

PROGRAMA DE ANÁLISE DE QUALIDADE DOS LABORATÓRIOS DE FERTILIDADE (PAQLF) QUE USAM O MÉTODO DA EMBRAPA-CNPS - BIÊNIO 1994/95

Daniel Vidal Pérez ¹

Neli do Amaral Meneguelli ¹

Resultados de análise de solo, como os de qualquer outra medida, estão sujeitos a erros de várias naturezas e a diferença entre resultados, quando as mesmas amostras são enviadas a vários laboratórios, tem causado um certo grau de descrédito ao uso da técnica (Raij, 1991).

A Sociedade Brasileira de Ciência do Solo tem estimulado o fortalecimento de programas de intercâmbio de amostras e de controle de qualidade (Boletim Informativo, 1986), a ponto de promover, durante os Congressos bienais de Ciência do Solo e das Reuniões bienais de Fertilidade do Solo, a Reunião dos Programas de Controle de Qualidade dos Laboratórios de Análise de Solo e Planta.

Até 1991, só existiam 4 Programas de Controle de Qualidade, a saber: o do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, o de Minas Gerais, o de São Paulo e o do Paraná. Neste contexto, em 1992, surgiu o Programa de Análise de Qualidade dos Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) que usam o método da Embrapa-CNPS, com vistas a estimular laboratórios de outras regiões não assistidas a participarem de um sistema que pudesse ajudá-los a avaliar e corrigir, se necessário, sua qualidade analítica.

Observando a Tabela 1, pode-se notar que a maioria dos participantes está relacionada à Embrapa, embora a participação de Universidades tenha crescido bastante no período de 92/95.

TABELA 1. Participação de diversas instituições no PAQLF no período de 1992-1995.

Ano	Embrapa	Universidade	Instituto Estadual	Particular
1992	10	4	9	4
1993	10	6	9	4
1994	10	6	9	5
1995	14	7	9	5

Quando se analisa a Tabela 2, pode-se observar que a participação de laboratórios pertencentes a regiões não abrangidas diretamente pelos outros Programas de Qualidade é substancial. Vale ressaltar, também, que a maioria dos laboratórios que constam na região Sudeste são dos Estados do Rio de Janeiro (6) e Espírito Santo (3).

¹ Eng. Agrôn., M.Sc., Embrapa-Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS), Rua Jardim Botânico, 1.024, CEP 22460-000, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ.

TABELA 2. Distribuição regional dos laboratórios que participam do PAQLF.

Região	1992	1993	1994	1995
Sudeste	10	9	10	10
Nordeste	11	10	10	12
Centro-Oeste	6	6	6	7
Norte	1	2	4	5
Sul	1	1	1	1

No Anexo 1 encontram-se alguns dados pertinentes aos Laboratórios que participam do PAQLF até o momento.

No período de 1988 a 1994, houve um aumento sensível do número de amostras analisadas, no total, pelos laboratórios que participam atualmente do PAQLF (Tabela 3). Vale ressaltar, contudo, que, regionalmente, este incremento só foi observado nos laboratórios do Sudeste e Centro-Oeste. Os laboratórios da região Nordeste sofreram uma queda de 88 a 90, se recuperando, até se estabilizar, nos outros anos. Conforme depoimento de alguns colegas presentes, esse decréscimo está provavelmente relacionado a um período de seca pronunciado nessa época.

TABELA 3. Evolução do número de amostras de solo analisadas pelos 35 laboratórios que, em 1995, participavam do PAQLF.

Região	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
Sudeste	18075	20468	17765	28138	28437	29994	32051
Nordeste	19065	16359	14194	15519	16134	16495	16743
Norte	6010	6192	6066	6649	6073	7989	5030
Centro-Oeste	14204	14773	48616	44767	39791	44829	54132
Sul	-	-	-	450	450	600	1000
Total	57354	57792	86641	95523	90885	99907	108956

Com respeito à média de análises realizadas anualmente, no período de 88 a 94, a Tabela 4 demonstra que os laboratórios do Centro-Oeste apresentam o maior valor. Há de se observar, contudo, que o desvio padrão é muito elevado, o que revela a disparidade do número de análises processadas em cada laboratório nessa região (e também em outras).

TABELA 4. Média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) do número de análises realizadas em cada região.

Parâmetros	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
Média SE	2196	2407	2247	2949	2955	3085	3291
DP SE	1489	2074	1757	2745	2469	2666	2627
CV SE	68	86	78	93	84	86	80
Média NE	1972	1708	1539	1622	1539	1573	1495
DP NE	1929	1673	1219	1312	1053	1020	1151
CV NE	98	98	79	81	68	65	77
Média NO	2003	2064	1517	1662	1518	1997	1258
DP NO	2447	2695	1380	1249	1156	2346	856
CV NO	122	131	91	75	76	117	68
Média CO	3551	3693	8103	7461	5684	6404	7733
DP CO	2017	2465	11813	11543	7821	7625	9694
CV CO	57	67	146	155	138	119	125

SE = sudeste; NE = nordeste; NO = norte; CO = Centro-Oeste; CV em %

SISTEMÁTICA DE FUNCIONAMENTO DO PAQLF

A metodologia de trabalho se baseia no envio de duas amostras de terra, a cada três meses, para o laboratório participante, o qual realiza a análise de fertilidade e envia os resultados para a Embrapa-CNPS, aonde será realizada a análise estatística, que permite observar os desvios, caso ocorram, das análises. Esse material é enviado, então, aos laboratórios e, no final do ano, é feita uma classificação geral com base no grau de inexatidão e imprecisão das análises realizadas pelos participantes.

As análises avaliadas são: pH (em água), cálcio, magnésio, fósforo, potássio, sódio, H+Al, alumínio e matéria orgânica. Não é necessário realizar todas as análises indicadas para participar do PAQLF, embora as determinações de pH (em água), cálcio e magnésio (juntas), alumínio, fósforo e potássio sejam obrigatórias.

O laboratório é identificado por um número só conhecido pelo próprio e pelo coordenador do PAQLF.

PERFIL DOS LABORATÓRIOS

A maioria dos pontos que serão analisados neste item encontram-se dispostos em tabelas. Para obtê-las, foram enviados questionários a cada laboratório. As percentagens indicadas ao longo do texto referem-se ao número total de laboratórios que responderam o questionário, salvo se houver alguma outra observação.

A qualidade da água utilizada no laboratório é um dos fatores mais importantes na análise, notadamente o teor de impurezas (argila e sais, principalmente) que nelas existem. Pode-se observar na Tabela 5 que a grande maioria dos laboratórios utiliza algum método de purificação d'água. Contudo, vale ressaltar que a destilação nem sempre é o melhor método, principalmente se o solo da região onde localiza-se o laboratório é de origem calcária. Por isso, é sempre importante realizar uma análise periódica da água que será utilizada no laboratório para acompanhar seu grau de pureza.

TABELA 5. Número de laboratórios do PAQLF em relação à qualidade da água utilizada.

Destilada	Destilada/Deionizada	Deionizada	Outra Qualidade	Não Respondeu
15	13	4	1	2

Com respeito às soluções utilizadas, a grande maioria (88%) prepara soluções e as estoca (Tabela 6). Isto traz uma grande vantagem no que concerne à rotina de análise, porém as condições de estocagem são muito importantes para garantir a qualidade e o título das soluções. Pode-se notar pela Tabela 7 que 76% dos laboratórios que estocam soluções, o fazem por período superior a uma semana. Desde que as soluções fossem mantidas em refrigeração, poucos problemas poderiam ocorrer. Contudo, só 72% dos laboratórios procedem desta forma (Tabela 8).

TABELA 6. Número de laboratórios do PAQLF que estocam as soluções utilizadas.

Estoca	Não Estoca	Não Respondeu
30	4	1

TABELA 7. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao tempo de estocagem de soluções praticado.

1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas	> 4 semanas	Não Respondeu
6	4	1	7	7	10

TABELA 8. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao tipo de estocagem praticado.

Refrigerado	Não Refrigerado	Não Respondeu
18	7	5

As principais conseqüências do armazenamento de soluções padronizadas por longo período podem ser assim enumeradas:

- mudança do título da solução, por evaporação, carbonatação (como é o caso específico do NaOH) ou desenvolvimento de fungos (comum nas soluções de KCl 1N, Duplo Ácida, Acetato de Cálcio 1N);
- formação de depósitos, comum em solução de acetato de cálcio e de molibdato ácido de sódio;
- perda de eficiência do indicador por degradação química, comum no Eriochrome Black T (negro de eriocromo) e no Calcon;
- contaminação da solução pelo recipiente de armazenamento, comum em EDTA armazenado em vidro.

Com respeito à análise propriamente dita, 84% dos laboratórios utilizam amostra padrão (Tabela 9). Essa prática é muito importante, posto que permite ao próprio laboratório avaliar a precisão dos seus resultados, já que a exatidão só pode ser medida em análise interlaboratorial. É interessante observar, também, que 62% dos laboratórios que usam amostra-padrão, o fazem para um número máximo de 20 amostras analisadas, o que garante ainda mais a qualidade dos resultados (Tabela 10).

TABELA 9. Número de laboratórios do PAQLF que usam amostra-padrão.

Usa	Não Usa	Não Respondeu
28	6	1

TABELA 10. Número de laboratórios do PAQLF na relação entre amostras analisadas e o uso de amostra-padrão.

10 amostras	10-20 amostras	20-30 amostras	30-40 amostras	40-50 amostras	> 50 amostras	Varia	Não Respondeu
12	5	2	1	1	3	3	1

O pH é uma medida, em princípio, muito simples e, como se verá mais adiante, em geral, apresenta poucos problemas de qualidade de resultados. A aferição do potenciômetro com soluções padrões (em geral, de pH 4,0 e 7,0) é um dos fatores que propiciam esses bons resultados, pois permite visualizar a eficácia do equipamento na leitura do pH correto da solução testada. Vale enfatizar que 100% dos laboratórios utilizam esse método (Tabela 11). Outro dado curioso é que 31% dos laboratórios utilizam potenciômetros analógicos, o que não representa um problema em si. Contudo, o mercado de equipamentos de laboratórios tem dado preferência ao desenvolvimento e venda de modelos digitais.

TABELA 11. Número de laboratórios do PAQLF em relação a tipo de potenciômetro e forma de aferição utilizada.

Tipo		Aferição	
Digital	Analógico	Checagem pH	Não Respondeu
22	10	32	3

Com respeito à análise de cálcio e magnésio (Tabela 12), a maioria dos laboratórios (79%) ainda emprega o método clássico da titulação complexométrica com EDTA. Os outros laboratórios (21%) já utilizam técnicas mais modernas (principalmente espectrometria de absorção atômica) que permitem maior precisão dos resultados, além de também permitirem a determinação de micronutrientes.

TABELA 12. Número de laboratórios do PAQLF em relação à forma de determinação de cálcio e magnésio adotada.

EDTA	AAS	ICP	Não Respondeu
27	6	1	1

A determinação em separado do cálcio (Tabela 13) segue basicamente a mesma distribuição anterior. Vale ressaltar, contudo, que dos laboratórios que adotam a titulação (79% do total), divisam-se dois grandes grupos em função do tipo de indicador metalocromico empregado: murexida ou ácido calconcarboxílico ("calcon"). A principal vantagem do "calcon" refere-se à nitidez do ponto de "viragem" (ou equivalência), quando a solução titulada passa de vermelho a azul, o que é similar à titulação em conjunto do cálcio e magnésio utilizando o Erichrome Black T (ou negro de eriocromo).

TABELA 13. Número de laboratórios do PAQLF em relação à forma de determinação de cálcio adotada.

Calcon	Murexida	AAS	ICP	Outra	Não Respondeu
10	15	7	1	1	1

Todos os laboratórios determinam o alumínio por titulação ácido-base (Tabela 14), ocorrendo, porém, diferença no tipo de indicador utilizado: um grupo (79%) utiliza o azul de bromotimol e o outro (21%), a fenolftaleína. A principal diferença entre os dois está na faixa de pH em que ocorre a "viragem" (ou ponto de equivalência). No caso do primeiro, a faixa de viragem ocorre próxima à neutralidade (entre pH 6 e 7,6) e, no caso do segundo, entre pH 8,0 e 10,0. Desta forma, os valores obtidos com fenolftaleína são um pouco superiores aos obtidos com o azul de bromotimol. Vale ressaltar que, em princípio, o alumínio trocável (Al^{+3}) desaparece de soluções cujo pH esteja acima de 5,5. Logo, o azul de bromotimol seria o indicador mais próximo e, por isso, mais indicado.

TABELA 14. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao tipo de indicador utilizado na titulação de alumínio.

Azul de Bromotimol	Fenolftaleína	Não Respondeu
27	7	1

Com respeito à determinação de fósforo, todos os laboratórios empregam o método colorimétrico clássico (redução do complexo fosfo-molibdínico com ácido ascórbico), porém só 83% dos laboratórios responderam que costumam determinar também a curva padrão, que, neste caso, vem a ser a relação entre a concentração de soluções padronizadas de fósforo e a leitura, que pode ser em absorvância, em transmitância ou a própria concentração. Essa prática é importante, pois permite avaliar as flutuações de leitura que os espectrofotômetros (ou colorímetros) podem apresentar em função do tempo de uso, da conservação e das variações de corrente elétrica ou da intensidade luminosa que incide na cubeta. Ressalta-se, ainda, que 41% dos laboratórios que utilizam a curva padrão, a determinam para períodos superiores a um mês (Tabela 15), o que pode representar um problema em relação à qualidade dos resultados, principalmente se o aparelho empregado tem muitos anos de uso. O número de pontos utilizados é outro fator importante. Em princípio, quanto maior o número de pontos, mais preciso será o resultado. A maioria dos laboratórios que utilizam a curva padrão emprega entre quatro a sete pontos para confeccioná-la, o que pode considerar-se satisfatório (Tabela 16).

TABELA 15. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao tempo de determinação da curva padrão para a análise de fósforo.

Um dia	Uma semana	Um mês	> Um mês	Não Respondeu
15	2	9	3	6

TABELA 16. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao número de pontos utilizado para confeccionar a curva padrão.

2 pontos	3 pontos	4 pontos	5 pontos	6 pontos	7 pontos	Varia	Não Respondeu
1	1	7	7	10	1	2	6

Todos os laboratórios determinam o potássio e, concomitantemente, o sódio em fotômetro de chama. Contudo, da mesma forma como no fósforo, só 83% dos laboratórios determinam a curva padrão (neste caso, a relação entre soluções padronizadas do elemento e a concentração lida pelo aparelho) e desses, só 62% a determinam por período inferior a uma semana (Tabela 17) e apenas 73% a confeccionam com quatro a sete pontos (Tabela 18), fatores que são considerados importantes na aplicação da técnica.

TABELA 17. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao tempo de determinação da curva padrão para a análise de potássio e sódio.

Um dia	Uma semana	Um mês	> Um mês	Não Respondeu
17	1	9	2	6

TABELA 18. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao número de pontos utilizado para confeccionar a curva padrão.

2 pontos	3 pontos	4 pontos	5 pontos	6 pontos	7 pontos	Varia	Não Respondeu
1	3	9	10	3	1	3	5

Com respeito à matéria orgânica, não há unanimidade na metodologia aplicada. Um grupo utiliza o método de Walkley & Black (sem aquecimento externo) e outro utiliza modificações do método de Schollenberg ou de Walkley & Black, com base no uso de aquecimento externo (Tabela 19). Assim mesmo, há uma certa unanimidade na determinação de carbono por titulação de oxirredução, empregando a difenilamina como indicador (Tabela 20).

TABELA 19. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao método de determinação de carbono orgânico empregado.

Aquecimento Externo	Aquecimento da Reação	Não Determina	Não Respondeu
11	18	4	2

TABELA 20. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao tipo de indicador utilizado na titulação de oxirredução do carbono orgânico.

Difenilamina	Outro indicador
22	7

Analisando agora a parte de escritório envolvida no processo de transferência das análises realizadas em laboratório para o usuário, alguns itens merecem ser avaliados.

A maioria dos laboratórios entrega os resultados num prazo não superior a duas semanas (94%), sendo que boa parte desses entrega antes de uma semana, o que pode ser considerado satisfatório (Tabela 21).

TABELA 21. Número de laboratórios do PAQLF em relação ao tempo de entrega de resultados praticado.

< 1 semana	1-2 semanas	> 2 semanas	Não Respondeu
19	14	1	1

Muitos laboratórios ainda não usam algum "software" para facilitar a impressão e o armazenamento de dados (Tabela 22). Dos que usam, a maioria desenvolveu seu próprio programa (Tabela 23). Tendo isso em vista, o laboratório de fertilidade do CNPS desenvolveu um programa, chamado "SOLOS", atualmente em fase de teste, que pretende colocar à disposição daqueles que utilizam seu método de análise.

TABELA 22. Número de laboratórios do PAQLF que utilizam algum tipo de "software" para organizar e imprimir os resultados analíticos.

Usa	Não Usa	Não Respondeu
13	21	1

TABELA 23. Número de laboratórios do PAQLF em relação à forma de aquisição do "software".

Próprio	Compra	Ganhou
10	1	2

Por último, é interessante observar que a grande maioria dos laboratórios que atualmente participam do PAQLF acha importante adotar o Selo de Qualidade como forma de atestar a qualidade dos seus resultados (Tabela 24).

TABELA 24. Número de laboratórios do PAQLF que apóiam o uso do selo de qualidade.

Apóia	Não Apóia	Não Respondeu
32	1	2

CRITÉRIOS PARA A INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

A base estatística para avaliar a precisão e exatidão dos laboratórios está descrita na íntegra no trabalho de Quaggio (1987), do qual serão apresentados somente alguns conceitos importantes para que se possa compreender e discutir a avaliação dos resultados analíticos que se fará a seguir.

ANÁLISE INDIVIDUAL DA AMOSTRA

Todos os resultados analíticos de uma mesma amostra, recebidos dos laboratórios participantes do PAQLF, são organizados a exemplo do que se observa na Tabela 25.

TABELA 25. Exemplo de apresentação dos resultados enviados pelos laboratórios que participam do PAQLF de uma amostra de solo, no caso a amostra 17/94.

Laboratório	pH	cmolc/dm ³				mg/dm ³			H + Al cmolc/dm ³	MO %
		Ca + Mg	Ca	Mg	Al	P	K	Na		
15	4,5	2,6	1,6	1	0,25	6	23*	11	4,62	2,81
22	5,3	3,1	-	-	0,34	7,2	57*	-	-	1,87
6	5,39	2,55	1,41	1,14*	0,06*	35,16*	27	-	7,42***	-
32	4,9	2,4	1,4	1	0,6*	8	39	18	4,9	2,5
31	4,8	2,6	2	0,6	0,4	6	41	16	5,72	3,25
30	4,9	2,9	-	-	0,3	8	15*	-	-	-
21	4,7	1,91	1,56	0,35	0,34	5	29	11	5,15	1,97
8	5,2	3,3*	2	1,3**	0,5	6,2	39	-	7,38***	1,7
26	5,1	2,3	1,7	0,6	0,4	6	41	-	5	2,7
28	4,8	2,2	1,3	0,9	0,3	7	31	14	5,3	2,22
11	4,9	2,5	1,5	1	0,4	6	39	179**	4,8	3,66*
9	5	1,9	1,2	0,7	0,3	6,7	32,4	21*	5,2	5,96**
29	5,1	2,2	1,7	0,5	0,3	4	27	11	4,6	2,4
33	4,9	2,3	1,4	0,9	0,3	5,7	34	15	5	-
1	5	2,5	2	0,5	0,3	9,4	45	-	8,5***	-
5	5,3	3,4**	2	1,4**	0,4	9	44	28**	-	-
18	5,3	3	2,3*	0,7	0,3	7,5	43	17	4,7	3,1
3	5	2,2	1,5	0,7	0,1*	5	35	16	6,3*	4,01*
19	4,9	2,2	1,5	0,7	0,4	9	40	18	5,6	2,1
4	5,1	1,7	1,26	0,44	0,39	6	29	11	3,29***	2,68
7	4,6	2,02	1,15	0,87	0,25	4	31	-	4,59	2,01
2	5	2,5	1,9	0,6	0,5	6	50	-	-	2,33
20	5,1	2,4	1,65	0,75	0,25	7	35	14	6,83**	-
13	5,2	2,8	-	-	0,2	5	42	-	-	0,62**
16	4,8	3	2,5*	0,5	0,25	5,5	44	-	4,2	2,8
10	4,8	2,1	1,7	0,4	0,5	6	46	-	-	3,3
Média 1	4,98	2,48	1,66	0,76	0,33	7,56	36,86	15,79	5,46	2,7
DP	0,22	0,43	0,34	0,28	0,12	5,69	8,87	4,52	1,22	1,05
CV	4,39	17,25	20,57	36,29	35,57	75,33	24,05	28,65	22,41	38,8
Máxima	5,4	3,3	2,2	1,2	0,5	13	50	23	7,3	4,27
Mínima	4,5	1,6	1,1	0,3	0,2	2	24	9	3,6	1,13
Média 2	-	2,45	1,59	0,71	0,34	6,45	37,54	14,85	5,16	2,63
DP	-	0,4	0,27	0,22	0,08	1,41	6,45	3,11	0,66	0,62
CV	-	16,14	16,66	30,92	24,41	21,92	17,19	20,94	12,77	23,6
Máxima	-	3,2	2,1	1	0,5	9	50	20	6,5	3,57
Mínima	-	1,7	1,1	0,4	0,2	4	25	10	3,8	1,7
Média 3	-	2,41	-	0,69	-	-	-	14,33	5,05	2,48
DP	-	0,36	-	0,2	-	-	-	2,66	0,51	0,48
CV	-	15,01	-	29,31	-	-	-	18,53	10,16	19,2
Máxima	-	3,1	-	1	-	-	-	20	6,1	3,44
Mínima	-	1,7	-	0,4	-	-	-	9	4	1,53

Obs.: Quanto maior o número de asteriscos, maior a discrepância dos resultados.

Com isso, para cada tipo de análise realizada (como, por exemplo, o pH) calcula-se a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação (CV). Desta forma, de acordo com o CV, cria-se um intervalo de confiança (valor máximo e mínimo), fora do qual se elimina o resultado discrepante e atribui-se a ele um asterisco. Nova rodada de cálculos é realizada, então, com os resultados que sobraram, calculando-se uma nova média, desvio padrão, coeficiente de variação (CV) e intervalo de confiança. Se algum resultado estiver fora do intervalo, ele é eliminado, sendo-lhe atribuído um asterisco e os resultados que saíram na primeira rodada recebem mais um asterisco. São realizadas, no máximo, três rodadas de cálculo, logo, um resultado só poderá receber, no máximo, três asteriscos.

Com base no que foi descrito acima, constrói-se uma tabela de resultados (Tabela 25), que é enviada, então, a cada laboratório. Quanto maior o número de asteriscos, maior a dispersão dos diversos resultados do laboratório em relação ao valor da última média.

De forma a se poder avaliar quais determinações têm apresentado maiores problemas analíticos, construiu-se a Tabela 26 com base, para cada análise, no percentual de laboratórios que receberam asteriscos em relação ao total.

TABELA 26. Percentual de laboratórios que tiveram algum asterisco nas amostras analisadas em 1994 (15 a 22) e em 1995 (23 a 30).

Amostra	pH	Ca + Mg	Ca	Mg	Al	H + Al	P	K	Na	MO
15	4	4	8	12	15	0	4	12	33	23
16	11	15	20	24	7	28	8	0	53	36
17	12	8	13	17	4	20	36	23	13	30
18	0	8	9	13	12	30	4	12	20	20
19	11	12	16	7	11	0	0	0	33	29
20	4	4	0	0	8	15	4	7	0	19
21	7	4	13	4	7	14	18	0	7	20
22	12	13	13	12	8	33	28	8	54	20
Média	7	8	11	11	9	18	13	8	27	25
DP	5	4	6	8	3	13	13	8	20	6
23	3	7	18	26	23	10	20	13	24	25
24	0	3	15	22	14	52	10	23	47	25
25	0	10	11	11	0	41	27	14	56	14
26	7	7	14	29	17	18	13	7	13	18
27	3	16	10	38	35	4	6	9	19	21
28	10	16	18	25	7	52	10	10	25	18
29	3	6	14	18	34	30	13	9	20	36
30	9	16	14	21	16	17	6	16	0	27
Média	4	10	14	24	18	28	13	13	25	23
DP	4	5	3	8	12	19	7	5	18	7

Considerando as análises realizadas por todos os laboratórios (pH, cálcio e magnésio, alumínio, potássio e fósforo), pode-se observar que o pH é a determinação que apresenta menos problemas, o que já era esperado por se tratar de metodologia mais simples.

As outras quatro determinações, em média, apresentam também uma faixa de erros pequena. Contudo, é aí que ocorrem os maiores erros individuais por amostra, notadamente no fósforo e potássio. Convém ressaltar que as amostras de solo variáveis, que são escolhidas para o PAQLF, visam testar a ampla faixa de detecção dos elementos em estudo. Um laboratório que está acostumado a receber amostras de uma mesma região normalmente estará acostumado com certos valores, o que pode "viciar" o analista ou o equipamento. Com respeito às outras análises, que não são obrigatoriamente realizadas e enviadas por todos os laboratórios, observa-se que os maiores problemas encontram-se, em ordem decrescente, na determinação de sódio, matéria orgânica, acidez potencial (H+Al), magnésio e cálcio.

Não se esperavam tantos problemas na análise do sódio, posto que sua determinação em fotômetro de chama é bem simples. Só se pode especular que esteja havendo problemas quanto à qualidade da água utilizada ou problemas de limpeza no sistema de nebulização/queimador. Esse último é importante de ressaltar-se, pois é comum ocorrer acumulação de argila fina na câmara de mistura, entre o nebulizador e o queimador, a qual passará a ser uma fonte de contaminação das amostras que serão lidas.

No caso da matéria orgânica, a grande discrepância se deve às variações na metodologia empregada, como se pode observar na Tabela 19.

O problema na análise de H+Al está, provavelmente, relacionado à qualidade do reagente empregado, principalmente do acetato de cálcio, e ao tempo de estocagem das soluções utilizadas, particularmente no caso do NaOH, cuja concentração pode mudar com o tempo de acordo com o contato com o CO₂ (processo de carbonatação).

O problema na determinação de magnésio advém do fato de que ele é obtido por diferença entre a análise conjunta de cálcio e magnésio e a análise isolada de cálcio. Logo, qualquer erro em alguma dessas análises levará, geralmente, a um erro em magnésio.

ANÁLISE CONJUNTA

Só é possível ser realizada se o laboratório analisou e enviou, em tempo hábil preestabelecido, os resultados das oito amostras enviadas ao longo do ano. Vale ressaltar, também, que só se computam nessa avaliação os resultados de pH, cálcio e magnésio, alumínio, potássio e fósforo, pois são as análises consideradas obrigatórias.

A inexatidão de cada laboratório (maior afastamento do valor mais provável) é avaliada, concomitantemente, de duas formas:

- a) soma de todos os asteriscos recebidos para cada determinação de todas as oito amostras enviadas no mesmo ano (Tabela 27);
- b) soma de todos os asteriscos recebidos para cada determinação média, que deriva da média para cada determinação das quatro amostras repetidas que foram enviadas no ano (Tabela 28).

TABELA 27. Exemplo de soma dos asteriscos atribuídos para um total de oito amostras de solo (no caso, n°. 23 a 30) analisadas durante o ano (no caso, 1995) nos laboratórios de fertilidade que participam do PAQLF.

Laboratório	pH	Ca+Mg	Al	K	P	Total	Taxa de Participação
1	2 (2)	7 (4)	6 (3)	10 (5)	7 (4)	32 (18)	4/4
2	0	1	1	0	5 (2)	7 (4)	4/4
3	0	0	6 (3)	0	0	6 (3)	4/4
4	2 (2)	0	5 (2)	0	0	7 (4)	4/4
5	0	0	0	0	1	1	3/4
6	0	0	1	0	0	1	2/2
7	0	0	0	1	2 (1)	3 (2)	4/4
8	1	3 (2)	3 (1)	4 (2)	0	11 (6)	4/4
9	0	1	0	1	0	2 (2)	2/4
10	0	1	0	2 (1)	0	3 (2)	2/4
11	0	0	3 (2)	0	0	3 (2)	1/4
12	0	5 (2)	5 (3)	0	0	10 (5)	4/4
13	2 (2)	4 (2)	3 (2)	4 (2)	4 (3)	17 (11)	4/4
14	0	0	2 (1)	0	0	2 (1)	4/4
15	0	0	3 (2)	3 (1)	3 (3)	9 (6)	3/4
16	0	2 (1)	1	2 (2)	0	5 (4)	3/4
17	1	0	3 (2)	1	2 (1)	7 (5)	4/4
18	0	1	2 (2)	0	0	3 (3)	4/4
19	0	1	0	0	4 (3)	5 (4)	4/4
20	0	0	0	0	0	0	4/4
21	1	2 (1)	4 (2)	2 (1)	3 (2)	12 (7)	4/4
22	0	2 (1)	6 (3)	7 (6)	3 (2)	18 (12)	4/4
23	0	0	2 (2)	2 (1)	0	4 (3)	3/4
24	1	2 (1)	4 (2)	0	3 (2)	10 (6)	3/4
25	0	0	2 (1)	1	0	3 (2)	4/4
26	1	2 (1)	0	0	0	3 (2)	4/4
27	0	0	3 (2)	3 (2)	4 (2)	10 (6)	3/4
28	0	1	0	0	0	1	4/4
29	0	3 (1)	0	3 (2)	0	6 (3)	3/4
30	0	1	2 (2)	0	4 (2)	7 (5)	4/4
31	0	0	0	0	0	0	4/4
32	0	0	4 (2)	0	0	4 (2)	3/4
33	0	0	0	0	2 (2)	2 (2)	4/4
34	0	2 (1)	0	1	0	3 (2)	3/3
35	0	0	0	1	1	2 (2)	3/3
36	1	1	3 (2)	0	0	5 (4)	2/2
37	0	0	3 (1)	0	0	3 (1)	1/1
39	0	0	0	0	0	0	1/1

Obs.: Números entre parênteses indicam o número de amostras que receberam pelo menos um asterisco.

TABELA 28. Exemplo de resultados médios de 4 repetições para as diferentes determinações analíticas e do valor mais provável (VP). No caso, a Tabela se refere às amostras 23, 26, 27 e 30/95.

Laboratório	Médias de Quatro Determinações					Total de Asteriscos
	pH	Ca + Mg	Al	P	K	
1	5,3	2,9	0,1*	15*	47	2
2	4,7	3,1	0,3	11	47	0
3	5,1	2,5	0,1*	8	41	1
4	5,2	2,4	0,4	10	39	0
7	5,1	2,6	0,3	9	35	0
8	5,0	3,3	0,4	9	48	0
12	5,2	2,4	0,3	8	41	0
13	5,2	2,6	0,2	9	54*	1
14	4,8	3,1	0,4	10	46	0
17	4,5*	2,5	0,4	9	38	1
18	4,9	3,1	0,2	9	38	0
19	4,8	2,5	0,3	12	41	0
20	5,0	2,7	0,3	9	36	0
21	5,0	3,0	0,3	10	40	0
22	4,7	3,1	0,3	10	56**	2
25	5,0	2,3	0,2	8	31	0
26	5,3	3,0	0,4	10	44	0
28	4,7	2,6	0,3	10	37	0
30	4,9	2,9	0,2	6	38	0
31	5,1	2,7	0,4	8	38	0
33	4,8	2,4	0,3	7	34	0
VP	5,0	2,7	0,3	9	40	-

Obs.: Quanto maior o número de asteriscos, maior a discrepância dos resultados.

A imprecisão de cada laboratório (menor reprodutibilidade do resultado) foi calculada com base na amostra repetida, através da média dos coeficientes de variação (CV) individuais das determinações de pH, cálcio e magnésio, alumínio, potássio e fósforo (Tabela 29).

De posse dos resultados de inexatidão e imprecisão, calcula-se um índice de excelência que serve como base para a classificação dos laboratórios. Com isso, o responsável técnico tem em mãos, além da noção do desempenho de seu laboratório, as informações básicas para detectar as suas principais fontes de erro analíticas.

TABELA 29. Exemplo de apresentação dos coeficientes de variação (CV) obtidos para as diferentes determinações e dos CV médios para cada laboratório, no caso referentes às amostras 23, 26, 27 e 30/95.

Laboratório	Média dos CV (em %)					CV Médio (%)
	pH	Ca + Mg	Al	P	K	
1	12	20	101	39	39	42,1
2	2	12	27	20	7	13,7
3	4	7	141	12	13	35,4
4	6	12	19	9	14	12,1
7	6	13	19	13	18	13,7
8	1	4	0	9	12	5,3
12	4	28	46	12	9	19,6
13	12	35	38	25	28	27,8
14	4	6	17	13	6	9,2
17	1	11	21	20	24	15,4
18	6	10	22	7	6	10,2
19	1	15	0	21	14	10,2
20	1	6	14	9	6	7,1
21	3	35	78	22	31	33,8
22	3	9	67	24	10	22,8
25	2	9	41	10	14	15,2
26	2	8	16	17	7	10,0
28	3	8	0	13	7	6,3
30	2	19	22	33	18	18,9
31	2	7	16	16	9	10,2
33	6	5	15	13	11	10,3

Para fins de avaliação do desempenho dos laboratórios, considera-se aqueles que pertencem ao Grupo B e A como aptos a produzir resultados analíticos confiáveis para o usuário. Como se pode observar pelas Tabelas 30 e 31, não houve uma alteração significativa do número de laboratórios nessas condições e o número de laboratórios fora do padrão de qualidade desejado é pequeno. Vale ressaltar, contudo, que se observarmos desde o início desse trabalho de análise de qualidade, na época um projeto do PNP sob o nº 024.92.803/8 (Tabela 32), ficará evidente que o objetivo principal do subprojeto está sendo atingido, ou seja, a exatidão e a precisão dos laboratórios participantes estão melhorando.

TABELA 30. Avaliação do desempenho dos laboratórios no ano de 1994.

Laboratório	Número de Asteriscos			Inexatidão %	Imprecisão %	IE %	Classificação	
	Total Anual	Total Repet.	Ponderado				Geral	Grupo
3	11	2	19	42	13,4	51,3	21°	C
4	1	0	1	2,5	8,2	94,6	4°	A
5	7	1	11	27,5	12,2	80	15°	B
6	13	1	17	42,5	39	59,2	20°	C
7	2	0	2	5	19,2	87,9	11°	B
8	1	0	1	2,5	9,6	93,9	6°	A
10	1	0	1	2,5	10,2	93,6	7°	A
13	6	1	10	25	20,4	77,3	17°	B
15	6	0	6	15	13	86	13°	B
16	8	0	8	20	14,2	82,9	14°	B
18	3	0	3	7,5	9,2	91,6	8°	A
19	2	0	2	5	13,4	90,8	9°	A
20	0	0	0	0	6,4	96,8	3°	A
21	5	0	5	12,5	13,2	87,1	12°	B
22	12	1	16	40	14,4	72,8	18°	B
26	0	0	0	0	4,2	97,9	2°	A
28	6	0	6	15	5,6	89,7	10°	B
29	1	0	1	2,5	9,4	94	5°	A
31	0	0	0	0	3	98,5	1°	A
32	5	2	13	32,5	8,6	79,4	16°	B
33	12	1	16	40	31,4	64,3	19°	C

Total Repet. = Total de repetições

IE = Índice de excelência

TABELA 31. Avaliação do desempenho dos laboratórios no ano de 1995.

Laboratório	Número de Asteriscos			Inexatidão %	Imprecisão %	IE %	Classificação	
	Total Anual	Total Repet.	Ponderado				Geral	Grupo
1	32	2	40	88,9	42,1	34	17°	C
2	7	0	7	15,5	13,7	85	9°	B
3	6	1	10	22,2	35,4	71	13°	B
4	7	0	7	15,5	12,1	86	8°	B
7	3	0	3	6,7	13,7	90	6°	B
8	11	0	11	24,4	5,3	85	9°	B
12	10	0	10	22,2	19,6	79	12°	B
13	17	1	21	46,7	27,8	63	15°	C
14	2	0	2	4,4	9,2	93	3°	A
17	7	1	11	24,4	15,4	80	11°	B
18	3	0	3	6,7	10,2	91	5°	A
19	5	0	5	11,1	10,2	89	7°	B
20	0	0	0	0,0	7,1	96	1°	A
21	12	0	12	26,7	33,8	70	14°	C
22	18	2	26	57,8	22,8	60	16°	C
25	3	0	3	6,7	15,2	89	7°	B
26	3	0	3	6,7	10,0	92	4°	A
28	1	0	1	2,2	6,3	96	1°	A
30	7	0	7	15,5	18,9	83	10°	B
31	0	0	0	0,0	10,2	95	2°	A
33	2	0	2	4,4	10,3	93	3°	A

Total Repet. = Total de repetições

IE = Índice de excelência

TABELA 32. Avaliação do desempenho dos laboratórios no ano de 1992.

Laboratório	Número de Asteriscos			Inexatidão %	Imprecisão %	IE %	Classificação	
	Total Anual	Total Repet.	Ponderado				Geral	Grupo
2	3	0	3	10	10,8	89,6	3°	B
3	4	0	4	13,3	7,2	89,7	2°	B
5	6	1	9	30	17,2	76,4	8°	B
7	3	0	3	10	17,8	86,1	4°	B
8	8	0	8	26,6	28,2	72,6	9°	B
9	8	0	8	26,6	10,8	81,3	7°	B
10	0	0	0	0	10,6	94,7	1°	A
11	9	1	12	40	30,4	64,8	12°	C
15	6	0	6	20	13,8	83,1	6°	B
16	27	0	27	90	14,6	47,7	14°	C
19	8	1	11	36,6	27,8	67,8	10°	C
21	14	0	14	46,6	19,6	66,9	11°	C
27	16	0	16	53,3	18,2	64,2	13°	C
28	6	0	6	20	8,2	85,9	5°	B

Total Repet. = Total de repetições

IE = Índice de excelência

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOLETIM INFORMATIVO (Sociedade Brasileira de Ciência do Solo). Campinas: SBCS, v.11, n.3, 1986.

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, v.12, n.2, p.61-69, 1987.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres / POTAFOS, 1991. p.89-115.

Tiragem: 200 exemplares

Produção editorial:

ACE - Setor de Comunicação Científica

Impressão:

SIN - Setor de Informação

ANEXO 1

LABORATÓRIOS QUE PARTICIPAM DO PAQLF - ANO 1996

Instituição	Responsável	Endereço	Telefone
ADUFOS	Donizete A. Da Silva	Caixa Postal 291 CEP 75701-970 Catalão (GO)	(062) 441-3307
CAUFES	Adilson Caten	Caixa Postal 16 CEP 29500-000 Alegre (ES)	(027) 552-1453
COOABRIEL	João L. Perinni	Caixa Postal 57 CEP 29780-000 S. Gabriel da Palha (ES)	(027) 727-1152
EBDA	Ariomar de C. Aguiar	Caixa Postal 024 CEP 47800-000 Barreiras (BA)	(073) 811-4354
EMATER-RIO	Abnyr K. de Mattos	Alameda S. Boaventura, 770 CEP 24120-191 Niterói (RJ)	(021) 625-6060
Embrapa-CNPA	José Gomes	Caixa Postal 174 CEP 58107-720 Campina Grande (PB)	(083) 341-3608
Embrapa-CNPAB	José Guilherme	Ant. Rio-São Paulo, km 47 CEP 23851-970 Seropédica (RJ)	(021) 682-1500
Embrapa-CNPAF	Nand K. Fageria	Caixa Postal 179 CEP 74001-970 Goiânia (GO)	(062) 261-1400
Embrapa-CNPF	Claudia Maia	Caixa Postal 319 CEP 83405-970 Colombo (PR)	(041) 359-1313
Embrapa-CNPGL	José R. Ferreira	Rod. MG 133, km 42 CEP 36155-000 Coronel Pacheco (MG)	(032) 215-8550
Embrapa-CNPH	Manoel V. Mesquita	Caixa Postal 218 CEP 70359-970 Brasília (DF)	(061) 556-5011
Embrapa-CNPMF	Antonia F.J. Magalhães	Caixa Postal 7 CEP 44380-000 Cruz das Almas (BA)	(075) 721-2120
Embrapa-CNPS	Daniel V. Pérez	R. Jardim Botânico, 1024 CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ)	(021) 274-4999
Embrapa-CPAA	Álvaro F. dos Santos	Caixa Postal 319 CEP 69048-660 Manaus (AM)	(092) 622-2012
Embrapa-CPAF-AC	Divonzil G. Cordeiro	Caixa Postal 392 CEP 69901-180 Rio Branco (AC)	(068) 224-4035
Embrapa-CPAF-RO	Antonio N.A. Rodrigues	Caixa Postal 406 CEP 78900-000 Porto Velho (RO)	(069) 222-3080
Embrapa-CPAO	Amoacy C. Fabricio	Caixa Postal 661 CEP 79804-970 Dourados (MS)	(067) 422-5122
Embrapa-CPAP	Paule J. Mendes	Caixa Postal 109 CEP 79320-900 Corumbá (MS)	(067) 231-1430
Embrapa-CPATC	Roberto A. de Souza	Caixa Postal 49001-970 CEP 49025-040 Aracaju (SE)	(079) 217-1300
Embrapa-CPATSA	Clementino M.B. Faria	Caixa Postal 23 CEP 56300-000 Petrolina (PE)	(081) 862-1711
Embrapa-CPATU	Eduardo J. M. Carvalho	Caixa Postal 48 CEP 66095-100 Belém (PA)	(091) 226-9845
EMCAPA (EEL)	Eli A. Fullin	Caixa Postal 62 CEP 29900-000 Linhares (ES)	(027) 371-1210
EMCAPA (EEMF)	Luis C. Prezotti	BR 262, km 94 CEP 29375-000 Aracê (ES)	(027) 248-1181
EMGOPA	Helio A. Meneses	R. Jornalista Geraldo Vale, 10 CEP 74610-060 Goiânia (GO)	(062) 532-1374
EMPARN	Júlio R. A. Amorim	Caixa Postal 77 CEP 59300-000 Caicó (RN)	(084) 221-2341
ESAM	Maurício de Oliveira	Caixa Postal 137 CEP 59625-900 Mossoró (RN)	(084) 321-6690
FUNDENOR	Lauro R. Rangel	Av. Presidente Vargas, 180 CEP 28050-010 Campos (RJ)	(0247) 23-1755
FUNTAC	Henrique Sant'Anna	Caixa Postal 395 CEP 69910-550 Rio Branco (AC)	(068) 226-2304
IPA (SEDE)	Francisco J.A. Cavalcanti	Av. Gal. San Martin, 1371 CEP 50761-000 Recife (PE)	(081) 445-2200
IPA-CARUARU	Maria C. L. da Silva	Caixa Postal 125 CEP 55000-000 Caruaru (PE)	(081) 721-7246
ITPSE	Maria G. D. Abreu	R. Campo do Brito, 371 CEP 49020-380 Aracaju (SE)	(079) 224-7300
SAADER-PMT	Sávio A. de R. Ribeiro	Av. Feliciano Sodré, 675 CEP 25963-001 Teresópolis (RJ)	(021) 742-3885
SOLOCRIA	Orlando C. de Castro	Av. Goiás, 5106, Qd. B, Lt. 8 CEP 74565-250 Goiânia (GO)	(062) 210-1622
SOUZA CRUZ	Marcus V. Vercillo	Av. Suburbana, 2066 CEP 21050-450 Rio de Janeiro (RJ)	(021) 582-7931
UAM (FCA)	José A. Leite	Av. Gal. Rodrigo O. J. Ramos, 3000 CEP 69077-000 Manaus (AM)	(092) 237-6060
UFAC	Manuel A. R. Neto	Caixa Postal 500 CEP 69915-900 Rio Branco (AC)	(068) 226-1422
UFAL (CECA)	José C. Lira	BR 104 - Norte, km 85 CEP 57072-970 Maceió (AL)	(082) 261-1688
UFCE (DCA)	Raimunda I. Da Costa	Caixa Postal 12168 CEP 60115-210 Fortaleza (CE)	(085) 288-9500
UFPB (CCA)	Ione A. Diniz	Caixa Postal 31 CEP 58397-000 Areia (PB)	(083) 362-2300
UFPB (LIS)	Lúcia H. G. Chaves	Av. Aprício Veloso, 882 CEP 58109-970 Campina Grande (PB)	(083) 333-1000
UFPI	José C. Cordeiro	R. Itapuã Rocha, 1871 CEP 64048-230 Teresina (PI)	(086) 232-1211
UFRPE	Mateus R. Ribeiro	R. Dom Manoel Medeiros, s/nº CEP 52171-900 Recife (PE)	(081) 441-4577
UFRPE (EEC)	Mário A. Lima Jr.	R. Angela Cristina C. P. de Luna, s/nº CEP 55810-000 Carpina (PE)	(081) 621-0848
UFRRJ - Campus Leonel Miranda	Luis A. Costa	Estrada do Açúcar, km 05 CEP 28020-560 Campos (RJ)	(0247) 22-5505