados são fortemente influenciados pela média, é escolhido o uso da mediana por ser uma medida de posição, sendo menos afetada pelos extremos quando estão muito dispersos e mais afetada pela localização da maior densidade de observações em uma amostra.

Foi aplicada a técnica da quarta mediana descrita no item 2.6 nas replicatas de cada ensaio. Os valores obtidos foram considerados as concentrações dos analitos (μ).

Para o método de determinação de P_2O_5 solúvel em CNA+ H_2O pelos métodos Cap. I – C.4.1 e Cap. I – C.4.2, gráfico 39, demonstra o intervalo restante da terceira exclusão usado para encontrar o valor inferido como real, foi encontrando a concentração de 7,33% de concentração de P_2O_5 solúvel em CNA+ H_2O .

ZULLO (1985) define amostras acima de 20 observações (n) podem ser usadas para inferir valores reais das características de uma população, entretanto

MONTGOMERY (2012) define que amostras acima de 40 observações (n) podem retratar a população. É escolhido utilizar o método descrito por Zullo (1985) por se referir em seu trabalho em específico amostragem e coleta de dados em laboratório, enquanto MONTGOMERY (2012) trata o assunto especialmente de grandes produções e amostragens contínuas.

Os métodos que foram coletados números inferiores a 20 observações foram excluídos do estudo, os de métodos não excluídos foram realizados os cálculos da inferência do valor real (μ) da concentração do analito de interesse. Os resultados são apresentados á frente nas tabelas 5, 6 e 7 e nos gráficos 39 a 73.

Tabela 5 – Concentrações dos analitos de interesses.

Mesurando	Método	n	n*	μ
Nitrogênio total	Cap. I – C.1.1	34	29	12,41%
	Cap. I – C.1.3			
P ₂ O ₅ solúvel	Cap. I – C.4.1	44	41	7,33%
CNA+H ₂ O	Cap. I – C.4.2			
P ₂ O ₅ solúvel em ác. cítrico	Cap. I – C.5.1	38	32	6,52%
	Cap. I – C.5.2			
Cálcio total	Cap. I – C.8.1	32	22	6,85%
	Cap. I – C.8.2			
Enxofre	Cap. I – C.9.4.1	22	21	18,21%
	Cap. I – C.9.4.2	16	13	Excluído
Boro total	Cap. I – C.10.2	22	13	Excluído
Boro solúvel em ác. cítrico	Cap. I – C.18.4.1	20	15	1,60%
Cobre total	Cap. I – C.12.1	22	13	Excluído
Cobre solúvel	Cap. I – C.18.4.2	16	10	Excluído
CNA+H ₂ O				

n* é o número de observações após a exclusão dos valores outliers.

Excluído: são dos dados que foram removidos do estudo, devido as considerações dos gráficos de probabilidade ou por possuir n<20.

Tabela 6 – Concentrações dos analitos de interesses.

Mesurando	Método	n	n*	μ
Zinco total	Cap. I – C.11	22	20	9,75%
Zinco solúvel ác. cítrico	Cap. I – C.18.4.1	20	16	8,32%
Manganês total	Cap. I – C.13.1	22	18	2,97%
Manganês solúvel CNA+H ₂ O	Cap. I – C.18.4.2	18	14	Excluído
Cádmio total	IN n°24/2007	16	11	Excluído
Cromo total	IN n°24/2007	16	14	Excluído
Chumbo total	IN n°24/2007	16	14	Excluído
Magnésio total	Cap. I – C.8.3	20	14	1,07%
Molibdênio total	Cap. I – C.15.1	12	8	Excluído
	Cap. I – C.15.2	10	6	Excluído
Ferro total	Cap. I – C.14.1	22	13	7,50%
Potássio solúvel em água	Cap. I – C.7.1.1	32	18	60,65%
	Cap. I – C.7.1.2			
Oxido de cálcio	Cap. V – C.2	34	26	27,80%
	Cap. V – C.4.3			
Oxido de magnésio	Cap. V – C.2	36	32	18,22%
	Cap. V – C.3			
Poder de neutralização	Cap. V – C.1	22	18	93,3
P ₂ O ₅ na forma de fosfito	Cap. II – 3.1	20	16	28,06%
pH	Cap. II – D.15	20	13	6,18
Condutividade elétrica	Cap. II – D.13	14	6	Excluído
Índice salino	Cap. II – D.14	14	12	Excluído

n* é o número de observações após a exclusão dos valores outliers.

Excluído: são dos dados que foram removidos do estudo, devido as considerações dos gráficos de probabilidade ou por possuir n<20.

Tabela 7 – Concentrações dos analitos de interesses.

Mesurando	Método	n	n*	μ
Carbono orgânico	Cap. III – E.13	20	14	9,75
Capacidade de troca de cátions	Cap. III – E.15	16	10	Excluído
Cádmio total	IN n°24/2007	18	16	Excluído
Cromo total	IN n°24/2007	18	14	Excluído
Chumbo total	IN n°24/2007	18	16	Excluído
Nitrogênio total	Cap. III – E.1.2	22	18	1,37%

n* é o número de observações após a exclusão dos valores outliers.

Excluído: são dos dados que foram removidos do estudo, devido as considerações dos gráficos de probabilidade ou por possuir $n < 20$.

3.5 INCERTEZA DA CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA

Os dados coletados dos analitos das amostras de fertilizantes possuem uma variabilidade, portanto a inferência da concentração real do analito possui uma incerteza (U). Essa variação pode ser quantificada, na forma de desvio padrão, e avaliada como coeficiente de variação (CV%) (DEQ/CGAL, 2014).

A Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial (DEQ/CGAL) define que a repetibilidade dos resultados deve possuir coeficiente de variação menor que 20%, esse critério é adotado para avaliação dos analitos candidatos a se tornarem matérias de referência, os resultados podem ser acompanhados na tabela 8.

Não foram encontrados ensaios com CV% maior que 20%, portanto é calculada a incerteza da concentração do analito de interesse. DEQ/CGAL (2014) define que a incerteza de uma medição (U) pode ser encontrada através do intervalo de confiança. Os intervalos de confianças foram calculados conforme a equação 19 (item 2.6), adotando $\alpha=0,05$ e como número de observações os dados não incluídos como outliers (n*), os resultados são apresentados na tabela 8.

O intervalo de confiança é expresso em um limite inferior e superior em que ocorre 95% de probabilidade dos resultados serem obtidos, a forma adotada para expressar essa variação é a notação $\pm$ o valor da incerteza.

Tabela 8 – Resultado da incerteza dos analitos de interesse.

Mesurando	Método	n*	μ	CV%	U
Nitrogênio total	Cap. I – C.1.1	29	12,41%	3,23%	$\pm 0,15\%$
	Cap. I – C.1.3				
P ₂ O ₅ solúvel	Cap. I – C.4.1	41	7,33%	1,98%	$\pm 0,05\%$
CNA+H ₂ O	Cap. I – C.4.2				
P ₂ O ₅ solúvel em ác. cítrico	Cap. I – C.5.1	32	6,52%	1,82	$\pm 0,04\%$
	Cap. I – C.5.2				
Cálcio total	Cap. I – C.8.1	22	6,85%	2,09%	$\pm 0,06\%$
	Cap. I – C.8.2				
Enxofre	Cap. I – C.9.4.1	21	18,21%	0,57%	$\pm 0,05\%$
Boro solúvel em ác. cítrico	Cap. I – C.18.4.1	15	1,60%	5,28%	$\pm 0,05\%$
Zinco total	Cap. I – C.11	20	9,75%	6,16%	$\pm 0,28\%$
Zinco solúvel ác. cítrico	Cap. I – C.18.4.1	16	8,32%	4,66%	$\pm 0,21\%$
Manganês total	Cap. I – C.13.1	18	2,97%	6,73%	$\pm 0,10\%$
Magnésio total	Cap. I – C.8.3	14	1,07%	3,50%	$\pm 0,02\%$
Ferro total	Cap. I – C.14.1	13	7,50%	3,99%	$\pm 0,18\%$
Potássio solúvel em água	Cap. I – C.7.1.1	18	60,65%	0,99%	$\pm 0,30\%$
	Cap. I – C.7.1.2				
Oxido de cálcio	Cap. V – C.2	26	27,80%	2,07%	$\pm 0,23\%$
	Cap. V – C.4.3				
Oxido de magnésio	Cap. V – C.2	32	18,22%	3,60%	$\pm 0,24\%$
	Cap. V – C.3				
Poder de neutralização	Cap. V – C.1	18	93,3	0,87%	$\pm 0,41\%$
P ₂ O ₅ na forma de fosfito	Cap. II – 3.1	16	28,06%	0,87%	$\pm 0,13\%$
pH	Cap. II – D.15	13	6,18	1,59%	$\pm 0,06$
Carbono orgânico	Cap. III – E.13	14	9,75	4,11%	$\pm 0,21\%$
Nitrogênio total	Cap. III – E.1.2	18	1,37%	6,74%	$\pm 0,05\%$

3.6 APRESENTAÇÃO DO MÉTODO PARA OBTENÇÃO DO MATERIAL DE REFERÊNCIA

Após a análise de dados e obtenção dos resultados é discutido as etapas do estudo para avaliar sua eficácia e para posteriormente elaborar o método de produção de material de referência.

A obtenção dos dados através do ensaio de proficiência garante que sejam eliminados erros sistemáticos na medição. Foram obtidos de cada laboratório apenas 2 resultados por analito, portanto para uma amostragem de $n=20$ foram utilizados ao menos 10 equipamentos, 10 analistas, 10 insumos diferentes para obtenção dos dados e em alguns casos ainda foram usados 2 métodos.

A comparação de métodos correlatos é útil para verificar quais métodos não se diferenciam entre si e aumentar a quantidade de observações para avaliações futuras, também como já dito a obtenção dos resultados por métodos diferentes ajuda a diminuir o erro sistemático da medição.

A avaliação dos dados pelo gráfico de elipse apresentou que os laboratórios tendem a repetir os próprios resultados. As informações fornecidas por essa técnica, embora sejam uteis em uma avaliação para ensaio de proficiência, não apresentou ser interessante para os dados propostos para produção de material de referência, sendo descartado esse modo avaliação de dados para elaboração do método da produção do material de referência.

A avaliação da normalidade foi útil para verificar o comportamento dos dados e visualização dos dados *outliers*, embora seja um método intuitivo. A exclusão dos dados muito dispersos é feita pelo cálculo da primeira mediana e o intervalo do desvio padrão, foi possível demonstrar o intervalo de dados excluídos no gráfico normal.

A determinação da quarta mediana para inferência da média da população não foi percebido em nenhum caso tendências, como aproximação de uma extremidade ou deslocado em relação a uma concentração de dados, aparentemente sendo adequado para o caso.

O número mínimo de resultados para determinação da população foi 20 observações, essa qualidade foi satisfatória.

Para verificar a eficiência da exclusão dos dados a tabela 9 apresenta o coeficiente de variação dos dados excluídos ao longo do trabalho, sendo os dados excluídos, após a avaliação da distribuição normal, excesso de valores excluídos após o

cálculo da primeira mediana e número menor de 20 observações.

Tabela 9 – Resultados excluídos do estudo.

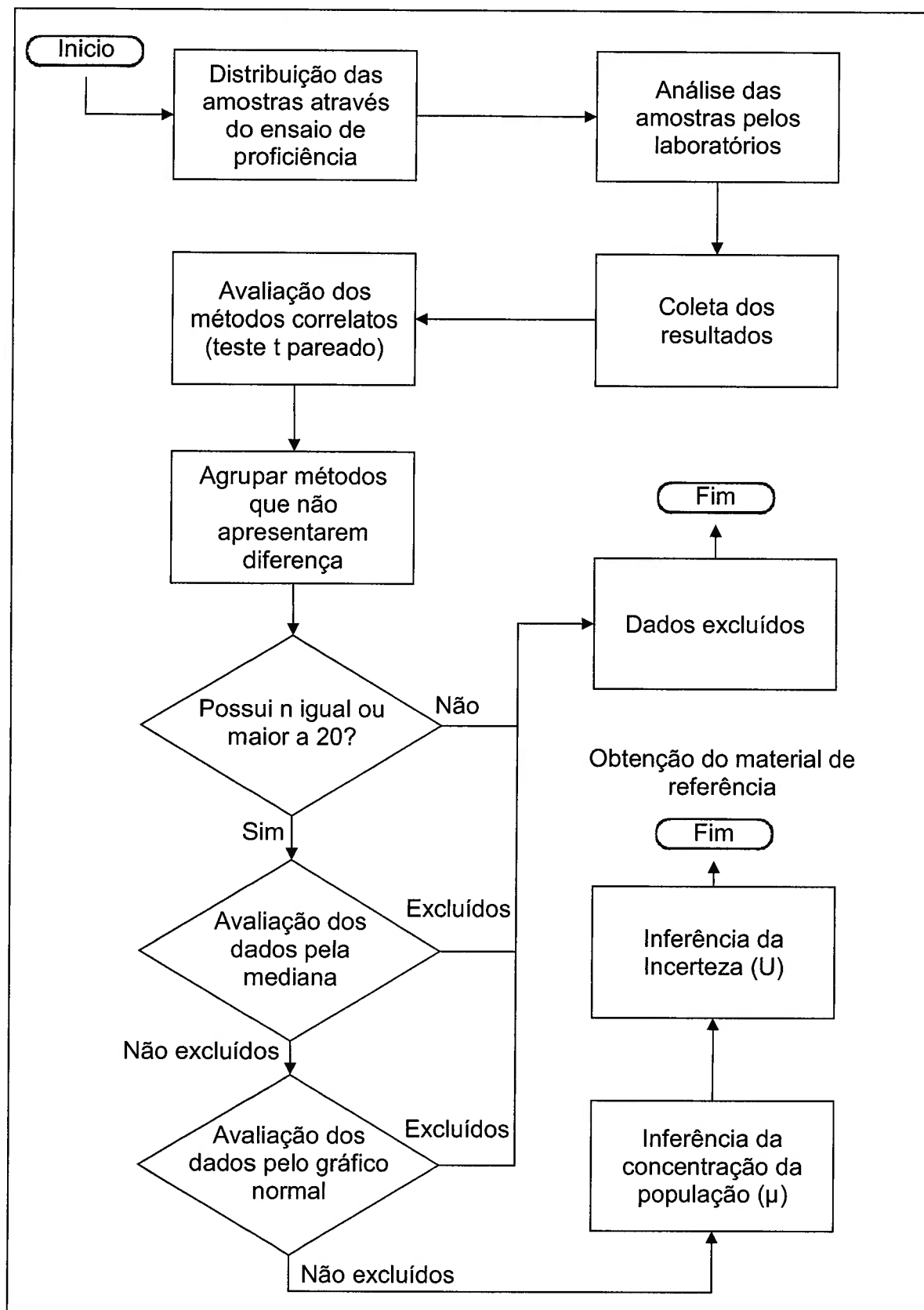
Mesurando	Método	n*	μ	CV%
Enxofre	Cap. I – C.9.4.2	13	18,05%	0,73%
Boro total	Cap. I – C.10.2	13	1,65%	5,47%
Cobre total	Cap. I – C.12.1	13	0,25%	4,55%
Cobre solúvel CNA+H ₂ O	Cap. I – C.18.4.2	10	0,15%	4,33%
Manganês solúvel CNA+H ₂ O	Cap. I – C.18.4.2	14	1,56%	10,35%
Cádmio total	IN n°24/2007	11	94,16	2,5%
Cromo total	IN n°24/2007	14	1389	14,09%
Chumbo total	IN n°24/2007	14	4037	10,66%
Molibdênio total	Cap. I – C.15.1	8	***	***
	Cap. I – C.15.2	6	0,047%	6,34%
Condutividade elétrica	Cap. II – D.13	6	30,91	15,72%
Índice salino	Cap. II – D.14	12	50,70%	5,08%
Capacidade de troca de cátions	Cap. III – E.15	10	261,5	5,01%
Cádmio total	IN n°24/2007	16	24	31,11%
Cromo total	IN n°24/2007	14	235,7	8,84%
Chumbo total	IN n°24/2007	16	2276	15,24

*** não foi possível determinar os valores devido a baixa variabilidade dos dados e número reduzido de observações

Os dados da tabela 9 mostram valores baixos de coeficiente de variação (CV%), mas a maioria dos resultados apresentam valores maiores que os da tabela 8 (item 3.5). A concentração de Molibdênio (Cap. I – C.15.1) possui um número baixo de observações, n*=8, e 4 dessas observações apresentam o mesmo valor (0,04%) não sendo possível calcular a quarta mediana.

Com base no que foi observado até o momento a figura 8 apresenta o esquema do método para obtenção de material de referência.

Figura 8 – Esquema para obtenção de material de regerência de fertilizante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.6.1 Método para produção de material de referência de fertilizante

É usado o ensaio de proficiência para obtenção do material de referência.

Amostras de fertilizantes devem ser selecionadas com analitos de interesse para se tornarem materiais de referência.

As amostras são encaminhadas para a coordenação do ensaio de proficiência. A coordenação do ensaio encaminha as amostras para os laboratórios.

Os laboratórios que recebem as amostras seguem as seguintes regras:

- Os laboratórios tem conhecimento que grandezas devem ser quantificadas em cada amostra.
- Os métodos de determinação das grandezas são pré-definidos pela coordenação do ensaio de proficiência.
- Os laboratórios não tem conhecimento da concentração dos analitos das amostras.
- Não é permitida a troca de informação de resultados entre os laboratórios.
- É dado o tempo máximo de dois meses para realização das análises e encaminhamento dos resultados.
- As amostras recebidas pelos laboratórios devem, sempre que possível, seguir o fluxo e trabalho de uma amostra de rotina, incluindo os controles de qualidades internos do laboratório.
- Não é obrigatória a execução da realização de todos analíticos ou métodos.
- Os resultados são encaminhados para a coordenação do ensaio de proficiência.

Os resultados recebidos pela coordenação do ensaio de proficiência são usados para avaliação do material de referência.

Avaliação dos dados:

-Métodos Correlatos: Os dados são agrupados de maneira que os métodos correlatos possam ser comparados e verificados se existe diferença em ter eles naquelas concentrações. É usado o teste *t* de *Student* pareado.

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (1)$$

Onde $\bar{X}_1$ e $\bar{X}_2$ são as médias dos resultados nos métodos diferentes métodos, S_1^2 e S_2^2 é a variância dos resultados nos métodos diferentes métodos e n_1 e n_2 é o número de observações dos métodos diferentes métodos.

Caso as amostras sejam consideradas iguais os dados dos diferentes métodos correlatos são agrupados em uma única amostragem.

- Número de observações: Dados com números inferiores a 20 observações são excluídos.
- Avaliação dos dados pela mediana: A mediana e desvio padrão são calculados para formar um intervalo. Os dados fora desse intervalo são excluídos, os dados dentro do intervalo são avaliados. Podendo ser métodos que tenham número superior de 40% dos dados excluídos.
- Gráfico normal: Plotar os dados não excluídos em gráfico normal e avaliar a tendência dos dados. Dados que possuírem alto número de resultados iguais devem ser excluídos.

Para os dados não excluídos é calculada a concentração (μ) dos analitos pela quarta mediana.

- 1° mediana já foi calculada na avaliação dos dados.
- 2° mediana é calculada, calculado 2° desvio padrão, é formado um intervalo, os dados fora desse intervalo são excluídos.
- 3° mediana é calculada, calculado 3° desvio padrão, é formado um intervalo, os dados fora desse intervalo são excluídos.
- 4° mediana é calculada e é considerado o valor real do analito (μ).

Cálculo da incerteza (U):

- determinado através da equação abaixo, em que n é o número de observações e σ do desvio padrão após a exclusão dos outliers.

$$U = \pm t_{(\alpha, 2, 5\%, n-1)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

Os resultados de concentração e incerteza dos analitos devem ser expressos conforme a tabela 1.

Realizado os procedimentos anteriores é obtido material de referência.

Tabela 1- Expressão dos resultados do material de referência.

Analito	Método	μ	U
Nome do mensurando.	Método(s) utilizado(s)	Concentração e unidade de medida.	$\pm U$ e unidade de medida.

4 CONCLUSÃO

Amostras de fertilizantes são avaliadas com o objetivo de se desenvolver método para a obtenção de material de referência de fertilizante para uso em laboratórios.

Amostras selecionadas são distribuídas através de programa de ensaio de proficiência e 13 laboratórios analisaram as amostras e foram obtidas a quantificação de 33 grandezas por 43 métodos analíticos diferentes. Na obtenção de alguns dados, foram usados métodos diferentes para quantificar o mesmo componente da amostra. Nessas situações foram feitas a comparação de métodos pelo teste t de *Student* pareado. Os dados dos métodos que foram considerados iguais foram agrupados como se fossem da mesma população.

Os dados foram analisados com gráfico de elipse de confiança conforme descrito por CHUI (2004), foi observado que os laboratórios que realizaram as análises das amostras possuem tendência de repetir os próprios resultados. Não foi considerado que as informações do gráfico da elipse de confiança são relevantes e essa etapa foi descartada para obtenção do método.

A visualização dos dados através do gráfico normal foi útil, podendo visualizar claramente dados *outlier*.

Para determinação da concentração dos analitos das amostras KLEIN et al.(2013) descreve que a Comissão de Física de Solos do Núcleo Regional da Sociedade Brasileira (NRS SBC) utiliza o método da quarta mediana. As concentrações calculadas por esse procedimento não apresentaram tendências, sendo o valor encontrado bem distribuído dentro da amostragem. Esse método foi considerado satisfatório, mas em amostragens que possuem um grande número de resultados iguais o método não pode ser aplicado.

A incerteza da medição foi determinada conforme DEQ/CGAL (2014) descreve.

Ao final foi descrito método com base no estudo realizado, que tem o objetivo de avaliar dados provenientes de ensaio de proficiência de fertilizantes para se obter a concentração real de um analito de interesse e sua incerteza da concentração.

Após estudo foi percebido que a estatística encontrada para o assunto na bibliografia é simples, sendo que do ponto de vista prático a maior dificuldade é na obtenção dos dados.

4.1 – OPORTUNIDADES DE ESTUDO.

O trabalho deixa diversos campos para serem estudados, sendo que os mais urgentes são:

- O trabalho foca na análise estatística para obtenção de material de referência. Diversas normas, como ISO GUIDE 31, 33 e 35, apresentam requisitos da gestão da qualidade para produção de materiais de referências. É necessário estudo que análise requisitos da gestão da qualidade na produção de materiais de referência.
- A estabilidade do material de referência não é abordada no trabalho, assim como o tempo que o material pode ser utilizado e também a avaliação de quais fertilizantes são adequados para produção de material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO/IEC 17043: Avaliação de conformidade – Requisitos gerais para ensaios de proficiência. Rio de Janeiro, 2011.

BRASIL. Instrução Normativa nº 3 de 26 de janeiro de 2015. Aprovar os métodos oficiais para realização de ensaios em amostras oriundas do controle oficial de fertilizantes e corretivos, constantes do Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos indexado ao International Standard Book Number (ISBN) sob o número 978-85-7991-081-4. Diário Oficial da União 27 de jan. 2015. Seção 1. P. 12.

BRASIL. Instrução Normativa nº 5 de 23 de fevereiro de 2007. Definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à agricultura. Diário Oficial da União 01 de mar. 2007. Seção 1. p. 10.

BRASIL. Instrução Normativa nº 24 de 20 de junho de 2007. Reconhecer os métodos analíticos constantes do anexo desta Instrução Normativa. Diário Oficial da União 21 de jun. 2007. Seção 1. p. 23.

BRASIL. Instrução Normativa nº 25 de 23 de julho de 2009. Normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. Diário Oficial da União 28 de jul. 2009. Seção 1. p. 19.

BRASIL. Instrução Normativa nº 35 de 4 de julho de 2006. Fica aprovada as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade e de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura. Diário Oficial da União 12 de jul. 2006. Seção 1. p. 32.

BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística básica**. 8th ed. São Paulo: Saraiva, 2013. 542 p.

CHUI, Q. S. H.; BISPO, J. M. A.; IAMASHITA, C. O. O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos. *Quim. Nova*, v. 27, n. 6, p. 993-1003, mai. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n6/22292.pdf>>. Acesso em: 17 mai. 2016. ISSN: 1678-7064.

COMAR. Alemanha. COMAR History. Disponível em: <<http://www.comar.bam.de/en/introduction/index.htm>>. Acesso em 09 de mai. 2016.

COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO. DOC-CGCRE-008 – Orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, 2011. 2p.

Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial (DEQ/CGAL). **Manual de validação, verificação/confirmação de desempenho, estimativa da incerteza de medição e controle de qualidade intralaboratorial.** [S.l.:s.n.]: MAPA Lanagro, 2014.38 p.

Disponível em: <

http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Aniamal/Laborat%C3%B3rios/Documentos%20-%20DEQ/Manual%20de%20validacao%20IQA%20e%20IQI%20Nov2014.pdf>.

Acesso em 19 de mai. 2016.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Rio de Janeiro. Atividades de ensaio de proficiência do Inmetro. Disponível em : <<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/ensaioProficiencia.asp>>. Acesso em 08 mai. 2016.

KLEIN, V. A. et al. Metodologias de controle de qualidade de análises granulométricas do solo. *Ciência rural*, v. 43, n. 5, p. 850-853, mai. 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v43n5/a14913cr6870.pdf>>. Acesso em 10 de mai. 2016. ISSN 0103-8478.

MOSCHETTI, E. E. **Estimação pontual dos coeficientes se repetibilidade e reprodutividade em ensaios interlaboratoriais.** 1997. 111 p. Dissertação (Mestrado). Universidade estadual de Campinas, Campinas, 1997.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros.** 5th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 517 p.

MOURA, S. S.; COSTA, S. R. R. Estudo da utilização de materiais de referência nas análises de água por laboratórios envolvidos no sistema de acreditação. *Produção*, v. 19, n. 2, p. 304-316, mai. 2009. Disponível em: <http://repositorios.inmetro.gov.br/bitstream/10926/1167/1/%20Moura_2009.pdf>. Acesso em 09 mai. 2016. ISSN 1980-5411.

SILVA, C. S. **Manual de análises de solos plantas e fertilizantes.** 2th ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 621 p. (foi usado as páginas 89-91).

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos da química analítica.** 8th ed. São Paulo: THOMSON, 2006. 999 p.

XVII MET – Encontro Nacional sobre Metrologias e Gestão de Laboratórios da Embrapa, 16., 2012. Pirassununga. **Fertilizantes e Corretivos: Aspectos relevantes no controle de qualidade de resultados analíticos.** Pirassununga: 5D, 2012. ISBN 978-85-60014-17-0.

ZULLO, M. A. T. Método para controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina. *Ciência rural*, v. 44, n. 1, p. 209-215, 1985. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/brag/v44n1/18.pdf>> Acesso em 22 de mai. 2016. ISSN 1678-4499.

APÊNDICE A – Características das amostras do estudo.

Tabela 10 – Características da amostra 1 - Fertilizante mineral de aplicação via solo.

Nutriente	Método de ensaio	Técnicas de análise
Nitrogênio total	Cap. I – C.1.1	Volumetria
	Cap. I – C.1.3	Volumetria
P ₂ O ₅ solúvel CNA+H ₂ O	Cap. I – C.4.1	Gravimetria
	Cap. I – C.4.2	Espectrofotometria
P ₂ O ₅ solúvel em ác. cítrico	Cap. I – C.5.1	Gravimetria
	Cap. I – C.5.2	Espectrofotometria
	Cap. I – C.8.1	Volumetria
Cálcio total		Espectrometria por absorção atômica
	Cap. I – C.8.2	
Enxofre	Cap. I – C.9.4.1	Gravimetria
	Cap. I – C.9.4.2	Gravimetria

Tabela 11 – Características da amostra 2 - Fertilizante mineral de aplicação via solo.

Mesurando	Método de ensaio	Técnicas de análise
Boro total	Cap. I – C.10.2	Espectrofotometria
Boro solúvel em ác. cítrico	Cap. I – C.18.4.1	Espectrofotometria
Cobre total	Cap. I – C.12.1	Espectrometria por absorção atômica
Cobre solúvel CNA+H ₂ O	Cap. I – C.18.4.2	Espectrometria por absorção atômica
Zinco total	Cap. I – C.11	Espectrometria por absorção atômica
Zinco solúvel ác. cítrico	Cap. I – C.18.4.1	Espectrometria por absorção atômica
Manganês total	Cap. I – C.13.1	Espectrometria por absorção atômica
Manganês solúvel CNA+H ₂ O	Cap. I – C.18.4.2	Espectrometria por absorção atômica
Cadmio total	IN n°24/2007	Espectrometria por absorção atômica
Cromo total	IN n°24/2007	Espectrometria por absorção atômica
Chumbo total	IN n°24/2007	Espectrometria por absorção atômica
Magnésio total	Cap. I – C.8.3	Espectrometria por absorção atômica
Molibdênio total	Cap. I – C.15.1	Espectrometria por absorção atômica
	Cap. I – C.15.2	Espectrofotometria
Ferro total	Cap. I – C.14.1	Espectrometria por absorção atômica

Tabela 12 – Características da amostra 3 - Fertilizante mineral de aplicação via solo.

Mesurando	Método de ensaio	Técnicas de análise
Potássio solúvel em água	Cap. I – C.7.1.1	Volumetria
	Cap. I – C.7.1.2	Fotometria de chama

Tabela 13 – Características da amostra 4 – Corretivo de acidez (calcário).

Mesurando	Método de ensaio	Técnicas de análise
Oxido de cálcio	Cap. V – C.2	Volumetria
	Cap. V – C.4.3	Espectrometria por absorção atômica
Oxido de magnésio	Cap. V – C.2	Volumetria
	Cap. V – C.3	Espectrometria por absorção atômica
Poder de neutralização	Cap. V – C.1	Volumetria

Tabela 14 – Características da amostra 5 – Fertilizante mineral de aplicação foliar.

Mesurando	Método de ensaio	Técnicas de análise
P ₂ O ₅ na forma de fosfito	Cap. II – 3.1	Gravimetria
pH	Cap. II – D.15	Potenciometria
Condutividade elétrica	Cap. II – D.13	Condutância
Índice salino	Cap. II – D.14	Condutância

Tabela 15 – Características da amostra 6 – Fertilizante orgânico de aplicação via solo.

Mesurando	Método de ensaio	Técnicas de análise
Carbono orgânico	Cap. III – E.13	Volumetria
Capacidade de troca de cátions	Cap. III – E.15	Volumetria
Cadmio total	IN n°24/2007	Espectrometria por absorção atômica
Cromo total	IN n°24/2007	Espectrometria por absorção atômica
Chumbo total	IN n°24/2007	Espectrometria por absorção atômica
Nitrogênio total	Cap. III – E.1.2	Volumetria

Técnicas de análise laboratorial

Ao longo do trabalho são mencionados vários ensaios com diferentes técnicas de análise. Essas técnicas são a maneira que o analito será quantificado. Segue abaixo as definições dos termos apresentados no trabalho.

Espectrofotometria – Nos ensaios citados é usado o equipamento espectrofotômetro. Neste equipamento emite feixe de radiação (luz) controlado a amostra passa por esse feixe e é medida a quantidade de radiação que foi absorvido pelo analito quando exposto neste feixe. O equipamento quantifica o analito comparando a radiação absorvida (SKOOG; 2006).

Espectrometria por absorção atômica - Nos ensaios citados é usado o equipamento espectrofotômetro de absorção atômica. Através de uma chama o analito é queimado até se dissociar na forma de um gás, o equipamento emite um feixe de radiação constante e é medida a quantidade de radiação que foi absorvido pelo analito no estado gasoso quando exposto neste feixe. O equipamento quantifica o analito comparando a radiação absorvida (SKOOG; 2006).

Fotometria de chama – No ensaio citado é usado o equipamento fotômetro de chama. Através de uma chama o analito é queimado até se dissociar, ao ocorrer

isso o analito libera um espectro característico. O equipamento quantifica o analito pela intensidade do espectro detectado (SKOOG; 2006).

Gravimetria – O processo de ensaio separa o analito em um composto puro que pode ser pesado e quantificado.

Potenciometria – No ensaio citado é usado o equipamento pHmetro. O equipamento mede a acidez ou a basicidade de uma solução. O resultado é dado na unidade de pH, em que resultados abaixo de 7 o analito possui caráter ácido e acima de 7 o analito possui caráter básico (SKOOG; 2006).

Condutância – Nos ensaios citados é usado o equipamento condutivímetro. O equipamento emite uma corrente elétrica constante, o analito em solução recebe essa corrente elétrica. O equipamento quantifica o quanto dessa corrente elétrica conseguiu passar pela solução (SKOOG; 2006).

Volumetria – O analito é quantificado pelo volume de uma solução gasto em uma reação química (SKOOG; 2006).

Extrações

Os analitos das tabelas 10 a 15 (Apêndice A) foram analisados por diferentes métodos. Alguns analitos foram extraídos das amostras durante os ensaios para serem quantificados, esse processo se chama extração.

Analitos que passam extrações diferentes possuem resultados diferentes. É necessário a identificação no resultado do analito, como exemplo Zinco possui métodos com dois extratores, Zinco total resultado 6,16% e Zinco ácido cítrico resultado 4,66%.

As extrações presentes no trabalho são:

Em água – A amostra é diluída em água e depois filtrada. O líquido filtrado contém o analito de interesse. Os elementos extraídos em água são: Nitrogênio e Potássio.

CNA+H₂O – A amostra é diluída em uma solução aquosa de citrato de amônio e depois filtrada. O líquido filtrado contém o analito de interesse. Os elementos extraídos em CNA+H₂O são: P₂O₅, Cobre e Manganês.

Ácido cítrico: A amostra é diluída em uma solução de ácido cítrico e depois filtrada. O líquido filtrado contém o analito de interesse. Os elementos extraídos em ácido cítrico são: P₂O₅, Boro e Zinco.

Ácida – É adicionado ácido concentrado diretamente na amostra, podendo ser ácido clorídrico e ou ácido nítrico, e a fervido e depois a solução é filtrada. O líquido filtrado

contém o analito de interesse. Os elementos extraídos em ácido concentrado são: Cálcio, Enxofre, Cobre, Zinco, Manganês, Cádmio, Cromo, Chumbo, Magnésio, Molibdênio, Ferro e P_2O_5 na forma de fosfito.

Por peróxido de hidrogênio – É adicionado peróxido de hidrogênio diretamente na amostra e depois a solução é filtrada. O líquido filtrado contém o analito de interesse. O elemento extraído em peróxido de hidrogênio é: Enxofre.

Ácida diluída – A amostra é diluída em solução de ácido clorídrico e depois filtrada. O líquido filtrado contém o analito de interesse. O elemento extraído em ácido diluído é: Boro.