

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**CONTROLE DE QUALIDADE DE ANÁLISES DE SOLOS DA REDE
ROLAS-RS/SC E PROCEDIMENTOS ESTATÍSTICOS
ALTERNATIVOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Gustavo Griebeler

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

**CONTROLE DE QUALIDADE DE ANÁLISES DE SOLOS DA REDE
ROLAS-RS/SC E PROCEDIMENTOS ESTATÍSTICOS
ALTERNATIVOS**

Gustavo Griebeler

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Parâmetros da Disponibilidade de Nutrientes e Recomendação de Adubação e Calagem, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**CONTROLE DE QUALIDADE DE ANÁLISES DE SOLOS DA REDE
ROLAS-RS/SC E PROCEDIMENTOS ESTATÍSTICOS
ALTERNATIVOS**

elaborada por
Gustavo Griebeler

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência do Solo

COMISSÃO EXAMINADORA:

**Prof. Dr. Leandro Souza da Silva
(Presidente/Orientador) –UFSM**

**Prof. Dr. Alberto Cargnelutti Filho
UFSM**

**Dr. Sírio Wiethölter
EMBRAPA Trigo**

Santa Maria, 15 de fevereiro de 2012.

Nos momentos felizes estiveram presentes. Nos difíceis, jamais se ausentaram. Carinho, cuidado, educação, instrução... Princípios e valores, estes vieram, sobretudo, de vossos exemplos!

Aos pais,

Dedico este trabalho

AGRADECIMENTOS

Aos colegas que fizeram parte da caminhada ao longo do mestrado, seja pelas discussões, estudos em grupo ou simplesmente pelo companheirismo.

Aos professores do PPGCS, em especial, ao meu orientador, Dr. Leandro Souza da Silva, pelo conhecimento transmitido e amizade construída.

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade e formação recebida.

À CAPES, em nome do Governo Federal, pelos auxílios financeiros.

Ao Dr. Sírio Wiethölter da EMBRAPA Trigo e à ROLAS-RS/SC pela cessão dos dados do Controle de Qualidade para a realização do trabalho.

Ao professor Dr. Alberto Cargnelutti Filho, por co-orientar o trabalho.

A todos os amigos.

Ao meu filho.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

CONTROLE DE QUALIDADE DE ANÁLISES DE SOLOS DA REDE ROLAS-RS/SC E PROCEDIMENTOS ESTATÍSTICOS ALTERNATIVOS

Autor: Gustavo Griebeler

Orientador: Leandro Souza da Silva

Data: Santa Maria, 15 de fevereiro de 2012.

Os resultados de análises químicas de amostras de solo devem apresentar exatidão satisfatória para que não sejam induzidos erros de recomendação da adubação e calagem. O controle de qualidade dos laboratórios da rede ROLAS-RS/SC avalia a exatidão média anual dos resultados, sendo a mesma estabelecida em função do afastamento em desvios padrão de um resultado em relação à mediana das análises de cada uma das amostras de solo realizadas ao longo do ano. Nesse sistema, é necessário que os dados apresentem distribuição normal para que a mediana seja assumida como estimativa do valor central das amostras de solos, associada à ausência de *outliers*, pois estes alteram a magnitude do desvio padrão e, conseqüentemente, a exatidão. O procedimento matemático de cálculo da exatidão média também pode permitir que os asteriscos recebidos em atributos de análise inexatos sejam contrabalanceados pelos atributos exatos. Além disso, os critérios de cancelamento de asteriscos podem estar em desacordo com a incerteza analítica associada aos métodos. Portanto, o objetivo do trabalho foi testar a distribuição normal dos resultados do controle de qualidade da rede ROLAS-RS/SC, identificar a presença de *outliers*, avaliar o procedimento de cálculo da exatidão e quantificar analiticamente a incerteza associada aos métodos de extração e determinação de P e K para verificar como estes fatores podem afetar a exatidão dos laboratórios. O teste de Lilliefors foi aplicado para avaliar a normalidade e os *outliers* foram identificados pelo método dos quartis. Procedimentos para avaliar a exatidão pelo ajuste à distribuição normal através da eliminação dos *outliers* foram testados, além da substituição da mediana pela média e avaliação do procedimento de cálculo da exatidão por atributo de análise das amostras de solo ao invés da exatidão média de todos os atributos. Repetições das análises de P e K foram realizadas para verificar a variabilidade intrínseca dos métodos. Somente 59% dos dados apresentaram distribuição normal, indicando que 41% das análises foram avaliadas em desacordo com os pressupostos estatísticos. A exclusão dos *outliers* elevou de 59 para 75% o número de análises com distribuição normal, que tornou o método de avaliação mais rígido, uma vez que diminuiu o número de laboratórios com a exatidão mínima exigida de 85%. Em dados com distribuição normal, a média parece melhor estimar o valor verdadeiro que a mediana. Dados sem distribuição normal por ultrapassarem as faixas de trabalho devem ser eliminados, enquanto aqueles enquadrados dentro das faixas de trabalho e que apresentam amplitude inferior a 1,5 vezes a distância interquartílica não devem ser excluídos para o cálculo da exatidão. O procedimento que calcula a exatidão média anual oculta atributos com exatidão inferior ao mínimo preconizado pelo sistema. A variabilidade intrínseca associada aos métodos de análise indica que os critérios de cancelamento de asteriscos do P devem ser reavaliados enquanto os critérios referentes ao K parecem estar adequados, contudo, deve-se aprofundar os estudos acerca da variabilidade destes e dos métodos analíticos adotados pela ROLAS-RS/SC.

Palavras-chaves: Normalidade. *Outliers*. Exatidão. Variabilidade. Incerteza.

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Soil Science
Federal University of Santa Maria

QUALITY CONTROL OF SOIL ANALYSIS FROM A NETWORK OF LABORATORIES AND ALTERNATIVES OF STATISTICAL PROCEDURES

Author: Gustavo Griebeler
Advisor: Dr. Leandro Souza da Silva
Date: Santa Maria, 02-15-2012.

Soil chemical analysis must be accurate to avoid errors in the recommendations of lime and fertilizers. The quality control program of the ROLAS-RS/SC network evaluates the analysis accuracy by the distance of a result, through standard deviation, from the median of four soil samples analyzed monthly during a year. This way of judgment requires that data sets must have normal distribution to insure that the median can be considered an estimation of the true value. Outliers should be eliminated because they change the standard deviation spreads and consequently, the accuracy. The mathematical procedure of the accuracy calculation may also allow that asterisks attributed to accurate data might be poised by accurate ones. In addition, the cancellation criteria of the asterisks may be at odds with the uncertainty associated with analytical methods. Therefore, the objective of this work was to check the normal distribution of data sets, identify outliers, evaluate procedures of accuracy calculation and quantify analytically the uncertainty associated to the extractions and determination methods of P and K in order to verify how these aspects may affect laboratories accuracy. The Lilliefors test was run to check the normality and outliers were identified through the quartile test. Procedures to evaluate the accuracy by normality adjustment through outliers elimination of data sets were tested. The substitution of the median by the average as criteria of central reference and calculation of accuracy for each attribute analyzed, instead of annual average accuracy was also tested. Repetitions of the analysis of P and K were carried out to determine the intrinsic variability of the methods. Only 59% of data followed normal distribution, indicating that 41% of the attributes analyzed were considered in disaccordance with statistical assumptions. When outliers were eliminated of the data sets, analyzes with normal distribution increased up to 75%, which decreased the number of laboratories that had the minimum accuracy required by the laboratories network. When data sets have normal distribution, the use of the average instead of median showed to be better for the estimation of the true value. Data sets out of the analytical expected range should be eliminated, while those framed within it, if amplitude is less than 1,5 interquartile distances, should not be excluded for the calculation of the accuracy. The procedure to calculate annual average accuracy hide attributes less accurate than the minimal the required. The intrinsic variability associated with the methods of analysis indicates that the criteria for the cancellation of asterisks from P should be reassessed, but the criteria for K seem to be appropriate. Studies on the variability of each analytical method are needed.

| Keywords: Normality. Outliers. Accuracy. Variability. Uncertainty.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação do processo de envio de alíquotas das amostras aos laboratórios.....	15
Figura 2 –	Representação de uma curva de normalidade e aplicação de asteriscos de acordo com os critérios da ROLAS-RS/SC baseados em faixas de desvios padrão da mediana.....	16
Figura 3 –	Distribuição normal padronizada de uma população de dados.....	18
Figura 4 –	Distribuições da curva normal de populações de dados.....	19
Figura 5 –	Curva de distribuição com assimetria positiva.....	19
Figura 6 –	Curva de distribuição com assimetria negativa.....	20
Figura 7 –	Curva de distribuição cumulativa e afastamento (D) da curva de frequência cumulativa da curva de distribuição teórica.....	21
Figura 8 –	Relação entre a transmitância das determinações de P e o coeficiente de variação da leitura em transmitância de 14 repetições por amostra de solo...	48
Figura 9 –	Relação entre o coeficiente de variação e a concentração de P de 14 repetições por amostra de solo.....	48
Figura 10 –	Relação entre o desvio padrão das determinações de P das amostra de solo com a concentração de P obtida.....	49
Figura 11 –	Relação entre a concentração de K nas amostras de solo e o desvio padrão obtido.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Critérios de exceção para cancelamento dos asteriscos no sistema de Controle de Qualidade das análises de solos em laboratórios pertencentes a ROLAS-RS/SC em 2009.....	16
Tabela 2 –	Frequências e frequências acumuladas de dados agrupados em quartis.....	23
Tabela 3 –	Faixas de trabalho dos elementos analisados pelos laboratórios da ROLAS-RS/SC em 2009.....	31
Tabela 4 –	Porcentagem de análises com distribuição normal por atributo, análises com presença de <i>outliers</i> que se ajustam à distribuição normal ao eliminá-los e análises sem distribuição normal decorrente da baixa dispersão.....	36
Tabela 5 –	Percentual de análises de solo que seguem a distribuição normal (DN) nos resultados do Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC em 2009.....	37
Tabela 6 –	Classificação dos laboratórios baseados nos resultados do Controle de Qualidade de 2009 da ROLAS-RS/SC.....	39
Tabela 7 –	Classificação conceitual dos laboratórios segundo modificações no sistema atual da ROLAS-RS/SC baseados nos resultados do Controle de Qualidade em 2009.....	40
Tabela 8 –	Número de asteriscos recebidos por análise em função do desvio padrão da mediana (σ_{Me}) nos resultados do Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC em 2009, com e sem ajuste da distribuição normal (remoção de <i>outliers</i>).....	41
Tabela 9 –	Exatidão média anual e conceitos de laboratórios de análise de solo da ROLAS-RS/SC avaliados em 2009. Classificação de acordo com os procedimentos e por atributo de análise.....	44
Tabela 10 –	Variabilidade das análises de P extraído por Mehlich ⁻¹ realizadas de acordo com a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995).....	46
Tabela 11 –	Variabilidade das análises de P extraído por Mehlich ⁻¹ e determinadas de acordo com a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995) e Murphy & Riley (1962).....	47
Tabela 12 –	Sugestão de regras de cancelamento de asteriscos para análises de fósforo.....	49
Tabela 13 –	Asteriscos recebidos por quatro análises de P do Controle de Qualidade da ROLAS-RSSC no ano de 2009 e asteriscos recebidos pelas análises simulando a aplicação dos critérios propostos.....	51
Tabela 14 –	Variabilidade das análises de K extraído por Mehlich-1.....	53
Tabela 15 –	Sugestão de regras de cancelamento de asteriscos para análises de K.....	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 A ROLAS-RS/SC e o método de controle de qualidade das análises químicas de solos	14
2.2 A distribuição normal e medidas de tendência central	17
2.2.1 A distribuição normal.....	17
2.2.2 Medidas de tendência central.....	21
2.3 Exatidão média e classificação dos laboratórios	24
2.4 Variabilidade do método de análise de fósforo e potássio e variabilidade interlaboratorial	26
3 MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 Estudo 1 - Procedimentos estatísticos para o controle de qualidade das análises químicas do solo	30
3.2 Estudo 2 – Variabilidade analítica do método Mehlich-1 de extração de fósforo e potássio do solo	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Estudo 1 - Procedimentos estatísticos para o controle de qualidade das análises químicas do solo	35
4.1.1 O teste de normalidade.....	35
4.1.2 A classificação dos laboratórios.....	39
4.2 Estudo 2 - Variabilidade analítica do método Mehlich-1 de extração de fósforo e potássio do solo	45
4.2.1 Fósforo.....	45
4.2.2 Potássio.....	52
5 CONCLUSÕES	55
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
7 LITERATURA CITADA	57
ANEXO	61

1 INTRODUÇÃO

A análise química é o procedimento mais difundido para a avaliação da fertilidade do solo, pois através dela é possível estabelecer adequadamente as quantidades de fertilizantes para maximizar o rendimento econômico das culturas, seja pelo aumento da disponibilidade de nutrientes às plantas quando os teores no solo estiverem insuficientes ou pela diminuição do consumo de fertilizantes quando os teores no solo estiverem adequados. Compreende a coleta, preparo das amostras, extração e determinação dos atributos de análise (elementos químicos de interesse) de acordo com métodos conhecidos. A partir dos laudos emitidos pelos laboratórios, os resultados são interpretados de acordo com tabelas obtidas por meio de experimentos de calibração para converter o valor analítico em informação sobre a necessidade de calagem e adubação. Contudo, para que a análise de solo proporcione uma correta recomendação de calagem e adubação, é indispensável que os laboratórios produzam resultados analíticos dentro de limites de exatidão considerados adequados.

A Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecidos Vegetais dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (ROLAS-RS/SC) busca assegurar a exatidão das análises dos seus laboratórios monitorando-os através de um programa de Controle de Qualidade, avaliando os atributos argila, pH em água, índice SMP, teor de matéria orgânica, P, P-resina, K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , $S-SO_4^-$ e micronutrientes. Os atributos são avaliados pela análise mensal de quatro amostras de solo de concentração desconhecida, perfazendo um banco de dados de n valores correspondentes ao número de laboratórios participantes naquele mês de avaliação. A exatidão de um laboratório é medida pela dispersão em desvios padrão dos seus resultados em relação à mediana da população n , aos quais são atribuídos asteriscos para sinalizar a inexatidão. Os asteriscos recebidos ao longo do ano de avaliação são somados e divididos pelo número de atributos e amostras analisadas, dando origem a exatidão média anual, a qual habilita o laboratório a ser credenciado ou manter-se credenciado na rede quando superior a 85%, sendo que os laboratórios que mantêm a exatidão das suas amostras dentro das exigências recebem o selo de qualidade da ROLAS-RS/SC.

O Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC considera o valor mediano correspondente ao valor verdadeiro das amostras de solo, o desvio padrão da mediana como medida de dispersão e a exatidão média anual como critério que classifica a qualidade do laboratório. Porém, para que estes parâmetros sejam válidos, é necessário que dois pressupostos estatísticos sejam verificados: a distribuição normal e a presença de valores

discrepantes (*outliers*). A distribuição normal foi estabelecida a partir das observações realizadas por matemáticos dos séculos XVII e XVIII, que verificaram que na maioria dos fenômenos naturais havia resultados inferiores e superiores à média, formando uma curva simétrica, denominada curva de distribuição normal ou distribuição gaussiana, alusiva ao matemático Carl Gauss. Em distribuições simétricas, a média, a moda e a mediana são coincidentes, entretanto, como a mediana é o valor que separa um conjunto de valores ordenados em dois subconjuntos de tamanhos iguais, os *outliers* não alteram o valor da mediana, razão pela qual é utilizada no Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC como a estimativa do valor verdadeiro de uma amostra de solo. A partir da observação da normalidade dos dados também surgiu o conceito de desvio padrão, que é a medida de afastamento da média de uma população de dados, critério adotado como indicador da exatidão dos resultados analíticos. Entretanto, na presença de *outliers*, o desvio padrão aumenta e isto acarreta consequências sobre o rigor do Controle de Qualidade. Portanto, para que a mediana seja considerada uma estimativa adequada do valor verdadeiro das amostras de solo e o desvio padrão não seja distorcido por *outliers*, é imprescindível que os dados apresentem distribuição normal.

Por outro lado, existem atributos que naturalmente apresentam maior exatidão e nestes casos, torna-se a magnitude do desvio padrão muito baixa e o rigor do sistema muito alto. Para evitar que os laboratórios sejam penalizados excessivamente, foram estabelecidos, arbitrariamente, critérios de cancelamento para a aplicação de asteriscos. Porém, acredita-se que estes critérios podem ser ajustados se forem associados à variabilidade inerente aos métodos de análise. Dessa forma, cancelariam-se os asteriscos somente quando a variabilidade interlaboratorial fosse igual ou inferior à variabilidade intrínseca dos métodos analíticos.

Além destes aspectos, também pode-se questionar o procedimento matemático de cálculo da exatidão média anual, estabelecida em função da média do número de asteriscos recebidos ao longo do ano de avaliação. Esta forma de cálculo pode permitir que os asteriscos recebidos em atributos de análise inexatos sejam dissolvidos pelos atributos exatos. Assim, a exatidão média obtida pelo laboratório pode mantê-lo habilitado, mas a existência de um atributo inexato pode ter consequências agronômicas importantes por induzir recomendações inadequadas das doses de fertilizantes.

Portanto, o objetivo do trabalho foi investigar o banco de dados dos anos de 2000 a 2009 através de testes de normalidade, verificar a presença de *outliers*, a forma de cálculo da exatidão média e o impacto sobre a classificação dos laboratórios e quantificar a variabilidade

dos métodos de extração e determinação de P e K, propondo ajustes que possam aprimorar o sistema do controle de qualidade da ROLAS-RS/SC.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A ROLAS-RS/SC e o método de controle de qualidade das análises químicas de solos

A Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecidos Vegetais dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (ROLAS-RS/SC) foi constituída no ano de 1968 pelos laboratórios da Secretaria da Agricultura do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto Riograndense do Arroz, Instituto de Pesquisa Agropecuária Sul e Universidade Federal de Santa Maria, com o objetivo de uniformizar os métodos de análise de solos adotados por estas instituições naquela época (Wiethölter, 2008). Segundo este autor, inicialmente foram convencionados os métodos para a análise do pH em água, índice SMP, matéria orgânica e a extração do P e K por Mehlich-1. Em 2009 a rede contou com 25 laboratórios e, atualmente, são realizadas as análises, além das citadas acima, do conteúdo de argila, teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , P-Resina e informados a partir de cálculos, as saturações por bases e por Al^{3+} , denominando-se este conjunto de atributos de análise básica. A análise completa compreende a análise básica adicionada de variado número de outros atributos oferecidos a critério dos laboratórios, como S-SO_4^- e os micronutrientes Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , B e Fe (Wiethölter, 2008).

Com a padronização dos métodos de análise de solo, em 1973 foi possível implantar o Programa de Controle de Qualidade para monitorar a precisão e exatidão dos resultados dos laboratórios, conforme descrito por Cogo et al. (1973). Além disso, o programa assegura que os laudos de recomendação de adubação e calagem gerados pelos laboratórios sejam representativos para qualquer região dos Estados participantes e também é utilizado como método para avaliar a possibilidade de novos laboratórios ingressarem e se manterem filiados à rede.

Desde 1994, os laboratórios que alcançam exatidão média anual $\geq 85\%$ recebem um Selo de Qualidade para as análises básicas, o que identifica ao usuário aqueles mais exatos. A exatidão média anual é determinada pela avaliação dos resultados de 48 amostras anuais analisadas pelos laboratórios (cada laboratório recebe uma alíquota de cada uma das 48 amostras) conforme ilustrado na Figura 1.

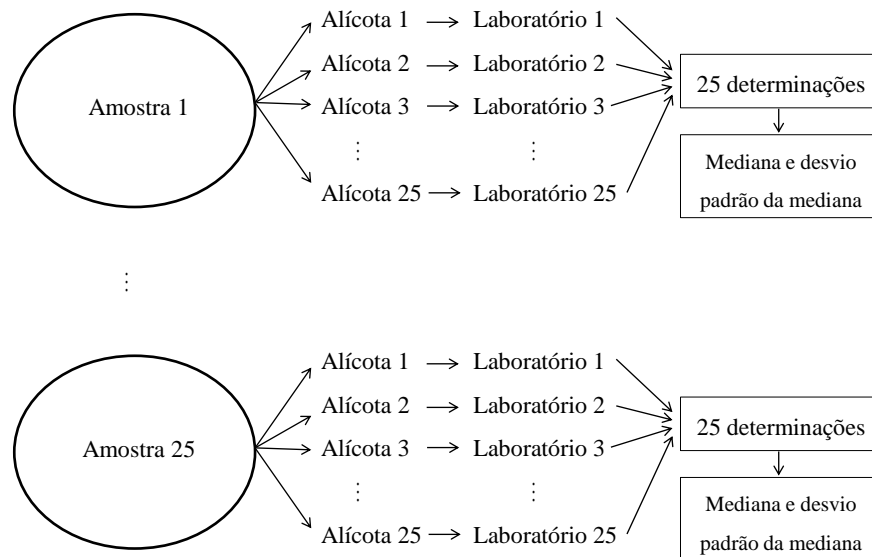


Figura 1 – Representação do processo de envio de alíquotas das amostras aos laboratórios.

A exatidão é estabelecida em função do afastamento da determinação do laboratório, em desvios padrão da mediana (σ_{Me}), em relação a mediana formada pelas determinações (resultados) de cada atributo analisado pelos n laboratórios, para cada uma das 48 amostras. O desvio padrão da mediana é um parâmetro elaborado pela ROLAS-RS/SC e consiste, à semelhança do desvio padrão, da raiz quadrada do somatório dos quadrados da diferença das observações X_i em relação à mediana, divididos por n observações (1).

$$\sigma_{Me} = \sqrt{\frac{\sum(X_i - Me)^2}{n}} \quad (1)$$

A exatidão da determinação de cada laboratório é identificada por asteriscos de acordo com os afastamentos: $\leq \pm 1,0\sigma_{Me}$; $> \pm 1,0 \leq \pm 1,5\sigma_{Me}$; $> \pm 1,5 \leq \pm 2,0\sigma_{Me}$; e $> \pm 2,0\sigma_{Me}$ para os quais são atribuídos zero, um, dois e três asteriscos aos resultados que se enquadram dentro destes limites, respectivamente (Figura 2). O método também estabelece critérios para o cancelamento da aplicação dos asteriscos, como forma de não penalizar excessivamente os laboratórios em situações que o desvio padrão é muito baixo. Na Tabela 1 estão descritos os critérios para cada atributo, sendo que, quando a diferença em módulo entre o valor da determinação em relação à mediana enquadrar-se naqueles critérios, há cancelamento do asterisco. Para as determinações que excedem esta diferença, recebe-se asteriscos normalmente.

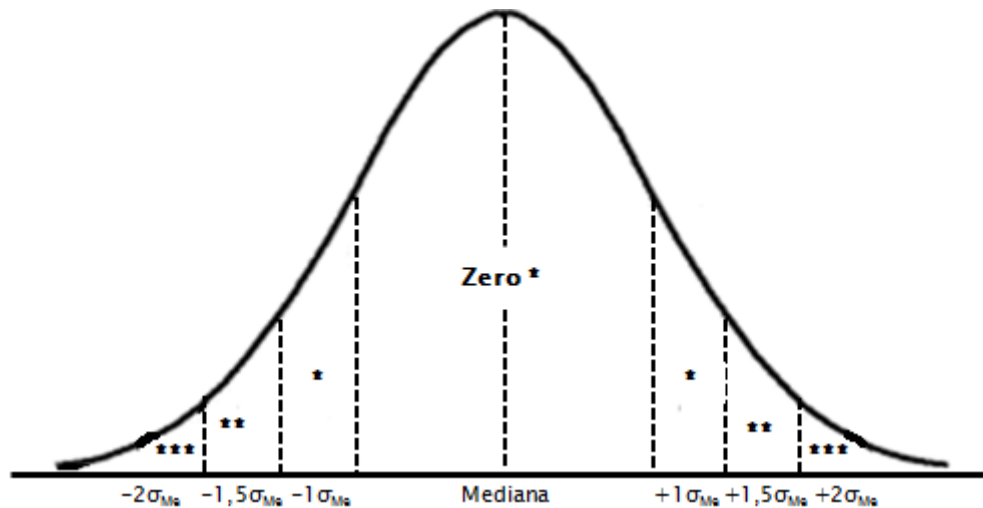


Figura 2 – Representação de uma curva de normalidade e aplicação de asteriscos de acordo com os critérios da ROLAS-RS/SC baseados em faixas de desvios padrão da mediana.

Tabela 1 – Critérios de cancelamento dos asteriscos utilizado pelo sistema de Controle de Qualidade das análises de solos em laboratórios pertencentes a ROLAS-RS/SC em 2009.

Regra de cancelamento de asterisco ¹			
Atributos	Unidade	Mediana	Valor – Mediana
pH e SMP	adimensional		≤ 0,1
Argila	g dm ⁻³	≤ 200	≤ 10
		> 200 ≤ 450	≤ 20
		> 450	≤ 30
Matéria orgânica	g dm ⁻³		≤ 1
P	mg dm ⁻³	≤ 10	≤ 1
		10 ≤ 20	≤ 1,25
		> 20	≤ 1,5
K	mg dm ⁻³	≤ 50	≤ 1
		50 ≤ 100	≤ 2
		> 100	≤ 3
Al	mmol _c dm ⁻³	≤ 3 > 3	≤ 1
Ca	mmol _c dm ⁻³	≤ 100	≤ 1
		> 100	≤ 2
Mg	mmol _c dm ⁻³	≤ 100	≤ 1

¹Conforme descritos em Wiethölter & Dahmer (2009).

A partir do somatório de asteriscos recebidos por todos os atributos analisados, compõe-se a exatidão percentual por meio da equação elaborada pela ROLAS-RS/SC:

$$Exatidão\ percentual\ (\%) = 100 - \left[\sum asteriscos \left(\frac{100}{3 \times n^{\circ} \text{ atributos}} \right) \right] \quad (2)$$

sendo que o n° de atributos corresponde a 10, referente ao número de atributos da análise básica.

A partir da exatidão percentual obtém-se a exatidão média anual de acordo com a expressão 2 e o conceito do laboratório:

$$Exatidão\ média\ anual\ (\%) = \frac{\sum Exatidões\ percentuais}{n} \quad (3)$$

O denominador n da expressão 3 se refere ao número de amostras de solo analisadas pelo laboratório durante o ano de avaliação. Estabelecida a exatidão média anual, os laboratórios recebem os conceitos A, B, C ou D para faixas de exatidão $\geq 90\%$; $\geq 85\%$ exatidão $< 90\%$; $\geq 80\%$ exatidão $< 85\%$ e exatidão $< 80\%$, respectivamente, desde que tenha-se analisado no mínimo 90% das 48 amostras anuais. Os laboratórios com conceitos A e B recebem o Selo de Qualidade e aqueles com conceitos C e D permanecem filiados à ROLAS, porém não recebem o selo e, caso permaneçam nessa condição por três anos consecutivos, são descredenciados (Wiethölter & Dahmer, 2009).

2.2 A distribuição normal e medidas de tendência central

2.2.1 A distribuição normal

O Controle de Qualidade utiliza amostras de solo com concentrações desconhecidas dos atributos analisados e assume a mediana dos resultados como o referencial das amostras, pois esta é uma medida de posição definida pelo número central de uma série de dados (Crespo, 2009) e não sofre influência de valores discrepantes ou anômalos (*outliers*). A repetição de uma análise reproduz uma curva simétrica com resultados acima e abaixo do valor médio, onde 68,26% dos dados estão afastados em até um desvio padrão da média (Figura 3), denominada curva da distribuição normal ou distribuição de Gauss (Andrade & Ogliari, 2007), em que a função densidade de probabilidade com média μ e variância σ^2 é descrita por:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad (4)$$

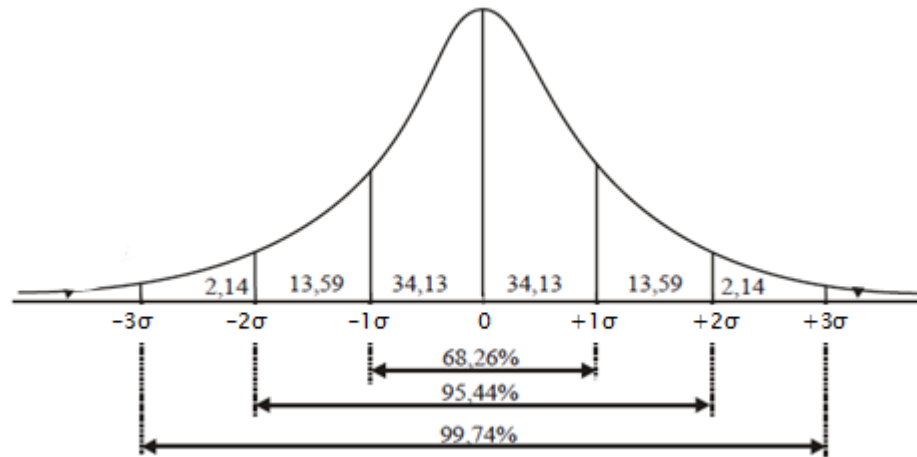


Figura 3. Distribuição normal padronizada de uma população de dados (Adaptado de Pasquali, 2003).

Apresentar distribuição normal é a condição básica a ser atendida para utilizar a mediana como o valor verdadeiro de uma amostra, uma vez que em conjunto de dados sem distribuição normal, a probabilidade de que a mediana estime o valor verdadeiro se torna aleatória. Além disso, a existência de *outliers* altera a magnitude do desvio padrão, o que afeta o rigor do critério de exatidão, penalizando ou favorecendo alguns laboratórios de acordo com os resultados obtidos em cada amostra. Portanto, caso não haja distribuição normal nos resultados das análises e/ou com a presença de *outliers*, o controle de qualidade da ROLAS-RS/SC pode não estar avaliando os laboratórios adequadamente.

A curva de distribuição normal é caracterizada pela distribuição simétrica de valores em torno da média, de onde podem ser calculados os coeficientes de assimetria (A_s) da distribuição e curtose (K), que medem o grau de afastamento do valor médio e a altura da curva de distribuição normal, respectivamente.

$$A_s = \frac{(\mu - Mo)}{\sigma} \quad (5)$$

$$K = \frac{(Q_3 - Q_1)}{2} (P_{90} - P_{10}) \quad (6)$$

em μ é a média, Mo a moda, σ o desvio padrão, Q_3 , Q_1 , P_{90} e P_{10} , o terceiro e primeiro quartis e o nonagésimo e décimo percentil, respectivamente.

As distribuições podem ser:

- a) $As = 0$, distribuição simétrica (Figura 4);
- b) $As > 0$, distribuição assimétrica positiva (Figura 5);
- c) $As < 0$, distribuição assimétrica negativa (Figura 6),

mesocurticas, platicurticas e leptocurticas, quando $K=0,263$; $>0,263$ ou $<0,263$, respectivamente. Na Figura 4 também podem ser observados os graus de achatamento das curvas de normalidade.

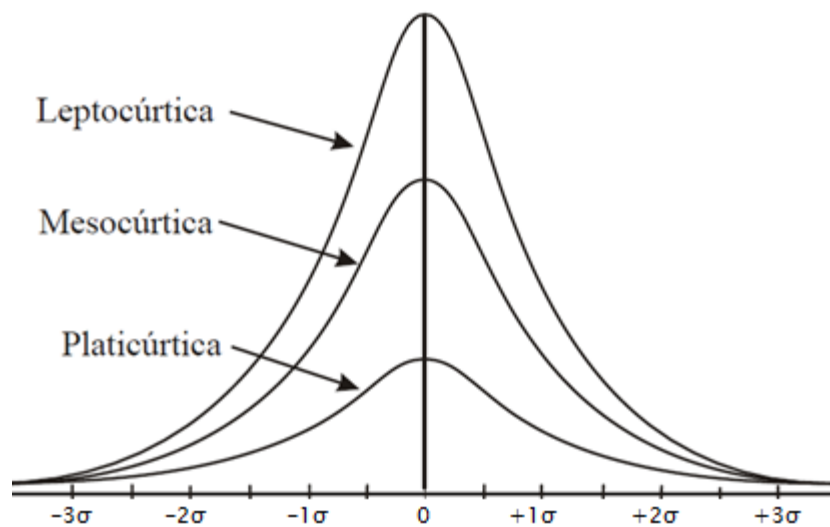


Figura 4. Distribuições da curva normal de populações de dados (Adaptado de Pasquali, 2003).

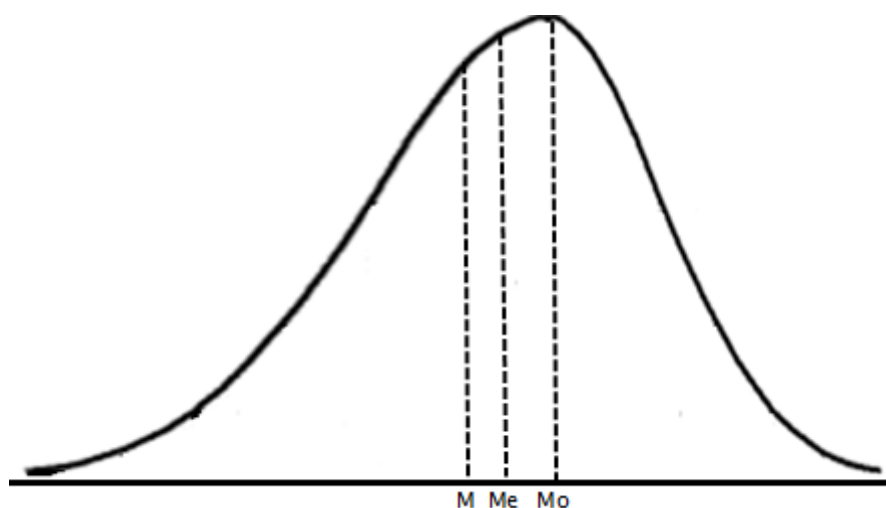


Figura 5. Curva de distribuição com assimetria positiva (M: média. Me: mediana. Mo: moda).

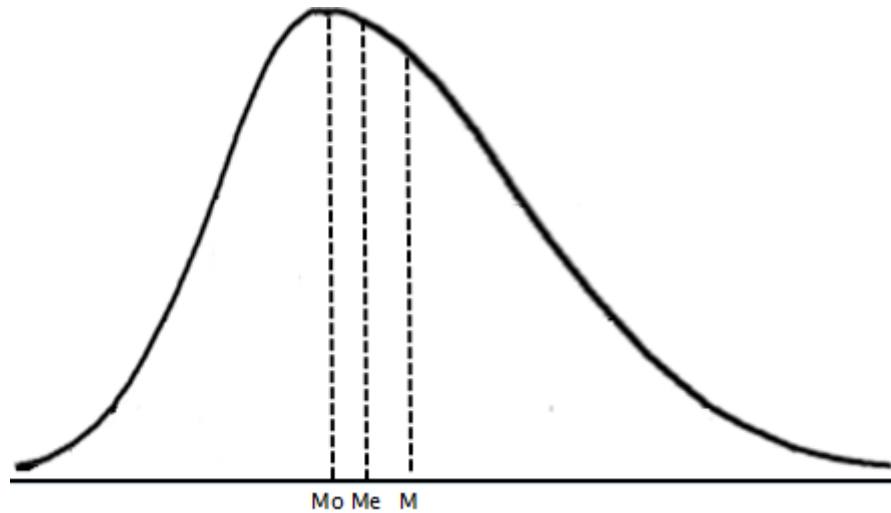


Figura 6. Curva de distribuição com assimetria negativa (Mo: moda. Me: mediana. M: média).

Para avaliar a distribuição normal pode-se submeter os conjuntos de dados aos testes de Anderson-Darling (Anderson & Darling, 1952), Shapiro-Wilk (Shapiro & Wilk, 1965), Kolmogorov-Smirnov (Kolmogorov, 1933) ou Lilliefors (1967), D'Agostino (D'Agostino, 1970) ou Jarque-Bera (Bera & Jarque, 1980), entre outros.

O teste de normalidade de Lilliefors (1967) foi adaptado do teste de Kolmogorov-Smirnov, o qual testa a normalidade a partir de média e desvio padrão fornecidos, enquanto Lilliefors usa a média e o desvio padrão calculados do próprio conjunto de dados, com o objetivo de verificar a possibilidade de aplicar um teste paramétrico em populações de dados que supõe distribuição normal (Campos, 1983). O teste de Lilliefors compara através da estatística de teste, a diferença máxima absoluta entre a função de distribuição acumulada hipotética e a observada:

$$D = \max(D^+, D^-) \quad (7)$$

em que,

$$D^+ = \max_{i=1, \dots, n} \left(\frac{i}{n} - p_{(i)} \right) \quad (8)$$

$$D^- = \max_{i=1, \dots, n} \left(p_{(i)} - \frac{i-1}{n} \right) \quad (9)$$

$$p_i = \Phi \left(X_i - \frac{\mu}{\sigma} \right) \quad (10)$$

sendo Φ , função distribuição acumulada da distribuição normal padrão, μ e σ são a média e o desvio padrão dos valores. De acordo com Stephens (1974), o p-valor é calculado pela fórmula de Dallal-Wilkinson (1986), válida para p-valores $<0,1$. Se o p-valor de Dallal-Wilkinson for $>0,1$, o p-valor é calculado a partir da distribuição da estatística modificada:

$$Z = D \left(\sqrt{n} - 0,01 + \frac{0,85}{\sqrt{n}} \right) \quad (11)$$

Dessa forma, quando os dados se afastam do esperado, segundo a distribuição em hipótese, rejeita-se H_0 pelo afastamento significativamente superior ao admitido pelo teste (Campos, 1983). A Figura 7 ilustra a distribuição cumulativa, a frequência da distribuição teórica e a distância d_α do afastamento testada entre as curvas.

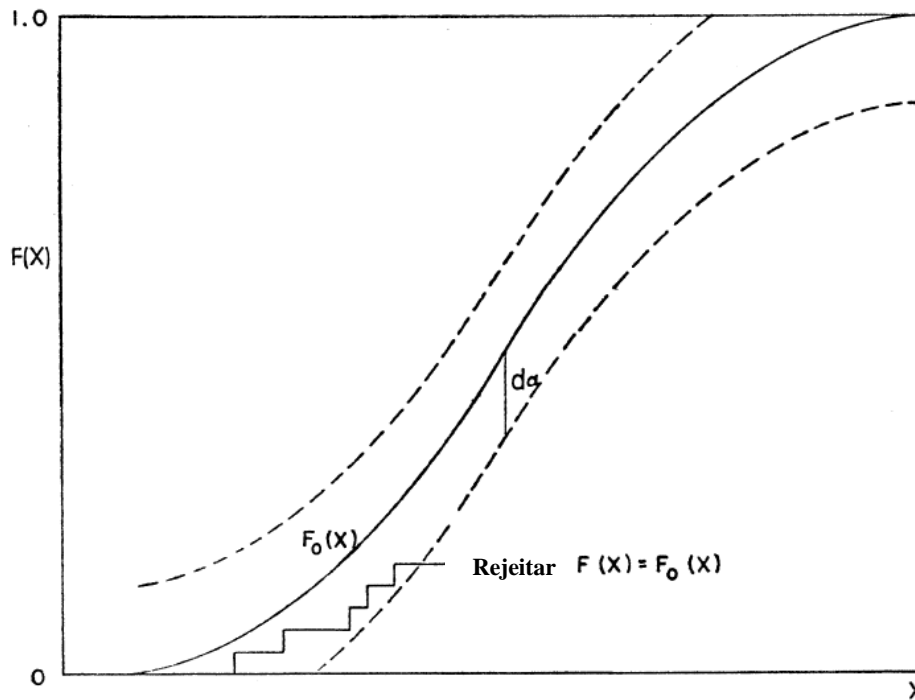


Figura 7 – Curva de distribuição cumulativa e afastamento (d_α) da curva de frequência cumulativa da curva de distribuição teórica (adaptado de Frank & Massey, 1951).

2.2.2 Medidas de tendência central

Em uma distribuição normal, as medidas de tendência central como média, moda e mediana são coincidentes (Toledo & Ovalle, 2010). A mediana (Me) é determinada pelo valor

que separa um conjunto em dois subconjuntos do mesmo tamanho, sendo que, se n (número de valores) for ímpar, a mediana corresponde ao valor central do conjunto. Se o número de valores for par, a mediana é estabelecida pela média dos valores centrais do conjunto (Andrade & Ogliari, 2007). A mediana tem vantagem sobre a média porque é menos influenciada por observações extremas e justifica-se assim ser adotada pela ROLAS-RS/SC como a medida de referência que estima o valor verdadeiro da amostra no Controle de Qualidade. Além disso, a mediana e os quartis indicam a forma, o valor representativo, a dispersão e os valores discrepantes da distribuição dos dados (Andrade & Ogliari, 2007).

Segundo Crespo (2009), os quartis se distribuem em:

- a) primeiro quartil (Q_1): valor situado de tal modo que 25% dos dados são inferiores e 75% dos dados são superiores a ele;
- b) segundo quartil (Q_2): valor coincidente à mediana;
- c) terceiro quartil (Q_3): valor situado de tal modo que 25% dos dados são superiores e 75% dos dados são inferiores a ele;

Andrade & Ogliari (2007) ainda classificam como valores discrepantes aqueles inferiores ou superiores à 1,5 vezes a distância interquartilica (DI) ao Q_1 e Q_3 , (equações 12, 13 e 14) respectivamente. Valores além destes limites são chamados de *outliers* e dentro de uma distribuição normal constituem 0,7% dos resultados.

$$DI = Q_3 - Q_1 \quad (12)$$

$$Q_1 - 1,5 \times DI \quad (13)$$

$$Q_3 + 1,5 \times DI \quad (14)$$

Para uma distribuição simétrica, espera-se que:

$$(Md - Min) \cong (Max - Md), \quad (15)$$

$$(Md - Q_1) \cong (Q_3 - Md), \quad (16)$$

$$(Q_1 - Min) \cong (Max - Q_3). \quad (17)$$

Conforme abordado anteriormente, a mediana é estabelecida a partir do valor central do conjunto de dados ordenados. Em conjuntos com número ímpar de valores, se encontra a posição do valor central por:

$$Md = \frac{n}{2} \quad (18)$$

em que n representa o número de valores de um conjunto. Em situações em que há número par de dados, a mediana passa a ser calculada por:

$$Md = \frac{\frac{n}{2} + (\frac{n}{2} + 1)}{2} \quad (19)$$

em que $\frac{n}{2}$ indica a posição do valor que dá origem à mediana.

Ao ser estabelecida a mediana, podem ser determinados os quartis através do agrupamento dos dados em frequências (f_i), frequências acumuladas (F_i) e classes. As classes são estabelecidas pelo número de valores e a amplitude de cada classe i (h) determinada pelo intervalo entre o valor máximo e o valor mínimo dos dados, como segue:

$$h = \frac{\text{Máximo} - \text{Mínimo}}{n^{\circ} \text{ elementos}} \quad (20)$$

Os dados podem ser organizados em tabelas contendo a coluna i , as classes, as frequências e as frequências acumuladas (Tabela 2).

Tabela 2 – Frequências e frequências acumuladas de dados agrupados em quartis.

I	Classes	F_i	F_i
1	$\text{Mínimo} + h$	X	$n x$
2	$i_1 + h$	Y	$nx + ny$
3	$i_2 + h$	Z	$nx + ny + nz$
...	$i_{n-1} + h$
25	$\text{Máximo} - h$	W	$nx + ny + nz + nw$
		$\sum f_i$	

A partir das classes de frequência acumulada, os quartis são calculados por:

$$\frac{k \sum f_i}{4} \quad (21)$$

sendo k o número de ordem do quartil.

Assim, tem-se:

$$Q_1 = l^* + \frac{\left[\frac{\sum f_i}{4} - F(\text{ant}) \right] h^*}{f^*} \quad (22)$$

$$Q_3 = l^* + \frac{\left[\frac{3 \sum f_i}{4} - F(\text{ant}) \right] h^*}{f^*} \quad (23)$$

sendo l^* o limite inferior da classe mediana, $F(\text{ant})$ a frequência anterior à classe mediana, f^* a frequência simples da classe mediana e h^* a amplitude do intervalo da classe mediana.

Como informações da distribuição dos valores em quartis se obtêm os parâmetros que apresentam maior dispersão, o grau de discrepância dos valores e, principalmente, podem ser identificados os *outliers*.

2.3 Exatidão média e classificação dos laboratórios

Em laboratórios de análise química quantitativa de rotina, um procedimento adotado para o controle de qualidade das análises efetuadas é o uso de amostras controle cujos valores verdadeiros são estimados com certa exatidão e precisão. Dois sistemas são utilizados para esse controle de qualidade: o primeiro consiste em repetir a análise de uma única amostra controle em intervalos regulares de amostras analisadas e o segundo, em repetir, em intervalos irregulares, a análise de uma de várias amostras controle (Zullo, 1985).

Sistemas de controle de qualidade que utilizam de 10 a 20 repetições para obter a média e o desvio padrão para os resultados de interesse e consideram que os resultados obtidos pelo laboratório são confiáveis quando os resultados obtidos para a amostra controle pertençam ao intervalo de dois desvios padrão, considerando um coeficiente de confiança de aproximadamente 95% (Ohlweiler, 1974).

Segundo Zullo (1985), através da probabilidade de ocorrência de um resultado (P_z) calculada por:

$$P(z) = (2\pi)^{-0,5} \int_{-\infty}^z \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz \quad (24)$$

em que $z = \frac{(x-\mu)}{\sigma}$, os parâmetros populacionais μ e σ podem ser estimados por meio dos parâmetros amostrais, portanto, com a média amostral e o desvio padrão, pode-se definir a variável t de Student:

$$t = \frac{(x-\bar{x})}{s} \quad (25)$$

e aproximada à distribuição normal por:

$$A(t|v) = 2P(z) - 1 \quad (26)$$

Assim, para populações com >30 graus de liberdade, pode-se aproximar os parâmetros amostrais por:

$$P(z) = \left\{1 + \exp\left[\frac{13,2z}{(|z|-9)}\right]\right\}^{-1} \quad (27)$$

Segundo o autor, dessa forma, pode-se fixar um nível estatístico de significância às análises a serem realizadas; analisar não-rotineiramente com, no mínimo 30 repetições, as amostras controle e obter os valores de média e desvio padrão; calcular os parâmetros acima descritos e, caso $A(t|v)$ seja menor que o coeficiente de confiança $(1-\alpha)$ prefixado, o resultado é aceito como pertencente à amostra e recalculam-se os valores de média e desvio

padrão da amostra, incluindo-se este novo resultado. Caso $A(t|v)$ seja maior que o coeficiente de confiança preestabelecido, é considerado *outlier* e é rejeitado, sendo verificado se sua ocorrência é ou não acidental.

Sistema semelhante ao descrito é aplicado atualmente nos laboratórios do Estado de São Paulo pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). O Instituto monitora uma rede de laboratórios de análise de solo como norma de avaliação para o ensaio de proficiência (IAC, 2006). Este programa utiliza o método descrito por Quaggio (1987), modificado por Quaggio et al. (1994), que retira os *outliers* dos conjuntos de dados e estes recebem um asterisco na medida em que se recalcula o coeficiente de variação até que este alcance 20%. Segundo Quaggio et al. (1994), a partir de 1984 houve aumento na exatidão dos laboratórios paulistas credenciados que adotaram este sistema, sendo que em 1986, 23 laboratórios apresentavam exatidão de 77%, que foi elevada para 91% em 50 laboratórios no ano de 1992.

O Controle de Qualidade dos laboratórios da rede ROLAS-RS/SC avalia a exatidão média anual dos resultados de cerca de 48 amostras, das quais se estabelece, a partir de cada amostra, a exatidão em função do afastamento em desvios padrão da determinação de um laboratório em relação à mediana das determinações dos laboratórios participantes do Controle de Qualidade. Entretanto, diversos documentos publicados discorrem acerca da qualidade das análises químicas de laboratórios destacando procedimentos de validação dos métodos, práticas laboratoriais e uso de amostras certificadas para calibração dos aparelhos analíticos, estabelecendo critérios de precisão de acordo com o desvio padrão obtido dos processos de validação (ISO, 1996; ISO/IEC, 1997; ISO 1997; Rodriguez et al., 2003; EURACHEM, 2000; Thompson, 2002; ANVISA, 2005).

De acordo com ANVISA (2005) a precisão de um método é caracterizada pela proximidade entre resultados de ensaios independentes, medidos pelo desvio padrão. A precisão dependente, geralmente, da concentração do analito, sendo que esta dependência deve ser determinada e pode ser associada à repetitividade analítica, pois está relacionada a medições feitas sob condições que podem ser repetidas, isto é, envolvendo o mesmo método, material, operador e laboratório, dentro de curto período de tempo entre as medições. Outra forma de expressar a precisão se dá através da reprodutibilidade, considerado um conceito de precisão por estar relacionada a medições realizadas sob condições que podem ser reproduzidas, ou seja, o mesmo método mas com operadores, laboratórios e equipamentos diferentes, ao longo períodos de tempo entre as medições.

A precisão é um componente da incerteza de medição e para ser determinada é necessário realizar processos de calibração, definido como conjunto de operações

estabelecidos sob condições especificadas em relação aos valores indicados por um instrumento de medição ou valores representados por um material de referência e os valores correspondentes estabelecidos por padrões (VIM, 1993). A maneira usual para realizar a calibração é submeter amostras de concentração conhecida ao processo de análise e monitorar os resultados obtidos (ANVISA, 2005).

De acordo com a ISO/IEC (1999), a incerteza de medição caracteriza a faixa de valores dentro da qual o valor real deve se situar, com um nível de confiança especificado. Cada medida possui uma incerteza a ela associada, resultante de erros originados dos vários estágios de amostragem e análise e do conhecimento imperfeito de fatores que afetam o resultado (ILAC, 2002). Quando os erros forem normalmente distribuídos, a incerteza corresponde aproximadamente a um intervalo de confiança de 95% (ANVISA, 2005).

Dessa forma, o programa de Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC, além de considerar a exatidão média anual como critério que avalia a precisão interlaboratorial, poderia considerar o uso de materiais de referência com valores de suas propriedades certificadas de um valor acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido (ISO, 1992).

2.4 Variabilidade do método de análise de fósforo e potássio e variabilidade interlaboratorial

Entre os dez atributos de uma análise básica, atualmente, o P e o K provavelmente sejam os que representam maior importância agrônômica e econômica acerca das recomendações de adubação. Portanto, obteve-se por estudar inicialmente a variabilidade dos métodos de análise destes elementos, sendo que, caso existam resultados promissores, poderão ser estendidos estudos futuros aos demais atributos de análise.

Diversos erros podem ocorrer ao longo do processo de análise de solo e assim originarem resultados dispersos entre os laboratórios de uma rede. Os erros podem ter origem no processo de amostragem de solos de áreas recentemente fertilizadas, das quais a extração em função da presença de grânulos de fertilizantes, fosfatos naturais e estabilidade das reações pode ser influenciada, caso o processo de homogeneização da amostra não seja adequado. Além disso, mesmo depois do processo de moagem e homogeneização, as amostras podem apresentar diferenças granulométricas e haver segregação de partículas dentro dos

recipientes de armazenamento. O resultado final da porção de solo analisada somente representa a condição do local de coleta, independente do método utilizado, se houver relação entre ambas, portanto, o resultado final dos processos de análise é diretamente dependente do processo de amostragem (EURACHEM, 2000).

O volume de solo analisado, quantificado por um procedimento popularmente conhecido por cachimbagem, pode incorrer em pequenas diferenças de volume da amostra, mas que podem proporcionar resultados distintos pela diferença de massa de solo decorrentes de diferentes densidades de partícula cachimbagem ou não homogeneizadas dentro da célula de armazenagem. Da mesma forma, vidrarias desuniformes (diferentes formatos), especialmente os erlenmeyers usados no processo de extração dos elementos com a solução Mehlich-1, podem condicionar um grau distinto de agitação e, por consequência, de extração dos elementos. Quanto à agitação, tempo de agitação, oscilações por minuto e a amplitude do movimento do aparelho também podem gerar variabilidade dos resultados de uma rede. As soluções também apresentam grande importância, pois reagentes e água destilada usadas no preparo estão sujeitas à contaminações e variação volumétrica no momento do preparo e no momento do uso, por eventuais diferenças de temperatura que alteram o grau de agitação das moléculas e, por conseguinte, seu volume e intensidade das reações.

Os métodos analíticos exigem o uso de pequenas porções de teste e os erros associados à amostragem se tornam importantes. Erros de amostragem não podem ser controlados pela utilização de normas ou materiais de referência (EURACHEM, 2000). A descrição acima integra os fatores que se referem às fontes de erros e à incerteza de um resultado analítico, porém, embora os erros não possam ser suprimidos, quantificá-los é necessário, sobretudo para comparações interlaboratoriais.

A incerteza analítica de uma amostra pode ser estabelecida por procedimentos de certificação, pelos quais um laboratório fornece garantia de que a execução de determinado método está em conformidade com requisitos especificados (ISO, 1996). A certificação de um laboratório requer garantia da qualidade, descrita por medidas que um laboratório deve utilizar para assegurar a qualidade dos procedimentos. Estas incluem ambiente laboratorial adequado, laboratoristas treinados e habilitados, equipamentos conservados e calibrados, procedimentos para controle da qualidade, incerteza de medição, procedimentos de verificação, ensaios de proficiência, requisitos para reagentes, calibradores, padrões de medida e materiais de referência (ANVISA, 2005). Portanto, a garantia de qualidade dos laboratórios transcende a precisão analítica das determinações estimadas pelo afastamento em desvios padrão da mediana, uma vez que, em não sendo seguidos protocolos de execução de

análises químicas, a estimativa acerca do valor verdadeiro das amostras pode ser influenciada por fatores que aumentam a incerteza e, por consequência, a dispersão dos resultados dos laboratórios.

O valor de um componente de incerteza, associado a variações aleatórias em fatores de influência, pode ser estimado pela medida da dispersão dos resultados de um número adequado de determinações sob uma faixa de condições representativas e, segundo a ANVISA (2005), o número de medições não deve ser inferior a dez. Schlindwein & Anghinoni (2002), determinaram o número de repetições necessárias para que uma amostra de solo seja representativa através da equação:

$$n = [(t_{\alpha} \cdot CV)/e]^2 \quad (28)$$

em que: n é o número de subamostras a ser estabelecido, t é o valor tabelado do teste t (pressupõe um determinado grau de liberdade e um grau de significância), α são os graus de liberdade do quadrado médio do resíduo (optido a partir do número de amostras realizadas pelo controle de qualidade e pelo número de laboratórios da ROLAS), CV é o coeficiente de variação obtido a partir de um determinado número de subamostras e e é o erro (aceitável) em torno da média (pré-definido). Portanto, esta equação também pode ser empregada para determinar quantas repetições devem ser realizadas a partir de uma amostra.

Os laboratórios da ROLAS-RS/SC, adotam a metodologia descrita em Tedesco et al., (1995) para análise de P e K, que consiste na extração dos elementos através de uma solução de ácido clorídrico e sulfúrico, 0,05 e 0,0125 mol L⁻¹, respectivamente, denominado método Mehlich-1 (CQFS RS/SC, 2004). Após a extração, o fósforo é determinado por espectrometria de absorção molecular (colorimetria) e o potássio é determinado por espectrometria de emissão atômica (fotômetro de chama).

A determinação colorimétrica do P extraído é feita com a adição de molibdato de amônio, que reage com o fosfato na solução formando um complexo fosfomolibdico. A solução de 1,2,4 amino-naftolsulfônico é utilizada como solução redutora, conferindo coloração azul ao extrato, e a cor da solução aumenta com a concentração de P extraído (Tedesco et al., 1995). A determinação de P por colorimetria pode ser influenciada pela seletividade do método, uma vez que trata-se de uma mistura complexa que pode sofrer interferência dos outros componentes na mistura. Além disso, o limite de quantificação, que é a menor concentração de analito que pode ser determinada com um nível de incerteza aceitável pode contribuir com a variabilidade do método, em especial, em análises de solos com teores altos de argila oriundos de solos muito intemperizados. De acordo Bortolon et al. (2007), o limite de detecção de P por colorimetria do método descrito por Tedesco et al.

(1995) é de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ e, segundo a ANVISA (2005), várias convenções assumem o limite para a variabilidade de amostras próximas ao limite de detecção como sendo aceitável de 5 a 10 desvios padrão da medição do branco.

Estudos realizados por Bortolon et al. (2007), no Estado do Rio Grande do Sul, não indicaram diferenças entre os teores de P extraído pela solução de Mehlich-1 em alguns solos ao utilizar a colorimetria em comparação a determinações realizadas com o equipamento Inductive Coupled Plasma (ICP). Os coeficientes de variação entre repetições de determinações de P extraído pela solução de Mehlich-1 foram de 26 e 16 % para colorimetria e ICP, respectivamente. Segundo os autores, o menor coeficiente de variação da técnica do ICP pode ser atribuído à maior sensibilidade e à menor variabilidade na sua execução. A maior variabilidade observada na determinação do teor de P por colorimetria pode ser devido às diferenças no preparo de soluções, temperatura ambiente, pH e tempo decorrido entre a adição do redutor (ácido 1,2,4 amino-naftol sulfônico) e a determinação analítica (Bortolon & Gianello, 2010). Todavia, independente do método analítico adotado, são descritas fontes de erros às quais associam-se níveis de variabilidade. Portanto, é fundamental que sejam conhecidos os fatores que causam a variabilidade analítica e que sejam quantificados para serem considerados admissíveis dentro do programa de Controle de Qualidade, de modo a não penalizar indevidamente os laboratórios em suas determinações.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo do controle de qualidade da ROLAS-RS/SC envolveu uma etapa de investigação sobre os parâmetros utilizados pelo sistema atual (Estudo 1) e outra etapa quantificou experimentalmente a variabilidade dos métodos de análise de P e K (Estudo 2).

3.1 Estudo 1 - Procedimentos estatísticos para o controle de qualidade das análises químicas de solos

O sistema de controle de qualidade da ROLAS-RS/SC foi avaliado a partir do banco de dados das análises básicas dos anos de 2000 a 2009, sendo o ano de 2009 utilizado como referência e base para os cálculos de novos procedimentos. O banco de dados de 2009 foi composto pelos resultados das análises das 48 amostras analisadas pelos 25 laboratórios que integravam a rede em 2009, totalizando 1.200 análises, caracterizadas quanto ao pH em água, índice SMP, teores de argila, matéria orgânica, P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺, que totalizariam 10.800 determinações. Em função de alguns laboratórios não terem analisado todas as amostras, o número total de determinações foi de 10.710. Os valores máximos e mínimos das determinações (faixa de trabalho) adotados pelos laboratórios da ROLAS-RS/SC estão descritos na Tabela 3, que são utilizados para uniformizar os resultados dos laboratórios nos casos em que seriam necessárias diluições devido a concentrações mais elevadas, uma vez que este procedimento não é realizado por todos os laboratórios. Caso o valor do atributo seja inferior ou superior à faixa de trabalho, o valor informado ao Controle de Qualidade corresponde ao limite da faixa.

Tabela 3 – Faixas de trabalho dos atributos analisados pelos laboratórios da ROLAS-RS/SC em 2009.

Atributo de análise	Unidade	Limite inferior	Limite superior
pH e SMP	adimensional	4	8,5
Matéria orgânica	g dm ⁻³	10	70
Argila	g dm ⁻³	100	700
P	mg dm ⁻³	3	50
K	mg dm ⁻³	10	150
Al	mmol _c dm ⁻³	0	70
Ca	mmol _c dm ⁻³	2	150
Mg	mmol _c dm ⁻³	2	100

Utilizando os resultados das determinações do ano de 2009, foram aplicados cinco procedimentos de avaliação:

a) Procedimento (P₁): compreendeu a execução dos critérios atuais da ROLAS-RS/SC, sendo este o tratamento referência para a classificação dos laboratórios. O procedimento adota a mediana como o valor central (equivalente ao valor verdadeiro) da amostra e utiliza o símbolo asterisco para identificar a distância em desvios padrão do resultado de um laboratório em relação a mediana formada pelos resultados dos 25 laboratórios. De acordo com o afastamento são atribuídos zero, um, dois e três asteriscos aos valores que se enquadram, respectivamente, dentro dos limites $\leq \pm 1,0\sigma_{Me}$; $> \pm 1,0 \leq \pm 1,5\sigma_{Me}$; $> \pm 1,5 \leq \pm 2,0\sigma_{Me}$; e $> \pm 2,0\sigma_{Me}$. O método também estabelece algumas exceções para a aplicação dos asteriscos, descritas na Tabela 1, como forma de não penalizar excessivamente os laboratórios em situações que o desvio padrão é muito baixo. A partir do somatório de asteriscos recebidos pelos atributos analisados em cada amostra de solo, compõe-se a exatidão percentual, por amostra, pela equação elaborada pela ROLAS-RS/SC:

$$Exatidão\ percentual\ (\%) = 100 - \left[\sum asteriscos \left(\frac{100}{3 \times n^{\circ} atributos} \right) \right] \quad (29)$$

sendo que o *n° de atributos* corresponde a 10.

Com a exatidão percentual das determinações de cada amostra obtém-se a exatidão anual do laboratório de acordo com a expressão:

$$Exatidão\ média\ anual\ (\%) = \frac{\sum Exatidões\ percentuais}{n} \quad (30)$$

O denominador da expressão acima é originado do número de amostras de solo analisadas pelo laboratório durante o ano. Os laboratórios recebem os conceitos em função desta exatidão média, sendo que a exatidão $\geq 90\%$ confere conceito A, enquanto os

laboratórios com $\geq 85\%$ exatidão $< 90\%$; $\geq 80\%$ exatidão $< 85\%$ e exatidão $< 80\%$ recebem conceitos B, C e D, respectivamente (Wiethölter & Dahmer, 2009).

b) Procedimento (P_2): envolveu a aplicação dos critérios da ROLAS-RS/SC (mesmos critérios do P_1), incluindo o teste de normalidade antes da aplicação dos critérios e, no caso de constatada a não normalidade, aplicação do teste dos quartis para identificar a presença de *outliers* sendo estes eliminados do conjunto de dados. Ao serem eliminados, os laboratórios (com *outliers*) automaticamente receberam três asteriscos e para o restante dos dados da análise foi recalculada a mediana, o σ_{Me} e posteriormente submetidos novamente aos critérios descritos no P_1 . Para verificar a distribuição normal foi aplicado o teste de Lilliefors (Campos, 1983) com 5% de significância utilizando o programa Bioestat 5.0 e o teste dos quartis, utilizando o Microsoft Office Excel 2007, para identificar os *outliers* e eliminá-los. O critério de eliminação de *outliers* foi estabelecido segundo descrito por Andrade & Ogliari (2007), que classificam como *outliers* aqueles valores 1,5 vezes inferiores ou superiores à distância interquartílica ($DI = Q_3 - Q_1$). Valores além destes limites, dentro de uma distribuição normal, constituem 0,7% dos resultados. Neste procedimento, as análises sem distribuição normal e sem possibilidade de ajuste pela eliminação de *outliers* permaneceram no banco de dados para compor a exatidão média.

c) Procedimento (P_3): seguiu a mesma metodologia descrita em P_2 , porém as análises sem distribuição normal de qualquer atributo foram descartadas do banco de dados, o que significou a retirada de todas as análises de pH e índice SMP. Assim, as análises descartadas não compuseram a exatidão média anual.

d) Procedimento (P_4): complementar ao P_3 . Após ajustados à distribuição normal e eliminadas as amostras sem distribuição normal, os dados foram processados de acordo com os critérios de exatidão da ROLAS (P_1), mas utilizando a média e o desvio padrão da média em substituição à mediana e ao desvio padrão da mediana.

e) Procedimento (P_5): estabeleceu um novo critério para conceituar os laboratórios. Os critérios para o recebimento de asteriscos foram mantidos de acordo com P_1 , porém, a exatidão média anual foi calculada para cada atributo analisado. A partir da exatidão por atributo analisado, foi estabelecido um critério numérico que transforma em pontos os conceitos obtidos por cada atributo, de modo que para obter conceito A, o laboratório não pode possuir nenhum atributo com conceito inferior à A. Para tanto, os conceitos A e B receberam valores arbitrários iguais a 1 e 2, respectivamente. Para estabelecer os valores de C e D, foi utilizado o somatório da classe de exatidão anterior, como segue:

$$\text{Valor do conceito C} = (\text{n}^\circ \text{ de atributos} \times \text{valor de B}) + 1 = 21$$

Valor do conceito $D = (n^\circ \text{ de atributos} \times \text{valor de C}) + 1 = 211$

Assim, foram obtidos os valores 1, 2, 21 e 211 para os conceitos B, C e D, respectivamente. O somatório de pontos dos atributos para obter os conceitos A, B, C e D foi 10, 20, 210 e >210 , respectivamente. Dessa forma, para se obter conceito A, o somatório dos dez atributos não podem exceder a 10 pontos. Caso o laboratório contenha nove conceitos A e apenas um conceito B, o somatório passa a ser 11, impedindo a obtenção de selo A e assim sucessivamente. No ano de 2009 foram analisados somente 9 atributos e, portanto, foi adicionado 1 ponto, para cada laboratório, para ajustar a pontuação aos limites.

Por fim, os procedimentos P_1 , P_2 , P_3 , P_4 e P_5 foram comparados entre si em função da classificação dos laboratórios em conceitos A, B, C e D, sendo que o P_5 avaliou a sensibilidade do sistema pela comparação entre a média de todas as análises que compõem a exatidão anual com o sistema de pontos.

3.2 Estudo 2 – Variabilidade analítica do método Mehlich-1 de extração de fósforo e potássio do solo

Para verificar a variabilidade dos métodos de análise de P e K empregados pela ROLAS-RS/SC, foram utilizados cinco solos, um da região central (planossolo) e três do planalto (latossolos) do Rio Grande do Sul e outro do oeste catarinense (neossolo). Em cada local, foram coletadas duas amostras de solo, uma em área de lavoura e outra em área não cultivadas, a fim de contemplar as classes texturais estabelecidas pela CQFS (2004) e gradientes de concentração de P e K, pois são fatores que influenciam a capacidade de extração dos métodos, principalmente das análises de P.

As amostras foram secadas ao ar, moídas em moinho de martelos, peneiradas em malha 2 mm e submetidas à análise granulométrica pelo método da pipeta (EMBRAPA, 1997). O P e o K foram extraídos com a solução Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) conforme descrito por Tedesco et al. (1995), sendo utilizados 3 cm^3 de solo, 30 mL de solução extratora Mehlich-1, agitadas por 5 minutos em agitador horizontal (120 oscilações por minuto) e decantadas por 16 h. O K do extrato foi determinado em fotômetro de chama e o P foi determinado pelo método de colorimetria com leitura da transmitância em comprimento de onda de 660 nm (Tedesco et al., 1995). As leituras de P em transmitância foram transformadas em absorbância por,

$$\text{Transmitância} = \log \frac{1}{\text{absorbância}} \quad (31)$$

(Harris, 2004) para compor a curva de calibração. A partir da equação matemática que descreve a curva, foi obtida a concentração do elemento no analito e calculada a concentração na amostra de solo multiplicando o resultado do analito pelas diluições solução/solo (30/3) e analito/sobrenadante (6/3).

O número de repetições para as oito amostras de solo foi estabelecido a partir da fórmula

$$n = [(t_{\alpha} \cdot CV)/e]^2 \quad (32)$$

de Schlindwein & Anghinoni (2002), utilizando $t_{(0,05;23)}$ e CV (20%) obtidos do coeficiente de variação de 48 análises de P realizadas pelos laboratórios da ROLAS-RS/SC que participaram do Controle de Qualidade de 2009 e o erro aceitável e de 10% de acordo com o estabelecido pela CQFS (2004). No teste t foi usado 95% de intervalo de confiança e 23 graus de liberdade ($k-m$), obtidos de 48 amostras de solo analisadas (k) e 25 laboratórios (m).

A equação 32 resultou em $n = 14$ repetições por amostra de solo.

As 14 repetições foram realizadas na mesma data no Laboratório de Análise de Solos da UFSM, Santa Maria - RS, para evitar que variações nos aparelhos de determinação, curvas de leitura e alterações na temperatura comprometessem a precisão da análise. Além disso, todas as soluções envolvidas foram preparadas em quantidades suficientes para atender a todas as análises previstas.

Os resultados analíticos foram submetidos aos cálculos do desvio padrão e coeficiente de variação (CV). A partir dos resultados, foram selecionadas as amostras com maiores CV e submetidas a novas determinações pelo método descrito por Murphy & Riley (1962) e Tedesco et al. (1995), com as leituras realizadas em transmitância e absorbância com comprimento de onda de 882 nm e 660 nm para os respectivos métodos. Esse procedimento foi realizado com o intuito de verificar se o modo de leitura, em absorbância ou transmitância, exerce influência sobre a variabilidade das amostras, bem como se o método descrito por Murphy & Riley (1962), considerado mais sensível, apresentaria menor variabilidade em relação ao método descrito por Tedesco et al. (1995).

O CV das análises foi comparado entre as amostras e o CV médio das análises foi comparado ao CV do controle de qualidade de 2009. A partir do desvio padrão dos resultados experimentais foram sugeridos novos critérios de cancelamento de asteriscos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo 1 - Procedimentos estatísticos para o controle de qualidade das análises químicas do solo

4.1.1 O teste de normalidade nos atributos de análise de solo

Os percentuais de análises com distribuição normal, análises ajustáveis à distribuição normal pela eliminação de *outliers* e amostras com baixa dispersão (sem distribuição normal), de cada atributo de análise dos anos de 2000 à 2009, estão apresentados na Tabela 4. De acordo com estes resultados, foi observado que a frequência de distribuição dos dados foi semelhante ao longo dos anos e, pressupõe-se que os laboratórios evoluíram em termos de qualidade durante este período, portanto, foi utilizado somente o ano de 2009 como base de estudos, também com vistas a simplificar a quantidade de dados apresentados que portariam informações semelhantes.

Através do teste de Lilliefors, foi verificado que 59% das análises das amostras de solo do ano de 2009 apresentavam distribuição normal (Tabela 5). Nesta média percentual não estão incluídas as análises dos atributos de pH e índice SMP, pois a quase totalidade das análises destes atributos não seguem distribuição normal. Esse comportamento justifica-se em função da transformação matemática do valor da atividade de hidrogênio em um índice de base logarítmica, provocando aproximação dos dados ao valor mediano e, portanto, não apresentando distribuição normal. A partir da avaliação de que apenas 59% apresentaram distribuição normal (Tabela 5), poderia-se inferir que os pressupostos estatísticos que sustentam o uso da mediana como valor verdadeiro e o desvio padrão como parâmetro de exatidão, não foram atendidos em 41% das análises do ano de 2009. Atribui-se, entre os fatores associados a não distribuição normal, a presença de *outliers*.

Estes foram identificados através do teste dos quartis e ao serem eliminados das análises de 2009, proporcionaram aumento percentual de análises com distribuição normal, de 59 para 75% (Tabela 5). Os *outliers* em uma população de dados, podem não alterar a mediana, porém, aumentam o desvio padrão, o que torna mais branda a classificação dos

laboratórios a partir da exatidão. Nesse caso, em que 16% das análises foram corrigidas por eliminá-los, foi observado que o sistema tornou-se mais rigoroso devido ao menor número de laboratórios terem obtido conceito A, conforme será melhor discutido no item 4.1.2.

Tabela 4 – Porcentagem de análises com distribuição normal por atributo, análises com presença de *outliers* que se ajustam à distribuição normal ao eliminá-los e análises sem distribuição normal decorrente da baixa dispersão.

	Anos										Média
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	
Matéria orgânica											
N ¹	50	56	38	44	48	46	61	53	58	48	50
A ²	6	4	12	12	19	17	6	10	15	17	12
C ³	44	40	50	44	33	37	33	37	27	35	38
Argila											
N	61	44	44	40	50	57	56	69	69	73	56
A	12	15	10	27	19	12	25	10	19	17	17
C	27	41	46	33	31	31	19	21	12	10	27
Alumínio											
N	15	35	17	21	29	31	46	36	44	52	32
A	4	12	8	4	6	0	6	6	2	2	5
C	81	53	75	75	65	69	48	58	54	46	63
Cálcio											
N	29	32	54	54	65	60	54	50	73	75	55
A	21	33	12	33	17	25	21	25	21	17	22
C	50	35	34	13	18	15	25	25	6	8	23
Magnésio											
N	10	15	29	32	40	37	48	50	48	50	33
A	15	27	15	14	23	40	35	27	23	31	24
C	75	58	56	54	37	23	17	23	29	19	34
Fósforo											
N	50	52	56	54	50	52	52	65	60	60	55
A	4	2	2	6	4	17	6	2	0	8	5
C	46	46	42	40	46	31	42	33	40	32	40
Potássio											
N	58	48	57	67	33	68	46	50	54	56	53
A	21	17	12	15	19	15	8	19	4	17	15
C	21	35	31	18	48	17	46	31	42	27	32

¹Normais: amostras que apresentaram distribuição normal. ²Ajustadas: amostras com *outliers* que eliminando-os se ajustaram à distribuição normal. ³Concentradas: amostras que não se ajustaram à distribuição normal devido à baixa amplitude.

Tabela 5 – Percentual de análises de solo que seguem a distribuição normal (DN) nos resultados do Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC em 2009.

	Análises que seguem DN		Análises que seguem DN ao excluir <i>outliers</i>	
	Sim	Não	Sim	Não
			%	
pH	0,5	99,5	---	---
SMP	19	81	---	---
MO ¹	48	52	65	35
Argila	73	27	90	10
Al	52	48	54	46
Ca	75	25	92	8
Mg	50	50	81	19
P	60	40	68	32
K	56	44	73	27
Média ²	59	41	75	25

¹Matéria orgânica. ²Desconsiderando pH e índice SMP.

Diferente dos motivos que explicam a razão pela qual as análises de pH e índice SMP não apresentam distribuição normal, no caso de P e K, ambas apresentaram 12 entre 48 amostras de solo utilizadas pelo Controle de Qualidade de 2009, resultados que excederam as respectivas faixas de trabalho (Tabela 3). Isso significa que 25% das amostras analisadas pelos laboratórios em 2009 foram inertes para o Controle de Qualidade, pois amostras com concentrações dos elementos acima ou abaixo da faixa de trabalho não exigem sensibilidade analítica, portanto, não discriminam os laboratórios quanto à precisão/exatidão. Efeito também foi encontrado nos resultados das análises de Al, em que 12 entre 48 amostras possuíam $0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ da espécie química Al^{3+} . Este resultado indicou que, 25% das análises de Al das amostras também foram inertes para discriminar a exatidão destes atributos. Porém, 54% das amostras Concentradas (14 entre 26 amostras), sem distribuição normal, apresentaram resultados $<1,5DI$, o que indica baixa variabilidade interlaboratorial.

Assim, além da particularidade dos resultados de pH e índice SMP, foram diagnosticados outros padrões de dispersão dos valores nas populações de dados analíticos que podem ser agrupados em quatro modalidades:

- i. Análises que não apresentaram distribuição normal, advindos da proximidade ao valor mediano ($<1,5DI$): pH, índice SMP;

- ii. Análises sem distribuição normal em função de amostras de solo com concentração dos elementos (atributos) fora das faixas de trabalho (Tabela 4) ou inexistência da espécie química do elemento em questão: P, K e Al.
- iii. Análises com distribuição normal decorrida da dispersão dos resultados dos laboratórios: Ca, Mg, argila e matéria orgânica.
- iv. Análises sem distribuição normal devido à presença de *outliers*: ocorrência em algumas análises dos atributos descritos nos Grupos ii e iii.

As amostras do Grupo i de dispersão, baixa variabilidade interlaboratorial, podem indicar que os laboratórios estão produzindo resultados exatos naquelas determinações e, portanto, a variabilidade interlaboratorial encontrada pode estar limitada à variabilidade intrínseca do método de análise (variabilidade intralaboratorial). De alguma forma, o sistema atual considera a variabilidade intralaboratorial, ou que deriva intrinsecamente do método, ao estabelecer regras de cancelamento de aplicação dos asteriscos (Tabela 1) para não penalizar os laboratórios excessivamente nestes casos. Entretanto, o cancelamento dos asteriscos em amostras desta natureza deve estar amparado experimentalmente, uma vez que a qualidade de um resultado analítico é verificada através da incerteza a ele associada (Chui et al., 2004). Dessa forma, os critérios de cancelamento ainda carecem de estudos experimentais que validem cada método analítico utilizado associado a um protocolo de análise a ser seguido pelos laboratórios.

As amostras do Grupo ii, que não seguem distribuição normal em função da concentração dos elementos químicos ser superior ou inferior às faixas de trabalho, as tornam inadequadas ao sistema por não exigirem sensibilidade analítica dos laboratórios, além do mais, quando existem amostras do Grupo ii, as determinações são consideradas precisas e aumentam a exatidão dos laboratórios inapropriadamente.

Os padrões de distribuição dos dados podem influenciar os resultados do sistema e refletirem sobre os laudos das análises de maneiras distintas. As amostras do Grupo iii apresentam distribuição normal, portanto, atendem aos pressupostos estatísticos do sistema mas são desfavoráveis aos usuários, pois indicam que podem haver laboratórios credenciados produzindo resultados dispersos ou afastados da mediana, que estima o valor verdadeiro da amostra. Entre os atributos que apresentaram maior número de amostras com distribuição normal (Grupo iii), também houve uma parcela sujeitada aos critérios de cancelamento de asteriscos, na ordem de 8, 10, 19 e 35% das amostras dos atributos Ca, argila, Mg e matéria orgânica, respectivamente, por apresentarem análises que se enquadram no Grupo i de dispersão ($<1,5DI$). As análises com dados concentrados são favoráveis aos usuários (mais

precisas) mas podem comprometer a exatidão caso os critérios de cancelamento não estejam adequados. Por sua vez, as amostras sem distribuição normal decorrentes da presença de *outliers* (Grupo iv) podem ser consideradas as mais delicadas, tanto ao sistema quanto ao usuários. Embora a mediana não seja alterada pela presença dos *outliers*, não excluí-los da população de dados para recalculer os parâmetros de dispersão implica em considerar exatos um maior número de laboratórios, o que prejudica o Controle de Qualidade e o usuário do sistema.

4.1.2 A classificação dos laboratórios

Dentre os 25 laboratórios integrantes da rede no ano de 2009, foram conceituados com A, B, C e D, 14, 9, 1 e 1 laboratórios, respectivamente (Tabelas 6 e 7), através do método adotado atualmente (P_1). Com esta distribuição, o sistema concederia selos de qualidade a 23 laboratórios (14A+9B).

Tabela 6 – Classificação dos laboratórios baseados nos resultados do Controle de Qualidade de 2009 da ROLAS-RS/SC.

	Código dos laboratórios																								
	9	17	18	25	29	37	41	49	54	61	72	73	77	83	84	86	88	96	98	116	132	135	141	147	153
E ¹	85	86	94	91	92	95	92	89	94	89	90	86	87	80	92	95	94	92	90	89	72	95	97	89	86
C ²	B	B	A	A	A	A	A	B	A	B	A	B	B	C	A	A	A	A	A	B	D	A	A	B	B

¹Exatidão média anual (%).²Conceito.

A classificação decorrente do P_1 pode ser contestada pela não verificação da distribuição normal da população de dados das amostras de solo, pressuposto básico para a utilização de medidas de tendência central. Portanto, o procedimento P_2 avaliou a classificação dos laboratórios em decorrência da adequação dos dados a partir do teste de normalidade de Lilliefors e exclusão de *outliers*, quando presentes.

Tabela 7 – Classificação conceitual dos laboratórios segundo modificações no sistema atual da ROLAS-RS/SC baseados nos resultados do Controle de Qualidade em 2009.

Procedimentos ⁽¹⁾	Conceito dos laboratórios			
	A	B	C	D
P ₁	14	9	1	1
P ₂	12	11	0	2
P ₃	8	4	9	4
P ₄	7	10	6	2
P ₅	1	4	5	15

⁽¹⁾Procedimentos: P₁: atual sistema empregado pela ROLAS. P₂: P₁ com dados ajustados à distribuição normal através da eliminação de *outliers*. P₃: P₂ utilizando somente as análises com distribuição normal. P₄: P₃ com substituição da mediana por média e desvio padrão da mediana por desvio padrão da média. P₅ cálculo da exatidão por atributo e conversão em pontos para a atribuição do conceito.

De acordo com o teste de Lilliefors, o número de análises com distribuição normal aumentou de 59 para 75% (Tabela 4) ao eliminar os *outliers* pelo teste dos quartis. Para assumir a mediana como o valor verdadeiro da amostra em análises com distribuição normal, a exclusão dos *ouliers* faz-se necessária e isto acarreta consequências sobre a magnitude do desvio padrão da mediana, o que torna os critérios de exatidão mais rigorosos. Este efeito pode ser verificado através do somatório de asteriscos recebidos pelos laboratórios (Tabela 8) e através do número de conceitos A. A exatidão média anual obtida em cada procedimento (Tabela 7) indica que houve redistribuição dos conceitos ao ajustar os dados à distribuição normal. Utilizando o P₁, foram concedidos selos de qualidade para 23 (14A+9B) dos 25 laboratórios enquanto, através do P₂, diminuíram os laboratórios com conceito A (12A+11B), embora o número de laboratórios com selo de qualidade permaneceu idêntico ao P₁.

Entretanto, nestes procedimentos os *outliers* foram penalizados com igual rigor (três asteriscos) às demais determinações que permaneceram na amostra e assumiram afastamento superior a dois desvios padrão da mediana depois de recalculadas os parâmetros, o que explica as diferenças discretas entre P₁ e P₂. Possivelmente, a adoção de critérios que penalizam com maior rigor os *outliers*, a exemplo do sistema descrito por Quaggio et al. (1994) em que o coeficiente de variação é recalculado com a retirada dos *outliers* até que este alcance 20% e os *outliers* recebem um asterisco a cada rodada de cálculo, poderia ser implementada de forma similar no caso do procedimento P₂ ser aplicado à ROLAS-RS/SC, atribuindo quatro asteriscos aos *outliers*.

A classificação dos laboratórios pelo procedimento P₃ foi ainda mais rigorosa que o P₂. Neste, somente 12 (8A+4B) laboratórios receberiam selo de qualidade e este efeito pode

ser associado ao descarte de 25% das análises que não apresentavam distribuição normal e todas as análises de pH e índice SMP. A retirada das amostras sem distribuição normal, sem considerar o padrão de dispersão dos dados, não pode ser considerado um procedimento adequado, pois assim como o pH e índice SMP, existem análises entre os demais atributos com menor dispersão (Grupo i) que, conforme descrito anteriormente, indicam baixa variabilidade interlaboratorial. Portanto, excluir as análises do Grupo i reduz injustamente a exatidão média anual dos laboratórios. Porém, o P₃ poderia ser ajustado através da eliminação somente das análises com padrão de dispersão do Grupo iii.

Tabela 8 – Número de asteriscos recebidos por análise em função do desvio padrão da mediana (σ_{Me}) nos resultados do Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC em 2009 (Procedimento 1) e ajustados à distribuição normal (Procedimento 2).

	Procedimento 1					Procedimento 2				
	Sem*	*	**	***	Total ¹	Sem*	*	**	***	Total ¹
pH ²	1009	88	42	61	355	1009	88	42	61	355
SMP ²	921	135	82	62	485	921	135	82	62	485
MO ³	924	146	57	73	479	901	156	60	83	525
Argila	955	120	67	58	428	917	146	72	65	485
Al	853	100	52	195	789	852	99	52	197	794
Ca	900	160	79	61	501	860	179	89	72	573
Mg	933	131	64	72	475	894	132	79	95	575
P	977	109	55	59	396	958	113	61	68	439
K	949	139	55	57	420	926	144	63	67	471
Subtotal	8421	1128	553	698	4328	8238	1192	600	770	4702

¹ $\Sigma[(1 \times n^{\circ} *) + (2 \times n^{\circ} **) + (3 \times n^{\circ} ***)]$. ²Atributos não ajustados à distribuição normal. ³Matéria orgânica.

O procedimento P₄ avaliou a classificação dos laboratórios a partir dos pressupostos estatísticos de que, quando os dados seguem distribuição normal, as medidas de tendência central como moda, média e mediana são coincidentes. Dessa forma, ao ajustar os dados à distribuição normal, se supõe que o rigor do sistema ao usar a mediana ou a média seja idêntico. Com a substituição da mediana pela média (P₄), foi observado que o sistema foi mais rigoroso em relação aos procedimentos P₁, P₂ e P₃. Isso pode ser explicado pela existência de um grau de assimetria que o teste de normalidade de Liliefors admite (Campos, 1983). Nesses casos, a média é influenciada pela frequência de valores e pode deslocar o valor central e a magnitude do desvio padrão, enquanto que a mediana se mantém, na maioria

das vezes, estática em relação aos ajustes realizados no banco de dados. Assim, os valores próximos aos limites de afastamento podem ser penalizados indevidamente quando usada a mediana (P_1 , P_2 e P_3). Portanto, utilizar a média parece ser mais adequado que a mediana quando amostras apresentam distribuição normal, pois atende com maior fidelidade aos pressupostos estatísticos.

De acordo com o procedimento aplicado, houve alteração do número total de conceitos recebidos por classe de exatidão (Tabela 9). Alguns laboratórios com conceito A ou B obtido pelo P_1 , obtiveram conceito D quando submetidos ao P_2 . O rigor aumentou para os laboratórios que, por exemplo, não possuíam análises de K com resultados inferiores a 150 mg dm^{-3} naquelas amostras que ultrapassavam a faixa de trabalho (10 a 150 mg dm^{-3}). Nestes mesmos laboratórios também foi observado que em diversas amostras com distribuição normal e dentro da faixa de trabalho o valor encontrado pelo laboratório foi superior aos demais laboratórios, o que pode indicar que a análise desses estivesse superestimada. Nesses casos, os laboratórios foram beneficiados das amostras com concentração do elemento superior à faixa de trabalho, uma vez que estas não detectam as superestimativas e diluem este efeito ao longo do ano. Desse modo, alguns laboratórios com conceito A passaram ao conceito D quando descartadas as amostras sem distribuição normal.

Por outro lado, houve situações em que o rigor diminuiu. O conceito D obtido por alguns laboratórios a partir de amostras sem ajuste à distribuição normal (P_1) passou para A ou B (Tabela 9) quando utilizadas apenas amostras com distribuição normal (P_3 e P_4). Neste caso foi observado que estes laboratórios frequentemente continham resultados inferiores à 150 mg K dm^{-3} naquelas amostras com teor superior à faixa de trabalho. Portanto, quando a mediana correspondia a 150 mg dm^{-3} , o laboratório recebia asteriscos nestas amostras. Ao eliminá-las, esse fenômeno não foi mais observado. Contudo, isso não significa que o laboratório estivesse subestimando o resultado correto e nem assegura a acurácia naquelas avaliações, pois os valores inferiores a 150 mg dm^{-3} podem representar resultados inferiores ao primeiro quartil de uma distribuição normal.

Este comportamento indica que os laboratórios podem estar ajustando seus métodos de acordo com a mediana dos resultados das amostras anteriores do programa de controle de qualidade. Ao aplicar os procedimentos P_2 , P_3 e P_4 , foi observado que os conceitos obtidos pelos laboratórios não foram coerentes ao rigor imposto pelo ajuste estatístico de cada procedimento. Dessa forma, pode-se inferir que o uso de uma medida de tendência central não é adequado para avaliar a precisão dos laboratórios, tampouco que este valor pode ser

empregado como uma referência para a calibração interna dos laboratórios para os métodos de análise.

Em função destes resultados, o controle de qualidade poderia ser aprimorado com a adoção de um método que empregue critérios de referência central através de amostras certificadas e de valor conhecido em substituição a medidas de tendência central, uma vez que a qualidade de um resultado analítico é verificada através da incerteza a ele associada (Chui et al., 2004). Os materiais de referência são amostras que possuem um ou mais valores de propriedades suficientemente homogêneos e bem estabelecidos, de maneira a poderem ser empregados na calibração de um instrumento de medição, na validação de um método analítico, ou na atribuição de valores a um dado material (INMETRO, 2007).

Assim, poderia ser considerado dentro dos critérios de exatidão a variabilidade inerente ao método de análise associado a um desvio padrão conhecido, sendo os asteriscos atribuídos em função do afastamento deste desvio, de acordo com o método aplicado atualmente. Dessa forma, evitaria-se que a variabilidade interlaboratorial (objetivo do controle de qualidade) seja superior a variabilidade do método no laboratório (variabilidade intralaboratorial) e que os atributos das análises básicas que não apresentam distribuição normal, como pH e SMP, em função da concentração dos dados, estabeleçam penalizações em resultados de laboratórios com pequenos desvios em relação à mediana, sendo que isto pode não apresentar implicações agronômicas importantes e causar descréditos desnecessários dos usuários da rede.

Além disso, foi constatado através do procedimento P₅, que o conceito obtido através da exatidão média dos nove atributos de análise realizadas ao longo do ano oculta aquelas com exatidão insuficiente. Ao avaliar os conceitos individuais de cada atributo (Tabela 9) atribuindo valores numéricos com pesos distintos para cada conceito, somente cinco dos 23 laboratórios com selo de qualidade (exatidão média > 85%) em 2009 não possuíam nenhuma análise com conceito inferior a B e três laboratórios com conceito A apresentaram pelo menos uma análise com conceito D. Como exemplo, o laboratório 37, que obteve conceito A (94% de exatidão média anual) pelo P₁, apresentou os atributos de análise P e K com conceitos C e D, respectivamente, quando avaliados pelo P₅ (Tabela 9). Este laboratório deteve a terceira melhor exatidão da ROLAS-RS/SC de acordo com P₁ em 2009, porém, em função de apresentar dois atributos de análise com exatidão insuficiente, a exatidão decaiu para a 12ª colocação. Também foi verificado que dentre os laboratórios que receberam conceito B em 2009 há pelo menos um atributo de análise com conceito D, além de outras combinações de conceitos C e/ou D.

Portanto, além de adotar amostras padrão em substituição a mediana, o sistema de controle de qualidade da ROLAS-RS/SC pode ser aperfeiçoado pelo estabelecimento da exatidão mínima de 85% para cada atributo de análise. Deste modo, seria reduzida a possibilidade de causar prejuízos por imprecisão dos resultados das análises emitidas nos laudos para a recomendação da calagem e adubação, objetivo final da análise de solo.

Tabela 9. Exatidão média anual e conceitos dos laboratórios de análise de solo da ROLAS-RS/SC avaliados em 2009. Classificação de acordo com os procedimentos e por atributo de análise.

Laboratório	Procedimentos					Conceitos por atributo (P ₅)											Pontos ²	Colocação ³
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	pH	SMP	Argila	MO ¹	Al	Ca	Mg	P	K				
9	B	D	D	D	D	B	B	A	C	A	C	D	D	C	492	20°		
17	B	A	A	A	D	A	D	B	B	B	D	B	A	D	662	22°		
18	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B	A	11	3°		
25	A	B	D	C	C	A	C	A	A	C	C	A	A	A	70	9°		
29	A	B	B	B	C	A	A	A	A	A	B	A	A	C	31	7°		
37	A	B	C	B	D	A	A	A	A	A	A	A	C	D	240	12°		
41	A	A	A	A	D	A	A	A	B	D	C	A	C	A	261	14°		
49	B	A	B	B	D	A	A	A	D	A	D	D	A	A	640	21°		
54	A	A	C	B	C	A	C	A	A	A	A	A	B	A	31	6°		
61	B	D	C	D	D	A	A	B	B	A	D	D	B	A	433	18°		
72	A	B	C	B	D	A	B	A	A	B	B	D	A	A	223	11°		
73	B	A	B	B	D	A	A	C	D	A	D	A	D	A	660	23°		
77	B	A	A	A	D	A	D	B	A	A	C	B	A	D	452	19°		
83	C	B	C	C	D	D	D	D	A	A	B	C	A	D	871	24°		
84	A	B	C	C	D	A	B	A	D	A	A	A	C	A	241	13°		
86	A	B	C	B	B	A	A	B	A	B	A	A	A	A	12	4°		
88	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	11	2°		
96	A	B	C	B	C	A	C	B	C	A	A	B	A	A	52	8°		
98	A	A	A	A	C	A	A	A	C	C	B	C	A	A	71	10°		
116	B	A	A	B	D	A	B	C	A	A	D	C	A	C	281	15°		
132	D	A	A	A	D	A	D	D	D	A	D	D	D	C	1290	25°		
135	A	B	C	C	B	A	A	B	A	A	B	A	A	A	12	5°		
141	A	B	D	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	10	1°		
147	B	B	D	C	D	A	A	A	D	A	B	D	B	A	432	17°		
153	B	A	A	A	D	B	B	D	C	C	A	C	B	B	284	16°		

¹Matéria orgânica. ²Para compor a pontuação, os conceitos A, B, C e D dos atributos de análise foram substituídos pelos valores 1, 2, 21 e 211, respectivamente, e somados. ³Colocação de acordo com a ordem crescente de pontos recebidos.

4.2 Estudo 2 - Variabilidade analítica do método Mehlich-1 de extração de fósforo e potássio do solo

4.2.1 Fósforo

O coeficiente de variação (CV) médio dos resultados analíticos de P extraído pelo método Mehlich-1 de 10 amostras de solos (com concentrações de P entre 2 a 356 mg L⁻¹) com 14 repetições foi de 29,00% e desvio padrão médio de 9,20, superiores à média do Controle de Qualidade de 2009 (Tabela 10). O CV pode ser um modo de avaliar a precisão dos ensaios, pois é definido pela relação entre desvio padrão e média aritmética, sendo que é mais intensamente influenciado pelo desvio padrão do que pela média. Há um limite restrito na variação da média, enquanto o desvio padrão pode sofrer pequena ou grande variação, dependendo da instabilidade provocada pela natureza da resposta medida (Sampaio, 2002).

As amostras de latossolos coletadas em áreas com vegetação nativa apresentaram concentrações muito baixas do elemento, sobretudo inferiores à faixa de trabalho adotada pelos laboratórios da ROLAS-RS/SC, nas quais houve menores valores de desvios padrão em função da concentração do elemento, mas por outro lado, apresentaram os maiores coeficientes de variação. O latossolo coletado em área de vegetação nativa de Boa Vista da Missões apresentou 2 mg L⁻¹ de P e CV de 99%, assim como a amostra de Santo Augusto (CV 50%), que explicam o CV médio experimental ser superior ao CV do Controle de Qualidade de 2009. Entretanto, considerando somente as amostras com concentração de P dentro da faixa de trabalho adotada na rede, o CV médio obtido foi de 17,16%, inferior ao CV da ROLAS-RS/SC 2009 e àquele obtido de 595 determinações de P extraído pela solução de Mehlich-1 (26%) por Bortolon & Gianello (2010).

Devido ao CV mais elevado das amostras com baixa concentração de P, foi investigada a possibilidade da variabilidade destas amostras estar associada à sensibilidade do método descrito por Tedesco et al. (1995). Para tanto, tais amostras foram reanalisadas pelo método descrito por Murphy & Riley (1962), que por ser considerado mais sensível, as amostras poderiam apresentar CV menor. Para comparar os métodos, as determinações de P foram realizadas em absorvância e os resultados encontrados apontam que, ambos apresentam a mesma variabilidade para amostras de baixas concentrações de P (Tabela 11). Entretanto, comparando os resultados obtidos entre as determinações em transmitância e absorvância, pelo método de Tedesco et al. (1995), o CV foi menor para as determinações realizadas em

absorbância (Tabelas 10 e 11). Portanto, a variabilidade obtida nas amostras com baixa concentração de P não se relacionou com a sensibilidade dos métodos e sim ao modo de leitura, sendo que a absorbância produz resultados menos variáveis.

Tabela 10 - Variabilidade das análises de P extraído por Mehlich⁻¹ realizadas de acordo com a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995), determinadas em transmitância com comprimento de onda de 660 nm.

Local de coleta		Argila g dm ⁻³	Textura	P mg dm ⁻³	σ	CV %	
Neossolo ¹	L ⁶	180,00	4	129,84	23,20	17,90	14,35
	N ⁷	200,00	4	356,44	38,60	10,80	
Planossolo ²	L	280,00	3	32,30	2,40	7,30	10,00
	N	160,00	4	9,43	1,20	12,70	
Latossolo ³	L	920,00	1	6,96	0,90	12,50	55,85
	N	920,00	1	2,26	2,20	99,20	
Latossolo ⁴	L	430,00	2	75,04	15,90	35,70	43,00
	N	440,00	2	3,11	1,60	50,30	
Latossolo ⁵	L	640,00	1	35,51	4,40	12,40	21,75
	N	590,00	2	5,26	1,60	31,10	
Média		480,00		65,61	9,20	29,00	17,16 ⁽⁹⁾
ROLAS-2009 ⁸						19,10	

¹Itapiranga – SC; ²Santa Maria – RS; ³Boa Vista das Missões – RS; ⁴Santo Augusto – RS; ⁵Panambi –RS; ⁶Lavoura; ⁷Área com vegetação nativa; ⁸Médias das análises de P do Controle de Qualidade. ⁹Média das amostras com concentração dentro da faixa de trabalho.

Pode ser observado na Figura 8 que o CV das determinações em transmitância (sem transformar o valor de transmitância em concentração de P), de 14 repetições de 10 amostras de solo, decresce até cerca de 95% de transmitância. A transmitância de uma solução depende da absorvidade da substância (ϵ), concentração (c) e espessura da solução (b) (Ohlweiler, 1974). Portanto, a absorbância de uma substância em solução é diretamente proporcional à concentração e à espessura que a luz atravessa, sendo a transmitância uma função exponencial ($T = 10^{-\epsilon bc}$) da função da absorbância $A = \epsilon bc$ (Harris, 2004). Assim, para haver relação direta entre a concentração das amostras e a curva de calibração obtida de determinações de soluções de concentração conhecida, estas devem ser executadas em absorbância. Portanto, quando uma amostra é determinada em transmitância, o valor da leitura deve ser convertido em absorbância para obter-se a concentração do analito. Assim, em função da escala de leitura

utilizada nas determinações em transmitância, pequenas variações no processo de análise reproduzem coeficientes de variação elevados sobre a concentração do elemento (Figura 9).

Tabela 11 - Variabilidade das análises de P extraído por Mehlich-1 e determinadas de acordo com a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995) e Murphy & Riley (1962).

Local de coleta	Argila g dm ⁻³	Textura	Tedesco et al. (1995)			Murphy & Riley (1962)					
			Absorbância 660 nm			Absorbância 882 nm			Transmitância 882 nm		
			mg dm ⁻³	σ	CV(%)	mg dm ⁻³	σ	CV(%)	mg dm ⁻³	σ	CV(%)
Latossolo ¹ N ⁴	920	1	2,00	0,50	22,40	2,30	0,40	19,10	2,30	0,40	19,50
Latossolo ² N	440	2	3,00	0,40	12,70	2,80	0,30	11,10	2,60	0,30	12,30
Latossolo ³ N	590	2	4,00	0,50	12,20	3,70	0,30	9,00	3,50	0,30	9,00
Média	650	---	3,20	0,50	15,80	2,90	0,40	13,10	2,80	0,40	13,60
ROLAS-2009	341	---	11,30	2,00	19,10	---	---	---	---	---	---

¹Boa Vista das Missões – RS; ²Santo Augusto – RS; ³Panambi –RS; ⁴Área com vegetação nativa.

Por questões de praticidade operacional, os laboratórios substituem as determinações em absorbância por determinações em transmitância para evitar o preparo diário de curvas calibração dos aparelhos. Para tanto, os laboratórios preparam soluções com concentrações conhecidas para formar a curva de calibração, determinam-as em absorbância e armazenam uma amostra de solo determinada de acordo com esta curva. Posteriormente, durante a rotina de análises (realizadas em transmitância) esta amostra armazenada é novamente determinada e o resultado obtido é utilizado para calcular um fator de correção relacionado à curva obtida por absorbância. Embora este procedimento aumente a eficiência operacional, pode ser observado na Figura 9 que, em amostras com baixa concentração do elemento, o CV das amostras determinadas em transmitância aumenta exponencialmente ao ser convertido para absorbância, o que pode comprometer a precisão das determinações dos laboratórios.

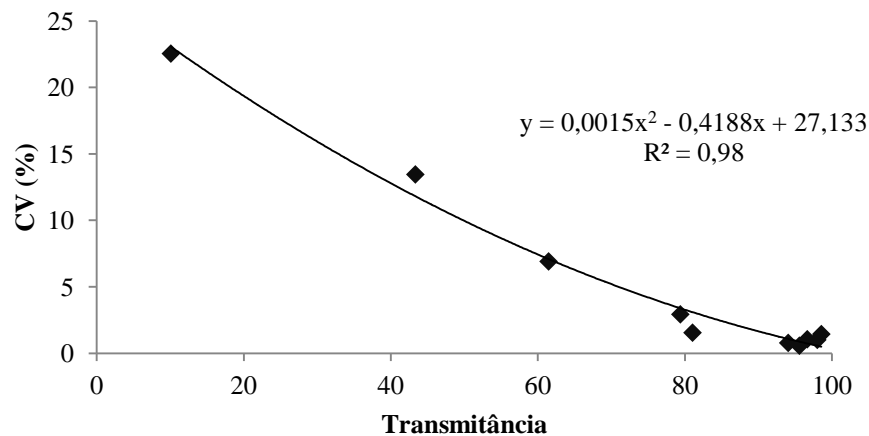


Figura 8 – Relação entre a transmitância das determinações de P e o coeficiente de variação da leitura em transmitância de 14 repetições de dez amostras de solo.

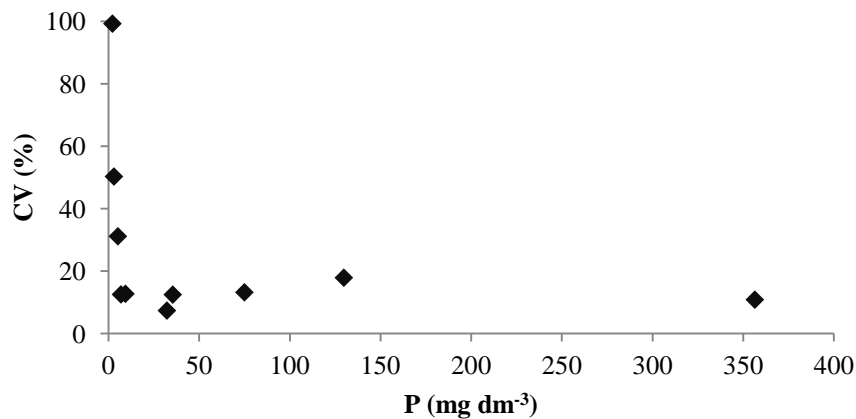


Figura 9 - Relação entre o coeficiente de variação e a concentração de P de 14 repetições de dez amostras de solo. As amostras foram determinadas em transmitância e a concentração calculada por meio da equação $A = \log \frac{1}{\text{transmitância}}$.

Na figura 10, foi relacionado o desvio padrão com a concentração de P das amostras enquadradas dentro da faixa de trabalho dos laboratórios e, de acordo com a interpretação da figura, poderiam ser estabelecidos os valores de desvio padrão experimentais associados aos valores das medianas, dos quais pode-se sugerir modificações nos critérios de cancelamento de asteriscos. Atualmente, para as análises de P, quando os valores medianos ≤ 10 , $>10 \leq 20$ ou >20 , se a diferença entre a determinação e a mediana for ≤ 1 , $\leq 1,25$ e $\leq 1,5$, respectivamente, os asteriscos são cancelados (Tabela 12). Embora sejam necessários muitos resultados analíticos de solos representativos dos Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul para ajustar o desvio padrão associado à concentração de P em uma função matemática, ilustrativamente foi utilizada a função obtida com os resultados do experimento para demonstrar uma possibilidade de aperfeiçoamento do Controle de Qualidade. Dessa forma, os critérios de

cancelamento de asteriscos foram estimados a partir do desvio padrão experimental. Considerando esta sistemática como verdadeira, os limites entre a diferença da determinação e a mediana seriam ampliados quando comparados os critérios de cancelamento de asteriscos atuais com aqueles que pode-se sugerir (Tabela 12).

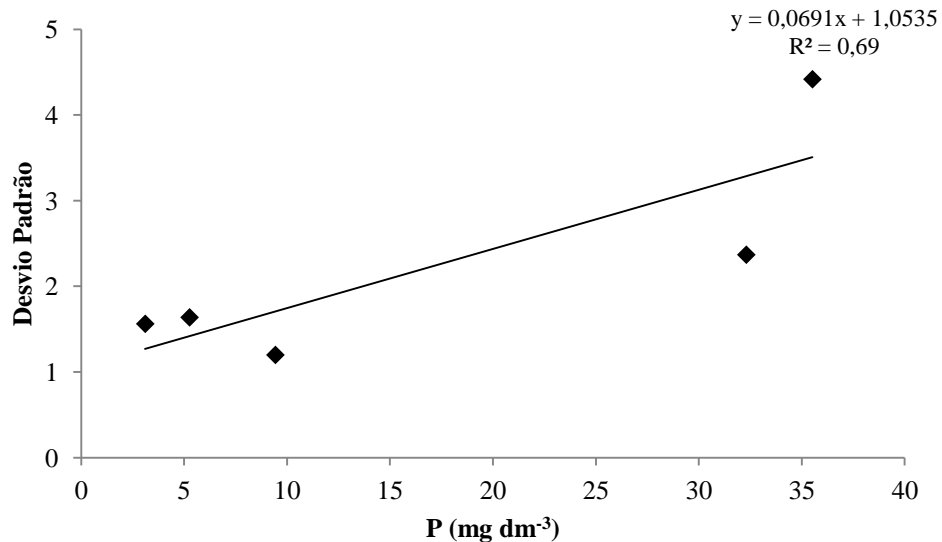


Figura 10 – Amostras de solo com concentração de P entre os limites da faixa de trabalho utilizadas pela ROLAS-RS/SC. Relação entre o desvio padrão das determinações de P com a concentração de P obtida de 14 repetições de cinco amostras de solo.

Tabela 12 – Sugestão de regras de cancelamento de asteriscos para análises de fósforo.

Mediana	$ Mediana - desvio\ padrão $
Critérios atuais	
≤ 10	$\leq 1,00$
$10 \leq 20$	$\leq 1,25$
> 20	$\leq 1,50$
Critérios sugeridos ¹	
≤ 10	1,70
$> 10 \leq 15$	2,00
$> 15 \leq 20$	2,40
$> 20 \leq 25$	2,80
$> 25 \leq 30$	3,10
$> 30 \leq 35$	3,50
$> 35 \leq 45$	4,00
≥ 46	4,10

¹A partir do desvio padrão estabelecido experimentalmente.

Na Tabela 13 encontram-se quatro amostras de solo com os resultados de P do Controle de Qualidade de 2009, duas com distribuição normal e duas sem distribuição normal, nas quais estão apresentando os asteriscos atribuídos de acordo com os critérios descritos em P₁ (Estudo 1), contrastados com os resultados obtidos da aplicação simulada dos critérios de cancelamento sugeridos a partir do Estudo 2.

De acordo com estes resultados, pode-se inferir que amostras com distribuição normal receberiam mais asteriscos que o modelo proposto. Isto pode ser explicado pela diferença entre a distância em desvios padrão da mediana estabelecidas pela ROLAS-RS/SC, calculada a partir de dados da amostra, em relação ao desvio padrão que foi obtido experimentalmente. Por outro lado, em amostras sem distribuição normal, sobretudo naquelas que se enquadram no Grupo i de dispersão, a quantidade de asteriscos recebidos pelas amostras foi menor ao aplicar os critérios propostos. Estes dois aspectos indicam que, em amostras com dispersão (normais), torna-se mais branda a estimativa da exatidão de uma determinação a partir do desvio padrão calculado da amostra, enquanto que, em amostras sem distribuição normal por menor dispersão (Grupo i), os critérios de cancelamento de asteriscos não são suficientemente abrangentes, sendo que amostras com menor variabilidade interlaboratorial (mais exatas) são penalizadas injustamente com maior rigor. Além disso, as regras de cancelamento de asteriscos fazem-se necessárias justamente nas amostras mais exatas, enquanto que, para as amostras menos exatas ou mais dispersas (as normais), admite-se um desvio padrão maior que aquele permitido para as amostras exatas. Dessa forma, pode-se dizer que o programa utiliza duas medidas de exatidão que trabalham em sentidos opostos. De um lado, a exatidão estimada pelos parâmetros da amostra que permite desvios padrão maiores, de outro, as regras de cancelamento de asteriscos em que o desvio padrão adotado é menor que o desvio padrão intrínseco do método. Isto significa que a dispersão dos resultados dos laboratórios tolerada atualmente pelo sistema (variabilidade interlaboratorial) é inferior à variabilidade intrínseca do método. Portanto, sendo estabelecida a variabilidade dos métodos (incerteza), isto é, definir experimentalmente os desvios padrão admissíveis para cada valor mediano, os critérios de cancelamento de asteriscos também se tornariam critérios de aplicação de asteriscos em função da dispersão máxima admitida. Dessa forma, mesmo que as amostras sigam distribuição normal, o desvio padrão tolerado seria baseado na incerteza do método e não calculado a partir da população de dados.

Tabela 13 – Asteriscos recebidos por quatro análises de P do Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC no ano de 2009 (P₁) e asteriscos recebidos pelas análises simulando a aplicação dos critérios propostos.

Código do Laboratório	Amostra de P com distribuição normal						Amostra de P sem distribuição normal					
	mg dm ⁻³	ROLAS	Prop. ¹	mg dm ⁻³	ROLAS	Prop.	mg dm ⁻³	ROLAS	Prop.	mg dm ⁻³	ROLAS	Prop.
9	26,60		*	8,90	**	*	6,10			4,10		
17	24,80		**	7,80			5,00			4,00		
18	28,00			6,00			3,00	*	*	3,50		
25	15,50	**	***	3,00	***	***	3,50			3,70		
29	25,00		**	6,00			5,00			5,00	*	
37	20,20		***	5,70			10,00	***	***	3,00		
41	27,90			5,20			3,40	*		3,00		
49	25,10		**	4,90	*		5,30			3,50		
54	41,60	***	***	7,20			5,30			3,00		
61	31,30			6,50			5,80			5,30	**	*
72	24,40		**	8,50	*	*	4,00			3,00		
73	25,00		**	4,70	*	*	5,30			5,00	*	
77	30,90			6,50			4,90			3,80		
83	31,00			6,80			3,70			5,50	**	*
84	27,70			6,60			3,90			3,00		
86	36,00		**	6,70			5,00			5,00	*	
88	19,00	***	***	5,50			4,80			5,00	*	
96	25,00		**	6,50			4,40			3,00		
98	23,50	*	***	8,60	*	*	5,50			3,00		
116	33,00	*		7,00			4,50			3,80		
132	21,20		***	4,50	*	*	4,30			3,00		
135	29,00			8,00			4,00			3,00		
141	20,60	**	***	5,70			3,90			5,80	***	*
147	26,00		**	5,70			5,20			4,00		
153	31,00			9,50	**	**	7,20	**	*	3,70		
Mínimo	18,20			3,00			3,00			3,00		
Máximo	44,30			9,50			10,00			5,80		
σ _{Me}	5,58		3,10	1,51		1,70	1,41		1,70	0,67		1,70
Mediana	30,00			6,50			4,90			3,30		
Média	30,01			6,48			4,92			3,92		
Assimetria	0,09			0,02			2,01			0,63		
Curtose	1,07			0,10			6,22			-1,03		
Subtotais												
sem*		19	9		17	18		21	22		18	22
*		2	1		5	5		2	2		4	3
**		4	8		4	1		2	0		4	0
***		6	7		3	1		3	1		3	0
Total ²		28	38		22	10		15	5		21	3

¹Proposto. Os asteriscos foram aplicados de acordo com as distâncias em desvio padrão da mediana estabelecidas pela ROLAS-RS/SC, porém, obedecendo ao desvio padrão obtido experimentalmente ao invés de obtê-lo da população de dados. ² $\sum[(1 \times n^{\circ} *) + (2 \times n^{\circ} **) + (3 \times n^{\circ} ***)]$

Estes resultados não podem ser considerados definitivos em função do número reduzido de amostras analisadas. Entretanto, indica-se dessa forma, novas possibilidades de aperfeiçoamento do Controle de Qualidade, sendo que o processo analítico para avaliar o desvio padrão deve ser expandido a todos os métodos de análises químicas utilizados na ROLAS-RS/SC.

4.2.2 Potássio

Os resultados analíticos de K variaram entre 81 a 340 mg L⁻¹, produzindo um CV médio de 3,00%, inferior ao CV médio de 8,20% do Controle de Qualidade de 2009 (Tabela 14). O baixo CV, tanto do experimento quanto do Controle de Qualidade de 2009, indicam que a análise de potássio não apresenta problemas graves em relação ao método de análise.

O desvio padrão relacionou-se linearmente com a concentração do elemento (Figura 11), enquanto a relação do CV e concentração não foi passível de ajuste a um modelo matemático, devido a necessidade de diluições para a determinação da concentração do elemento em 50% das amostras, as quais ultrapassaram o limite de detecção do aparelho. Dessa forma, as diluições reduziram a concentração no analito, de modo que o CV associado não corresponde à concentração final determinada.

Conforme discutido no item 4.1.2, 25% das amostras sem distribuição normal decorreram de resultados superiores à faixa de trabalho, enquanto apenas 5% delas (duas amostras entre 48) apresentaram baixa dispersão das determinações, sobre as quais os critérios de cancelamento exercem maior importância. Além disso, o estabelecimento de novos critérios a partir dos resultados experimentais não apontaram diferenças consideráveis entre os critérios atuais e os sugeridos. Salienta-se que, para verificar se os critérios atuais são adequados, deveriam ser analisados um maior número de solos com concentração de K dentro da faixa de trabalho.

Contudo, pode-se dizer que os critérios atuais de cancelamento de asteriscos para análises de K possivelmente estejam adequados.

Tabela 14 - Variabilidade das análises de K extraído por Mehlich⁻¹.

Local de coleta		Argila g kg ⁻¹	Textura	mg dm ⁻³	σ	CV%
Neossolo ¹	L ⁶	18,00	4	339,75	5,80	1,71
	M ⁷	20,00	4	306,44	9,62	3,14
Planossolo ²	L	28,00	3	145,31	4,58	3,15
	M	16,00	4	363,48	13,06	3,59
Latossolo ³	L	92,00	1	72,86	1,83	2,51
	M	92,00	1	79,94	3,88	4,85
Latossolo ⁴	L	43,00	2	333,50	8,61	2,58
	M	44,00	2	91,04	3,88	4,26
Latossolo ⁵	L	64,00	1	392,62	10,38	2,64
	M	59,00	2	80,77	1,65	2,05
Média		48,00		220,57	6,30	3,00
ROLAS-2009						8,10

¹Itapiranga – SC, ²Santa Maria – RS, ³Boa Vista das Missões – RS, ⁴Santo Augusto – RS, ⁵Panambi –RS, ⁶Lavoura, ⁷Mato.

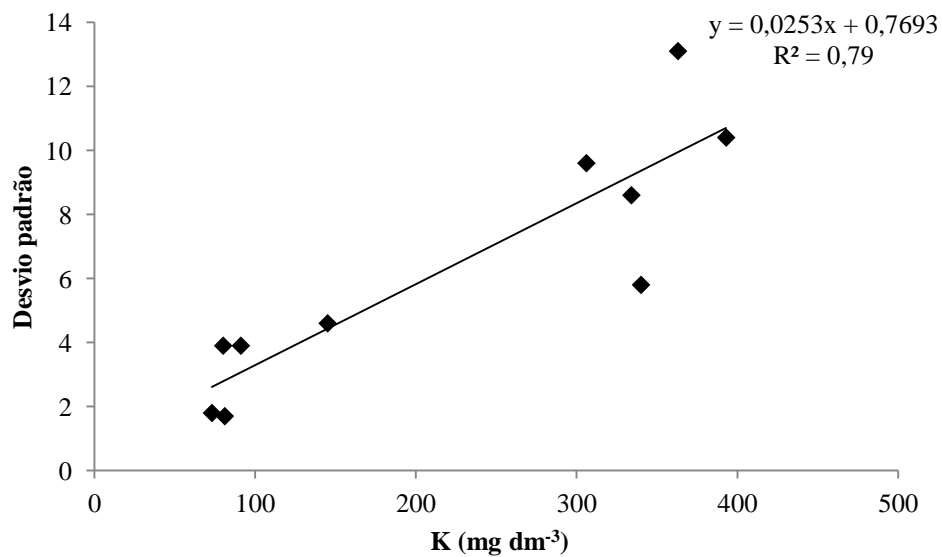


Figura 11 – Relação entre a concentração de K nas amostras de solo e o desvio padrão obtido.

Tabela 15 – Sugestão de regras de cancelamento de asteriscos para análises de potássio.

Mediana	$ Mediana - desvio\ padrão ^{(1)}$
Critérios atuais	
≤ 50	$\leq 1,00$
$>50 \leq 100$	$\leq 2,00$
> 100	$\leq 3,00$
Critérios sugeridos	
20	1,30
30	1,50
40	1,80
50	2,00
100	3,30
110	3,60
120	3,80
130	4,10
140	4,30

¹Desvio padrão estabelecido experimentalmente.

5 CONCLUSÕES

1. As determinações das amostras de solos que originam conjuntos de dados sem distribuição normal pela presença de *outliers* distorcem a exatidão, sendo pertinente considerar a possibilidade de penalizar os *outliers* com rigor diferenciado em eventuais modificações nos critérios do Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC.

2. As determinações das amostras que originam conjuntos de dados sem distribuição normal por ultrapassarem as faixas de trabalho devem ser eliminadas do banco de dados, enquanto aquelas enquadradas dentro das faixas de trabalho e que apresentam amplitude inferior a 1,5 vezes a distância interquartílica não devem ser excluídas para o cálculo da exatidão. Entretanto, maiores estudos acerca dos critérios de cancelamento de asteriscos devem ser consideradas.

3. Em conjunto de dados com distribuição normal, a média atende melhor aos pressupostos estatísticos que a mediana, estimando mais adequadamente o valor verdadeiro das amostras. Entretanto, utilizar amostras de solo certificadas possivelmente seja mais apropriado para a calibração interna dos métodos analíticos nos laboratórios.

4. O procedimento de cálculo da exatidão média anual não revela os atributos que eventualmente não alcançam a exatidão mínima de 85%.

5. Os critérios de cancelamento de asteriscos poderiam ser revisados e reestabelecidos a partir da variabilidade intrínseca dos métodos de análise de cada elemento.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como alternativas para aprimorar o programa de Controle de Qualidade poderiam ser consideradas pelo menos duas possibilidades:

a) adotar amostras certificadas em que seriam informados aos laboratórios a concentração dos elementos em questão e o desvio padrão admissível em um método de análise, com vistas à calibração interna (ajuste intralaboratorial);

b) utilizar amostras certificadas para monitorar a calibração dos laboratórios, sendo considerada a concentração das amostras certificadas em substituição à mediana atualmente adotada para estimar o valor verdadeiro da amostra. O critério de exatidão poderia ser mantido, porém, com o desvio padrão extraído da amostra certificada ao invés de ser calculado da população de dados da amostra (classificação de acordo com a variabilidade interlaboratorial).

Com as considerações apresentadas, somadas às conclusões do trabalho, o processo de Controle de Qualidade poderia obedecer um fluxo esquemático, de acordo com a figura apresentada no Anexo 1.

7 LITERATURA CITADA

ANDRADE, D. F. & OGLIARI, P. J. **Estatística para as ciências agrárias e biológicas com noções de experimentação**. 1. ed. Florianópolis, UFSC, 2007. 432 p.

ANDERSON, T. W. & DARLING, D. A. Asymptotic theory of certain goodness-of-fit criteria based on stochastic processes. **Annals of Mathematical Statistics**, 23, 193–212, 1952.

BERA, A. & JARQUE, C. Efficient test for normality, heterocedasticity and serial independence of regression residuals. **Econometrics Letters**, 6, 255–259, 1980.

BORTOLON & GIANELLO. Fósforo extraído pela solução de Mehlich-1 determinado por colorimetria e ICP em solos do Sul do Brasil. **R. Bras. Ci. Solo**, 34:263-268, 2010.

BORTOLON, L.; GIANELLO, C. & KROTH, P.L. **Fósforo extraído do solo pela solução de Mehlich-1 determinado por colorimetria e por ICP**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., Gramado, 2007. Anais...Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007b. CD-ROM.

CAMPOS, H. **Estatística experimental não-paramétrica**. 4.ed. Piracicaba: Esalq, Departamento de Matemática e Estatística, 1983. 349p.

CHUI, Q. S. et al. O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos. **Quím. Nova**, 27:993-1003, 2004.

COGO, N. P.; GONÇALVES, P.P.; TASSINARI, G. **Manual de normas gerais, métodos e técnicas analíticas de rotina para uso nos laboratórios oficiais de análise de solo e calcário dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina para fins de recomendação de adubos e corretivos**. Porto Alegre, SBCS/NRS, 1973. 23p.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFS RS/SC. **Manual de recomendação de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre, SBCS/NRS, 2004. 400p.

CRESPO, A. A. **Estatística Fácil**. 19ª Ed. Editora Saraiva, São Paulo, 2009. 218 p.

D'AGOSTINO, R.B. Transformation to normality of the null distribution of G1. **Biometrika**, 57(3), 679–681, 1970.

DALLAL, G. E & WILKINSON, L. An analytic approximation to the distribution of lilliefors's test statistic for normality. **The American Statistician**, 40, 294-296, 1986.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 1997. 212 p.

EURACHEM. **Accreditation for chemical laboratories**. 1ed. Middlesex, UKAS, 2000.

FRANK J. & MASSEY, Jr. The Kolmogorov-Smirnov test for goodness of fit. **Journal of the American Statistical Association**, 46:253, 68-78, 1951.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**, 5. ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2004. 876p.

IAC. **Ensaio de proficiência IAC para laboratórios de análise de solo para fins agrícolas**. Disponível em: <<http://lab.iac.sp.gov.br/normas6.pdf>>. Acesso em 16 dez. 2011.

ILAC. **G17:Guidance for Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025**. 2002. Disponível em: <<http://www.ilac.org/documents>>. Acessado em 24/01/2011.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial. **Vocabulário internacional de termos de metrologia legal: portaria INMETRO n° 029 de 1995/INMETRO, SENAI – Departamento Nacional**. 5. ed. Rio de Janeiro, SENAI, 2007. 72p.

ISO. **Guide 32:1997 "Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials"**. 2 ed, ISO, Genebra, 1997.

ISO. **11095:1996 "Linear calibration using reference materials"**. ISO, Genebra, 1996.

ISO/IEC. **Guide 43: "Proficiency testing by interlaboratory comparisons"**. ISO, Genebra, 1997.

KOLMOGOROV, A. Sulla Determinazione Empirica di una Legge di Distribuzione. **Giornale dell'Istituto Italiano degli Attuari**, 4, 1-11, 1933.

LILLIEFORS, H. W. On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown. **Journal of the American Statistical Association**, 62, 399–402, 1967.

OHLWEILER, O.A. **Química analítica quantitativa**. 1 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos. 1974. 1039p.

SAMPAIO, I.B.M. **Estatística aplicada à experimentação animal**. 2.ed. Belo Horizonte, FEPMVZ, 2002. 265p.

PASQUALI, L. **Psicometria: teoria dos testes na psicologia e na educação**. Petrópolis, Vozes. 2003.

QUAGGIO, J. A. Programa de laboratórios de análise de solo do Estado de São Paulo. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, 12(2):61-69, 1987.

QUAGGIO, J. A., CANTARELLA, H., RAIJ, van B. Evolution of the analytical quality of soil testing laboratories integrated in a sample exchange program. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 25: 1007-1014, 1994.

RODRIGUEZ, L. C. et al. Calibration in chemical measurement processes. II. A methodological approach. **Trends in Anal.Chem.**, 20: 620-636, 2003.

SCHLINDWEIN, J. A. & GIANELLO, C. Calibração de métodos de determinação de fósforo em solos cultivados sob sistema plantio direto. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, 32: 2037-2049, 2008.

SHAPIRO, S. S. & WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, 52, 3 and 4, pages 591-611, 1965.

STEPHENS, M. A. EDF statistics for goodness of fit and some comparisons. **Journal of the American Statistical Association**, 69, 730–737. 1974.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, planta e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.

THOMPOSON, M. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. **Pure Appl. Chem.** 74, 835–855, 2002.

TOLEDO, G. L.; OVALLE, I. I. **Estatística básica**. 2.ed. São Paulo, Atlas, 1985. 459p.

VIM. **International vocabulary of basic and general terms in metrology**. 2 ed. ISO,1993.

ZULLO, M. A. T. Uso de aproximações no controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina. **Bragantia**, 44:1, 217-222, 1985.

ZULLO, M. A. T. Método para controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina. **Bragantia**, 44:1, 209-215, 1985.

WIETHÖLTER, S. Os 40 anos da ROLAS e sua contribuição para a Ciência do Solo no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina. In: Reunião Sul-brasileira de Ciência do Solo, 7. 2008. **Anais...** Santa Maria – RS, SBCS/NRS, 2008. CD-ROM.

WIETHÖLTER, S. & DAHMER, M. **Programa de controle de qualidade da ROLAS – 2009**. In: 41ª Reunião Anual da ROLAS. Santa Cruz do Sul - RS, 2009. Não-publicado.

ANEXO

Anexo 1 – Fluxograma sugerido ao processo de Controle de Qualidade da ROLAS-RS/SC.

