

NÚBIA ALMEIDA LEITE BRANDÃO

VARIABILIDADE EM ANÁLISES DE FERTILIDADE DO SOLO

Tese apresentada à Universidade Federal de Uberlândia,
como parte das exigências do Programa de Pós-graduação
em Agronomia – Doutorado, área de concentração em
Fitotecnia, para obtenção do título de “Doutor”.

Orientadora

Professora Dr.(a) Regina Maria Quintão Lana

Coorientadora

Professora Dr.(a) Denise Garcia de Santana

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

B817v Brandão, Núbia Almeida Leite, 1986
2017 Variabilidade em análises de fertilidade do solo / Núbia Almeida
Leite Brandão. - 2017.
150 p. : il.

Orientadora: Regina Maria Quintão Lana.
Coorientadora: Denise Garcia de Santana.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Agronomia.
Inclui bibliografia.

1. Agronomia - Teses. 2. Solos - Análise - Teses. 3. Solos -
Fertilidade - Teses. 4. Amostragem (Estatística) - Teses. I. Lana, Regina
Maria Quintão. II. Santana, Denise Garcia de. III. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. IV. Título.

CDU: 631

NÚBIA ALMEIDA LEITE BRANDÃO

VARIABILIDADE EM ANÁLISES DE FERTILIDADE DO SOLO

Tese apresentada à Universidade Federal de Uberlândia,
como parte das exigências do Programa de Pós-graduação
em Agronomia – Doutorado, área de concentração em
Fitotecnia, para obtenção do título de “Doutor”.

APROVADA em 19 de Junho de 2017.

Professora Dr.(a) Denise Garcia de Santana (coorientadora)	UFU
Professor Dr. Quintiliano Siqueira Schroden Nomelini	UFU
Professor Dr. Hamilton César de Oliveira Charlo	IFTM
Professor Dr. Luis Augusto da Silva Domingues	IFTM

Professora Dr.(a) Regina Maria Quintão Lana
ICIAG-UFU
(Orientadora)

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

A Jeová Deus.
Aos meus pais, Anderson e Neide.
À minha irmã, Milena.
Ao meu marido, Carlos Eduardo.
À minha princesinha, Nicole.

AGRADECIMENTOS

Ao único Deus verdadeiro JEOVÁ.
Aos meus pais Anderson e Neide.
À minha irmã Milena.
Ao meu marido Carlos Eduardo.
À minha pequena Nicole.
Ao programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal de Uberlândia.
À minha orientadora Regina Maria Quintão Lana.
À minha coorientadora Denise Garcia de Santana.
Ao Instituto Agronômico de Campinas e
e aos pesquisadores envolvidos direta ou indiretamente no desenvolvimento dos Ensaio
de Proficiência IAC para laboratórios de Análise de Solos para fins Agrícolas.
Ao Heitor Cantarella pela disposição e prontidão em fornecer os dados dos Ensaio de
Proficiência do IAC.
Aos laboratórios colaboradores.
Aos membros da banca examinadora.
À CAPES, ao CNPQ e à Fapemig pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO 1: Controle de qualidade de análises do solo	1
1 Introdução geral	2
2 Revisão bibliográfica	7
Referências	15
CAPÍTULO 2: Repetitividade e reprodutibilidade das análises do solo	19
Resumo	20
Abstract	21
1 Introdução	22
2 Material e métodos	24
2.1 Medidas absolutas e relativas de repetitividade e reprodutibilidade	27
2.2 Porcentagem de contribuição da variância de repetitividade sobre a variância de reprodutibilidade	28
2.3 Equações de regressão para coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade	28
2.4 Limites de coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade	30
3 Resultados e discussão	34
3.1 Resultados gerais	34
3.2 Análise básica de solos	45
3.2.1 Determinação do teor de fósforo	48
3.2.2 Determinação do teor de matéria orgânica	52
3.2.3 Determinação do pH	54
3.2.4 Determinação dos teores de potássio, cálcio e magnésio	56
3.2.5 Determinação da acidez trocável (teor de alumínio)	61
3.2.6 Determinação da acidez potencial (H ⁺ Al)	64
3.2.7 Determinação do teor de enxofre	66
3.3 Análise dos teores de micronutrientes	68
3.3.1 Determinações dos teores de ferro e manganês	69
3.3.2 Determinação dos teores de boro, cobre e zinco	72
3.4 Análise da Granulometria	78
3.4.1 Determinação dos teores de areia, silte e argila	80
3.4.2 Determinação dos teores de areia fina e grossa	84
4 Conclusões	86

Referências.....	87
CAPÍTULO 3: Estatísticas k e h de Mandel: porcentagem de erros graves e moderados em análises do solo	92
Resumo	93
Abstract.....	94
1 Introdução	95
2 Material e métodos.....	97
3 Resultados e discussão.....	103
3.1 Resultados por grupo analítico	103
3.2 Resultados por determinações	106
3.3 Resultados por laboratórios	114
4 Conclusões.....	124
Referências.....	125
ANEXOS	127

RESUMO

BRANDÃO, NÚBIA ALMEIDA LEITE. **Variabilidade em análises de fertilidade do solo**. 2017. 150 p. Tese (Doutorado em Agronomia/Fitotecnia) – Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais¹.

A análise de fertilidade do solo é o subsídio para uma adubação adequada, sendo, portanto, necessário que essa seja precisa e confiável. Estudar a variabilidade dos métodos utilizados no Instituto Agronômico de Campinas para análises de solo foi o objetivo geral deste trabalho. Oito laboratórios inscritos no Ensaio de Proficiência do IAC, com índice de excelência superior a 90% entre os anos de 2011 e 2015, foram selecionados e os resultados das análises de 20 amostras de solo, repetidas três vezes, utilizados para estimar o desvio padrão absoluto e relativo de repetitividade e de reprodutibilidade e as estatísticas k e h de Mandel, segundo a ISO 5725-2. Os métodos foram considerados repetíveis e reprodutíveis quando os coeficientes de variação de reprodutibilidade (CV_R) foram inferiores a 20%; com boa repetitividade e reprodutibilidade quando CV_R foram menores que 10%; pouco repetitivos e reprodutivos quando apresentaram CV_R superiores a 20% para algum teor analisado; e sem repetitividade e reprodutibilidade quando apresentavam CV_R sempre superiores a 20%. A eficácia dos métodos utilizados para análise do solo foi dependente do teor do elemento analisado, sendo que quanto menor a concentração do nutriente, maior o coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade de sua determinação. As determinações dos teores de potássio, enxofre, alumínio, cobre e zinco foram consideradas pouco repetíveis e reprodutíveis devido à imprecisão de resultados envolvendo a determinações desses elementos em baixas concentrações no solo. A determinação do teor de boro foi considerada sem repetitividade e reprodutibilidade. Todas as demais determinações da análise básica, de micronutrientes ou granulométricas apresentaram boa repetitividade e reprodutibilidade. Com exceção da análise dos teores de micronutrientes, no mesmo conjunto analítico, os laboratórios que eram repetitivos também eram reprodutivos. Os laboratórios que apresentaram ótima repetitividade na análise básica de solo, também apresentaram ótima repetitividade na análise dos teores de micronutrientes.

Palavras-chave: repetitividade, reprodutibilidade, estatísticas k e h de Mandel

¹ Orientadora: Regina Maria Quiantão Lana - UFU

ABSTRACT

BRANDÃO, NÚBIA ALMEIDA LEITE. **Variability in soil fertility analyzes.** 2017. 149 p. Thesis (Doctor Degree in Agronomy/Crop Science) – Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais².

The analysis of soil fertility is the subsidy for adequate fertilization, and therefore, it is necessary that this be accurate and reliable. Studying the variability of the methods used at the Instituto Agronômico de Campinas for soil analysis was the general purpose of this work. Eight laboratories registered in the IAC Proficiency Essay, with index of excellence superior to 90% between the years of 2011 and 2015, were selected and the results of the analysis of 20 soil samples, repeated three times, used to estimate the absolute and relative standard deviation of repeatability and reproducibility and the Mandel's k and h statistics, according to ISO 5725-2. The methods were considered repeatable and reproducible when the coefficients of variation of reproducibility (CV_R) were less than 20%; with good repeatability and reproducibility when CV_R were less than 10%; little repetitive and reproductive when presented CV_R superior to 20% for some analyzed content; and without repeatability and reproducibility when they presented CV_R always superior to 20%. The efficiency of the methods used for soil analysis was dependent on the content of the analyzed element, and the lower the nutrient concentration, the higher the coefficient of variation of repeatability and reproducibility of its determination. The determinations of the potassium, sulfur, aluminium, copper and zinc contents were considered little repeatable and little reproducible due to the imprecision of results involving the determinations of these elements in low concentrations in the soil. The determination of the boron content was considered without repeatability and without reproducibility. All other determinations of basic, micronutrient or granulometric analysis presented good repeatability and reproducibility. Except for the analysis of the micronutrient contents, in the same analytical set, laboratories that were repetitive, were also reproductive. The laboratories that presented excellent repeatability in the soil basic analysis also presented excellent repeatability in the analysis of micronutrient contents.

Keywords: repeatability, reproducibility, Mandel' k and h statistics

² Supervisor: Regina Maria Quiantão Lana

CAPÍTULO 1

CONTROLE DE QUALIDADE DE ANÁLISES DO SOLO

1 INTRODUÇÃO GERAL

Tem se falado muito sobre sustentabilidade. Essa preocupação também, e principalmente, tem de ser ativa na área agronômica, sendo necessário se fazer uma gestão consciente dos recursos naturais visando garantir o seu uso sustentável, suprimindo as necessidades atuais dos seres humanos sem comprometer o futuro das próximas gerações e garantindo que o desenvolvimento econômico resulte também em desenvolvimento social sem prejuízos ao meio ambiente.

Para fazer o uso consciente desses recursos é preciso levar em consideração as mudanças estruturais e químicas que alguns produtos agrícolas podem causar ao solo. Em suas condições naturais, o solo está em equilíbrio dinâmico e apresenta resistência a mudanças (NOVAIS et al., 2007). A retirada de espécies nativas e a introdução de espécies cultivadas, e subsequentemente o uso de produtos agrícolas, alteram, e muito, o equilíbrio do solo e podem resultar em degradação com perdas da estrutura e da qualidade de maneira irreversíveis.

Sendo assim, a adubação de culturas deve ser feita aplicando as quantidades de fertilizantes necessárias para obtenção da produtividade máxima econômica e sustentável, visando tanto evitar o desperdício de recursos naturais quanto o desequilíbrio químico e estrutural do solo.

Para que o produtor possa aplicar as dosagens corretas de fertilizantes e obter o resultado almejado, levando em consideração os fatores ambientais e fazendo o uso consciente dos recursos naturais, é necessário, que eles recorram à análise do solo. Esta técnica é uma das melhores formas para detecção dos fatores limitantes ao crescimento e produção vegetal, além de servir como base para a recomendação de calagem e fertilizantes (NOVAIS et al., 2007).

Visto que é importante que os resultados das análises do solo forneçam subsídios para a recomendação de adubação e calagem, é preciso garantir que esses serviços sejam adequados e acessíveis (BERNARDI, 2004). Além disso, os resultados precisam ser confiáveis e precisos. Para garantir a confiabilidade das análises de solo pelo menos duas vertentes são indispensáveis: a validação dos métodos utilizados e o controle de qualidade dos laboratórios.

A validação de métodos analíticos visa garantir que os métodos aplicados possam ser repetidos internamente e reproduzidos entre laboratórios sem grandes variações, independentemente da amostra avaliada e do teor do elemento analisado. O

controle de qualidade tem por objetivo certificar que o laboratório esteja apto a reproduzir os métodos validados e que os resultados obtidos sejam precisos e confiáveis.

Existe a orientação, por parte do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), que os métodos de ensaio químicos passem por processos de validação. Nesse processo, todos os dados relevantes no estudo como o planejamento, experimentos e resultados obtidos devem ser documentados e registrados de forma a possibilitar a rastreabilidade de todo o processo (INMETRO, 2007).

Mesmo sendo a validação de métodos uma prática bastante comum nas análises químicas em geral, as informações sobre a validação de métodos para análises de solo são poucas e de difícil acesso. Além disso, muitos métodos utilizados no Brasil foram desenvolvidos em outros países, há vários anos, para outros tipos de solo, e são utilizados e recomendados para a análise dos solos brasileiros, mesmo que se conheçam certas limitações em seu uso.

Por exemplo, o clássico método para determinar o teor de fósforo utilizando extrator Mehlich 1, foi desenvolvido na Carolina do Norte, nos Estados Unidos da América, no início dos anos 1950 por Mehlich e seus colaboradores (MEHLICH, 1953; NELSON et al., 1953). Mesmo sendo reconhecido que na presença de fosfatos apatíticos o extrator é totalmente inadequado para avaliar o fósforo disponível do solo (BRASIL; MURAOKA, 1997; SILVA; RAIJ, 1996) e de que existem outros extratores não seletivos, como a resina de troca iônica (RAIJ et al., 2001) e extratores validados, como o Mehlich 3 (ZHANG et al., 2008), o Mehlich 1 ainda é o mais utilizado nas determinações de fósforo no Brasil.

Sendo assim, é preciso verificar a validação dos métodos utilizados nas análises de solo brasileiro, pois é partes importante do sistema da qualidade do laboratório. Segundo o INMETRO, deve-se assegurar, desse modo, que somente métodos e procedimentos validados sejam utilizados (INMETRO, 2007) garantindo assim a qualidade das análises realizadas.

Além da utilização de métodos analíticos validados, como descrito acima, também é imprescindível que os laboratórios realizem o controle de qualidade de suas análises. O objetivo é ajudar na tomada de decisão quanto aos resultados analíticos obtidos, se são aceitáveis ou devem ser descartados (RAIJ et al., 2001). Porém, não deve se limitar apenas ao controle analítico, mas também envolver diversos outros cuidados que transcendem a análise (SILVA, 1999).

No controle interno de qualidade dos laboratórios, três etapas são fundamentais: a certificação, a participação do laboratório em ensaios de proficiência interlaboratoriais e a acreditação.

A certificação é o processo através do qual uma entidade certificadora concede uma garantia escrita, isto é, o certificado de que um produto, processo ou serviço está em conformidade com as respectivas exigências específicas (INMETRO, 2017). Para os laboratórios de análises de solo as normas estabelecidas são a NBR ISO/IEC 17025 (2005).

Os ensaios de proficiência interlaboratoriais visam permitir a comparabilidade de desempenho com diferentes laboratórios e fornecer subsídio para a implementação de ações preventivas para melhoria dos procedimentos. No Brasil existem cinco provedores de ensaio, os quais serão apresentados na revisão bibliográfica. Dentre estes, se destaca o Ensaio de Proficiência IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) para Laboratórios de Análise do Solo para fins Agrícolas de São Paulo (IAC, 2016) que é reconhecido pelo INMETRO (2017) e pelo Sistema Internacional de Informações sobre Ensaios de Proficiência (EPTIS, 2017).

Tanto a certificação quanto a participação em ensaios de proficiência são exigências para que o laboratório seja acreditado. A acreditação é o reconhecimento formal por parte de um organismo de acreditação de que um laboratório cumpre os requisitos previamente definidos e demonstra ser competente para realizar as suas atividades com confiança. No Brasil, o órgão de acreditação é a Coordenação Geral de Acreditação (CGCRE) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior.

Independentemente se em processos de validação de métodos ou em ensaios interlaboratoriais, a Organização Internacional de Padrões (ISO, 1994) e a Sociedade Americana para Ensaios de Materiais (ASTM, 1992) orientam que sejam estimadas as variâncias de repetitividade e de reprodutibilidade.

Quando utilizadas em processos de validação, estas estatísticas ajudam a estabelecer a variabilidade dos métodos em questão, fornecendo a variabilidade natural das determinações quando repetidas internamente (repetitividade) ou quando reproduzidas entre laboratórios (reprodutibilidade). Quando utilizada em ensaios interlaboratoriais, ajudam a verificar o desempenho dos laboratórios, informando se a

variabilidade das análises está acima, ou não, das variações aceitáveis e estabelecidas no processo de validação para repetitividade e para reprodutibilidade.

A aplicação de métodos estatísticos apropriados é uma tarefa importante em qualquer processo de controle de qualidade com várias abordagens estatísticas. Esta tornou-se uma prática essencial em muitas áreas desde a introdução do sistema de garantia de qualidade ISO (THATTIL; WIJESURIYA, 1999). A estimativa da precisão (repetitividade e reprodutibilidade) do teste é um passo importante do processo de validação e nos ensaios de proficiência, embora às vezes esquecido e negligenciado nas análises de solo. Como um componente da avaliação dos testes, as estimativas da repetitividade e reprodutibilidade de um ensaio são necessárias para avaliar a robustez e a transferência do método entre laboratórios (CARAGUEL et al., 2009).

A ISO 5725-2 (1994) recomenda que as estimativas de repetitividade e de reprodutibilidade sejam calculadas em variâncias, porém os valores de variância dependem da escala e da unidade de medição, sendo difícil comparar os valores com dados de validação anteriores (POWELL, 2009). Além disso, a interpretação dessas medidas pelos valores das variâncias não é simples, aparecendo a dificuldade de se decidir sobre qual laboratório ou lote apresenta inconsistência de resultados, sejam elas em relação à repetitividade ou a reprodutibilidade (NOMELINI, 2012).

Em contrapartida, o desvio padrão relativo ou coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade é uma medida adimensional, e tem por vantagem caracterizar a dispersão dos dados em relação ao valor médio. Além disso, o coeficiente de variação serve como um indicador da qualidade da medição, permitindo a comparação dos diferentes parâmetros e concomitantemente a comparação com os resultados de ensaios futuros (COOLS et al., 2004).

Assim, a documentação que apoia ensaios de proficiência ou processo de validação de métodos em nível de reprodutibilidade e repetitividade deve incluir estimativas do desvio padrão absoluto e do desvio padrão relativo (RIBANI et al., 2004). Além da verificação da repetitividade e da reprodutibilidade, as normas internacionais também sugerem a análise das estatísticas k e h de Mandel (1991) que identificam, respectivamente, laboratórios que não são repetitivos e que subestimam ou superestimam suas análises.

Estudar a variabilidade dos métodos utilizados para análises de solo é objetivo geral desta tese. Como objetivos específicos tem-se: fornecer uma revisão sobre os ensaios de proficiência existentes no Brasil, estimar o desvio padrão absoluto e relativo

de repetitividade e de reprodutibilidade dos métodos utilizados para análises de solo no Ensaio de Proficiência IAC e verificar, entre os laboratórios participantes desse ensaio, a frequência de determinações sem repetitividade e sem reprodutibilidade utilizando as estatística k e h de Mandel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao encaminhar uma amostra de solo para um laboratório a fim de se realizar a análise de fertilidade, espera-se, no mínimo, que os resultados obtidos sejam precisos. Para melhorar a precisão destas análises é sugerido aos laboratórios que realizem controles de qualidade frequentes.

O sistema de garantia da qualidade dos resultados analíticos é o conjunto de atividades desenvolvidas por um laboratório com objetivo de alcançar um padrão requerido de análise (THOMPSON; WOOD, 1995). Além da verificação diária e persistente dos fatores que continuamente interferem no processo, o controle de qualidade requer que os ensaios realizados pelo laboratório passem pelo processo de acreditação.

A acreditação é um sistema de avaliação para verificar o cumprimento das normas e dos padrões estabelecidos pela NBR ISO/IEC 17025 (2005) para laboratórios de ensaio e calibração. No Brasil é realizada pela Coordenação Geral de Acreditação (CGCRE) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Trata-se de um processo de caráter voluntário e representa o reconhecimento formal da competência de um laboratório ou organismo para desenvolver as tarefas de avaliação da conformidade, segundo requisitos estabelecidos.

A certificação e a participação dos laboratórios em ensaio de proficiência são parte integrante do processo de acreditação de laboratório pela Coordenação Geral de Acreditação (CGCRE) do INMETRO. A certificação é a verificação externa de cumprimento de padrões e normas internas estabelecidas pela NBR ISO/IEC 17025 (2005). As normas são voltadas para a melhoria dos processos, capacitação dos analistas, monitoramento do ambiente de trabalho e verificação da satisfação dos clientes, colaboradores e fornecedores.

Os ensaios de proficiência visam permitir a comparabilidade de desempenho com diferentes laboratórios e fornecer subsídio para a implementação de ações preventivas para melhoria dos procedimentos. Além disso, são fontes de assessoria técnica e orientação sobre problemas analíticos e procedimentos de medição e calibração. Sendo assim, bons desempenhos em atividades de ensaio de proficiência são levados em consideração no processo de acreditação de laboratórios mantidos pela CGCRE, sejam eles acreditação inicial ou na sua manutenção (INMETRO, 2017).

A política sobre a Participação em Atividades de Ensaio de Proficiência Nacionais e Internacionais é estabelecida pela International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) descrita na ILAC-P9:11 (2010), a qual reconhece que essa atividade é uma ferramenta fundamental para o processo de harmonização dos acordos multilaterais e bilaterais. A Política da ILAC demanda que organismos de acreditação como a CGCRE sejam capazes de avaliar se a participação dos laboratórios acreditados em atividades de ensaios de proficiência é efetiva, e que as ações corretivas necessárias sejam executadas.

Além de os laboratórios de ensaio e calibração serem orientados a obterem a acreditação, desde outubro de 2011 a CGCRE oferece a acreditação de provedores de ensaio de proficiência de acordo com os critérios da ABNT NBR ISO/IEC 17043 (2008). A acreditação de provedores de ensaios de proficiência também é de natureza voluntária, sendo concedida para qualquer produtor de materiais de referência, independente ou vinculado à outra organização, de entidade governamental ou privada, nacional ou estrangeira, independente do seu porte ou área de atuação. Fato é que, segundo o INMETRO não existe provedores de ensaios de proficiência para laboratórios de análises de fertilidade de solo que sejam acreditados (INMETRO, 2017).

Existem cinco provedores de ensaios de proficiência de laboratórios no Brasil (CANTARELLA et al., 2001), sendo quatro programas estaduais: Ensaio de Proficiência IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) para Laboratórios de Análise de Solo para fins Agrícolas de São Paulo (IAC, 2016), Programa Interlaboratorial de Controle de Qualidade de Análise de Solo de Minas Gerais (PROFERT, 2016), Comissão Estadual de Laboratórios de Análises Agronômicas do Paraná (CELA, 2016) e Programa de Avaliação da Qualidade de Análises de Solo da Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ROLAS, 2016), e um programa de âmbito nacional coordenado pelo Centro Nacional de Pesquisa em Solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) denominado Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF, 2016) (Tabela 1).

Tabela 1. Instituições responsáveis pelos ensaios de proficiência para laboratórios de análise de solo para fins agrícola no Brasil (CELA, 2016; IAC, 2016; PAQLF, 2016; PROFERT, 2016; ROLAS, 2016).

Programas de Ensaios de Proficiência	Instituição Responsável
Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solo para fins Agrícolas	IAC- Instituto Agronômico de Campinas
Programa Interlaboratorial de Controle de Qualidade de Análise de Solo - PROFERT	UFVJM – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Comissão Estadual de Laboratórios de Análises Agronômicas - CELA	UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Programa de Avaliação da Qualidade de Análises de Solo (Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal)– ROLAS	EMBRAPA Trigo (Rio Grande do Sul e Santa Catarina)
Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade - PAQLF	Centro Nacional de Pesquisa em Solos da EMBRAPA

Dentre os ensaios de proficiência, o realizado pelo Instituto Agronômico de Campinas (IAC) é o que conta com o maior número de laboratórios aderidos ao programa (Tabela 2). Esse número cresce a cada ano, saltando de 60 laboratórios na década de 90 para mais de 132 no ano de 2015 (CANTARELA et al., 2015). Muitos destes laboratórios também estão inscritos no Programa Interlaboratorial de Controle de Qualidade de Análise de Solo (PROFERT), sendo este ensaio o segundo com maior número de laboratórios inscritos. A inscrição de laboratórios em dois programas deve-se principalmente às diferenças nos métodos realizados para análise de fósforo e de micronutrientes.

Tabela 2. Número de laboratórios, representatividade dos estados brasileiros e países participantes dos cinco Ensaio de Proficiência realizados no Brasil (CELA, 2016; IAC, 2016; PAQLF, 2016; PROFERT, 2016; ROLAS, 2016).

Representatividade	Ensaio de Proficiência				
	IAC	PROFERT	CELA	ROLAS	PAQLF
Laboratórios participantes	132	115	36	28	109
Estados participantes	12	4	1	2	26 e DF ¹
Países participantes	Brasil, Uruguai, Guatemala, Paraguai e Angola	Brasil	Brasil	Brasil	Brasil, Argentina e Uruguai

¹ DF: Distrito Federal

Os métodos para a análise de solos para fins agrícolas, recomendados pelos cinco programas que realizam ensaios de proficiência de laboratórios no Brasil, variam entre si (Tabela 3). Em sua maioria, os programas optam pela adesão aos métodos de análises de solo recomendados pela EMBRAPA (2009). A exceção é o Ensaio de Proficiência do Instituto Agronômico de Campinas (IAC) que determina os teores de fósforo e de cátions trocáveis com o extrator resina e os micronutrientes Fe, Mn, Zn e Cu com DTPA (RAIJ et al., 2001), em vez de utilizar o extrator Mehlich-1 (OLSEN; DEAN, 1965). A determinação do pH também pode variar, sendo feita em CaCl₂, KCl ou em água.

Tabela 3. Métodos utilizados para a avaliação da qualidade das análises de fertilidade dos solos nos diferentes ensaios de proficiência dos laboratórios (CELA, 2016; IAC, 2016; PAQLF, 2016; PROFERT, 2016; ROLAS, 2016).

Análises	Programas				
	IAC	PROFERT	CELA	ROLAS	PAQLF
pH	CaCl ₂ ⁽¹⁾	H ₂ O ⁽²⁾ , KCl ⁽³⁾ ou CaCl ₂	CaCl ₂	H ₂ O	H ₂ O
P	Resina ⁽⁴⁾	Mehlich-1 ⁽⁵⁾	Mehlich-1	Mehlich-1	Mehlich-1
K e Na⁺	Resina	Mehlich-1	Mehlich-1	Mehlich-1	Mehlich-1
Ca²⁺ e Mg²⁺	Resina ou KCl	KCl	KCl	KCl	KCl
Al³⁺	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl
H + Al	SMP ⁽⁶⁾ ou Ca(OAc) ⁽⁷⁾	SMP ou Ca(OAc)	Ca(OAc)	SMP	SMP ou Ca(OAc)
S	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ⁽⁸⁾	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Ca(H ₂ PO ₄) ₂
Matéria orgânica	Walkley Black ⁽⁹⁾	Walkley Black	Walkley Black	Walkley Black	Walkley Black
Fe, Mn, Zn e Cu	DTPA ⁽¹⁰⁾	Mehlich-1	Mehlich-1	Mehlich-1	Mehlich-1
B	Água quente	Água quente	Água quente	Água quente	Água quente

⁽¹⁾ CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (1:2,5). ⁽²⁾ H₂O (1:2,5). ⁽³⁾ KCl 1 mol L⁻¹. ⁽⁴⁾ Resina mista (catiônica + anionica). ⁽⁵⁾ H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹. ⁽⁶⁾ Solução mista de cloreto de cálcio, cromato de potácio, acetato de cálcio e trietanolamina, com pH tamponado em 7,5. ⁽⁷⁾ Ca(OAc) 0,5 mol L⁻¹ a pH 7,0. ⁽⁸⁾ Ca(H₂PO₄)₂ 500 mg L⁻¹. ⁽⁹⁾ Carbono oxidável por Cr₂O₇²⁻ dosagem titulométrica ou colorimétrica. ⁽¹⁰⁾ Ácido dietilenotriaminopentaacético.

Essa variação entre os métodos utilizados nos ensaios de proficiência não permite a comparabilidade entre os programas de ensaios de proficiência. Um ensaio que atinge 77% dos seus laboratórios inscritos recebendo o selo de qualidade para as análises básicas, como foi o caso do ensaio do IAC no ano de 2014 (CANTARELLA et al., 2015), não pode ser considerado melhor em treinar seus laboratórios do que um ensaio que obteve apenas 40% dos laboratórios inscritos recebendo o selo.

Outro problema que surge com a diferença entre os métodos utilizados nos ensaios de proficiência é a falta de comparabilidade também entre os laboratórios participantes dos diferentes programas. Um laboratório que recebe o selo de qualidade do IAC pode não estar apto para o programa do PROFERT, por exemplo. Isso pode causar confusão entre os agricultores na hora de escolher o laboratório em que suas

análises serão realizadas, uma vez que, em muitos laboratórios, o agricultor pode decidir, pelo histórico de sua área, se a determinação de fósforo, por exemplo, será feita com o extrator Mehlich-1 (OLSEN; DEAN, 1965) ou resina (RAIJ et al., 2001). Caso ele opte pela análise em um laboratório que obteve o selo apenas do programa do PROFERT, mas deseja utilizar o extrator resina para a determinação do teor de fósforo e de cátions trocáveis (RAIJ et al., 2001), o resultado pode não ser preciso.

Os ensaios de proficiência para laboratórios no Brasil também são caracterizados, em sua maioria, pela regionalidade. Programas como os desenvolvidos pelo ROLAS e, principalmente, pelo CELA, possuem laboratórios inscritos apenas na sua região. O ensaio do PROFERT conta com laboratórios de outros estados, mas a grande maioria dos laboratórios inscritos é do estado de Minas Gerais. Situação parecida ocorre no ensaio realizado pelo IAC, em que a maioria dos laboratórios inscritos é do estado de São Paulo; porém esse programa já apresenta maior representatividade dos estados brasileiros (Figura 1).

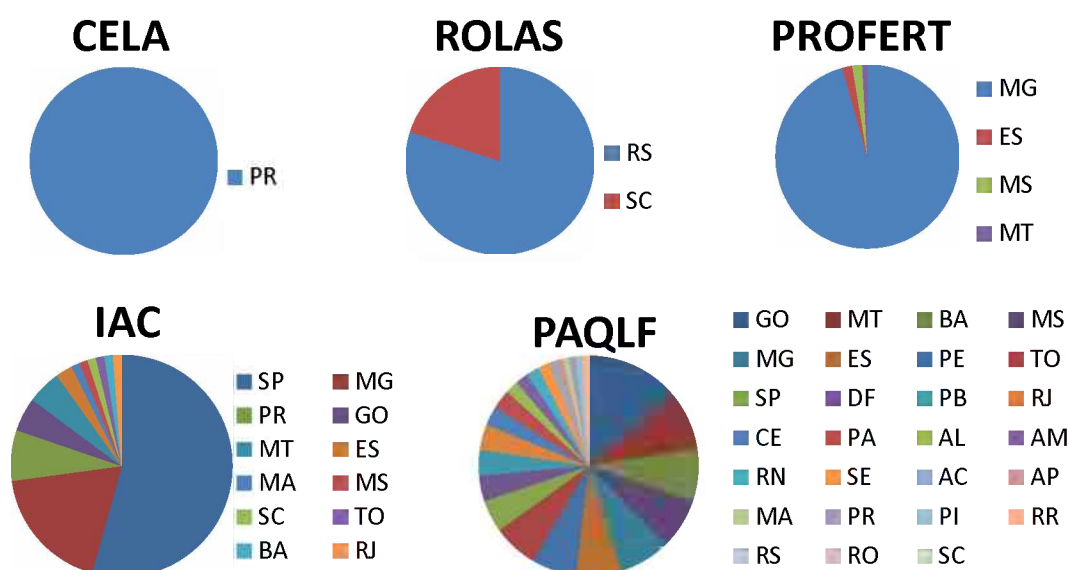


Figura 1. Representatividade dos estados nos cinco programas de controle de qualidade (CELA, 2016; IAC, 2016; PAQLF, 2016; PROFERT, 2016; ROLAS, 2016).

Atualmente, os laboratórios inscritos em ensaios de proficiência somam mais de 350. Porém, a conscientização da importância da participação nesses ensaios ainda é pequena em alguns estados. Mais da metade dos laboratórios inscritos são da Região Sudeste e Sul do Brasil, sendo 36% do estado de Minas Gerais, 13% do estado de São Paulo, 10% do estado do Paraná e 6% são do estado do Rio Grande do Sul (Figura 1). Os demais estados possuem individualmente menos de 10 laboratórios inscritos nos

ensaios, não representando mais de 5% dos laboratórios participantes dos programas (CELA, 2016; IAC, 2016; PAQLF, 2016; PROFERT, 2016; ROLAS, 2016).

Nota-se, portanto, que muitos laboratórios da região Norte e Nordeste não têm participado dos ensaios, provavelmente pela pouca difusão da importância destes programas nestas regiões. Neste contexto, o PAQLF (2016) tem desempenhado um importante papel no controle de qualidade das análises de solo, principalmente nas regiões norte e nordeste do país, sendo também o programa com maior participação dos estados brasileiros, realizando ensaios em laboratórios de 23 estados, no Distrito Federal e em dois laboratórios no exterior (Tabela 2 e Figura 1).

A ausência de unicidade dos ensaios e de comparabilidade entre as análises realizadas em diferentes estados dificulta a tomada de decisão de empresas, fazendo com que muitas destas enviem amostras de solo da região norte e nordeste para serem analisadas em laboratórios do estado de São Paulo e Minas Gerais.

Outro empecilho para a comparabilidade entre os laboratórios é a variação dos procedimentos estatísticos utilizados na avaliação dos mesmos nos ensaios de proficiência. O desempenho de qualquer laboratório pode variar dependendo do método estatístico aplicado em sua avaliação (SILVA et al., 2015). Um laboratório considerado apto para realizar as análises por um programa pode não ser considerado apto em outro.

Para possibilitar a comparação da qualidade das análises entre os laboratórios, a Sociedade Americana para Ensaios de Materiais (ASTM, 1992) e a Organização Internacional de Padrões (ISO, 1994) orientam que em ensaios de proficiência entre laboratórios de análises, ou em programas de controle de qualidade, o estudo da variabilidade seja feita pela análise de variância com um único fator.

A análise de variância com um único fator é um dos modelos estatísticos recomendados quando os resultados de um programa interlaboratorial são utilizados para estudar o efeito devido à variabilidade de laboratórios (CHUI et al., 2004). Nestes casos, as variâncias podem ser decompostas em repetitividade e reprodutibilidade que avaliam, respectivamente, a precisão e a acurácia das determinações (ISO, 1994).

Além de seu emprego em ensaios de proficiência laboratoriais, essas estatísticas também são recomendadas em processos de validação de métodos analíticos, informando a variabilidade dos mesmos e a confiabilidade dos resultados. As normas internacionais (ISO, 1994) também sugerem a análise das estatísticas k e h Mandel (1991) que identificam, respectivamente, laboratórios que não são repetitivos e que subestimam ou superestimam suas análises.

Desta forma, repetitividade e reprodutibilidade e as estatísticas k e h Mandel (1991) poderiam ser utilizadas tanto nos ensaios de proficiência de laboratórios para análises de fertilidade do solo, como em processos de validação dos métodos analíticos utilizados, possibilitando a padronização internacional no modo como os laboratórios e os métodos analíticos são avaliados.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E6 91/92. **Standard practice for conducting an interlaboratory study to determine the precision of a test method**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1992.
- BERNARDI, A. C. C. **Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) que usam o Método EMPRAPA**: resultados de 2003. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2004. (Comunicado Técnico, n. 23)
- BRASIL, E. C.; MURAOKA, T. Extratores de fósforo em solos da Amazônia tratados com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, n. 4, p. 599- 606, 1997.
- CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A.; ZAMBROSI, F. C. B.; ABRAMIDE, P. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas**: Relatório Anual. São Paulo: Instituto Agrônomo de Campinas, 2015.
- CANTARELLA, H.; WIETHÖLTER, S.; BERNARDI, A. C. C.; VITTI, G. C.; CANTARUTTI, R. B.; MUNIZ, A. S. Programas de avaliação de qualidade das análises de solo e de planta no Brasil. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 20-24, 2001.
- CARAGUEL, C.; STRYHN, H.; GAGNÉ, N.; DOHOO, I.; HAMMELL, L. Traditional descriptive analysis and novel visual representation of diagnostic repeatability and reproducibility: Application to an infectious salmon anaemia virus RT-PCR assay. **Preventive Veterinary Medicine**, Amsterdam, v. 92, n. 2, p. 9-19, 2009.
- CHUI, Q. S. H.; BISPO, J. M. A.; IAMASHITA, C. O. O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 993-1003, 2004.
- COMISSÃO ESTADUAL DE LABORATÓRIOS DE ANÁLISES AGRONÔMICAS. CELA. **Laboratórios participantes do ensaio de proficiência do CELA**. Disponível em: < <http://www.sbcs-nepar.org.br/cela>>. Acesso em: 27 set. 2016.
- COOLS, N.; DELANOTE, V.; SCHELDEMAN, X.; QUATAERT, P.; VOS, B.; ROSKAMS, P. Quality assurance and quality control in forest soil analyses: a comparison between European soil laboratories. **Accreditation and quality assurance**, New York, v. 9, n. 11, p. 688-694, 2004.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Rio de Janeiro: Embrapa Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2009.
- THE INTERNATIONAL PROFICIÊNCIA TESTING INFORMATION SYSTEM. EPTIS. **Provedores de ensaios de proficiência**. Disponível em: <<https://www.eptis.bam.de/eptis/WebSearch/main?searchTerm=&facetCountry=br&facetItemClassifications=Agriculture>>. Acesso em: 26 Abr. 2017.

INSTITUTO AGRÔNOMICO DE CAMPINAS (ENSAIO DE PROFICIÊNCIA DO IAC PARA LABORATÓRIOS DE ANÁLISE DE SOLOS PARA FINS AGRÍCOLAS. IAC. **Laboratórios participantes do ensaio de proficiência do IAC**. Disponível em: <<http://lab.iac.sp.gov.br/Relatorios/ListaLaboratoriosSite.asp>>. Acesso em: 27 set. 2016.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Informações sobre Ensaios de Proficiência**. Disponível em: <<http://inmetro.gov.br/credenciamento/ensaioProf.asp>>. Acesso em: 18 Abr. 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**: DOQ-CGCRE-008:2007. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 2007.

INTERNATIONAL LABORATORY ACCREDITATION COOPERATION. ILAC P9:11. **ILAC policy for participation in proficiency testing activities**. Silverwater: International Laboratory Accreditation Cooperation, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 17025. **General requirements for the competence of testing and calibration laboratories**. Geneva: International Organization for Standardization, 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 17043. **The new International Standard for proficiency testing. Accreditation and quality assurance**. Geneva: International Organization for Standardization, 2008.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 5725-2. **Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method**. Geneva: International Organization for Standardization, 1994.

MANDEL, J. The validation of measurement through interlaboratory studies. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, Gaithersburg, n. 11, p. 109-119, 1991.

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH₄. **North Carolina Soil Test Division**, Raleigh, p. 23-89, 1953.

NELSON, W. L. A.; MEHLICH, E. W. The development, evaluation, and use of soil tests for phosphorus availability. **Agronomy**, Madison, v. 4, p. 153-158, 1953.

NOMELINI, Q. S. S. **Enfoque estatístico na validação de métodos para teste de germinação de sementes florestais**. 2012. 171 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2007.

OLSEN, S. R.; DEAN, L. A. **Phosphorus, methods of soil analysis - Part 2:** Chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965.

PROGRAMA DE ANÁLISE DE QUALIDADE DE LABORATÓRIOS DE FERTILIDADE. PAQLF. **Laboratórios participantes do ensaio de proficiência do PAQLF.** Disponível em: <http://hotsites.cnps.embrapa.br/blogs/paqlf/wp-content/uploads/2009/10/participantes_2009.pdf>. Acesso em: 27 set. 2016.

POWELL, A. A. Evaluation of the controlled deterioration test as a repeatable and reproducible vigour test for *Brassica* species. **ISTA Method Validation Reports**, Basserdorf, n. 6, p. 92-123, 2009.

PROGRAMA INTERLABORATORIAL DE CONTROLE DE QUALIDADE DE ANÁLISE DE SOLO. PROFERT. **Laboratórios participantes do ensaio de proficiência do PROFERT.** Disponível em: <<http://www.profertmg.com.br/secao.htm?idSecao=48>>. Acesso em: 27 set. 2016.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais.** Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2001.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

REDE OFICIAL DE LABORATÓRIOS DE ANÁLISE DE SOLO E DE TECIDO VEGETAL (PROGRAMA DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ANÁLISES DE SOLO). ROLAS. **Laboratórios participantes do ensaio de proficiência do ROLAS.** Disponível em: <<http://milho.cnpt.embrapa.br:8081/rolas/s/rolas.publico.pListaEnderecosLaboratorios>>. Acesso em: 27 set. 2016.

SILVA, D. R.; ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; GONZÁLEZ, A. P. Statistical Methods for Evaluating Results from Soil Micronutrient Analyses in Interlaboratory Programs. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 46, n. 1, p. 57-71, 2015.

SILVA, F. C.; RAIJ, B. Avaliação da disponibilidade de fósforo, por diversos extratores, em amostras de solos cultivados com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 20, n. 1, p. 83-90, 1996.

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

THATTIL, R. O; WIJESURIYA, W. Evaluation of ISO recommendation on analysis of precision experiments for statistical quality control. **Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka**, Agalawatta, v. 82, p. 31-46, 1999.

THOMPSON, W.; WOOD, R. Harmonized guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 67, n. 4, p. 649-666, 1995.

ZHANG, H.; KARIUKI, S.; SCHRODER, J. L.; PAYTON, M. E.; FOCHT, C.
Interlaboratory validation of the Mehlich 3 method for extraction of plant-available
phosphorus. **Journal of AOAC International**, Arlington, v. 92, n. 1, p. 91-102, 2008.

CAPÍTULO 2

REPETITIVIDADE E REPRODUTIBILIDADE DAS ANÁLISES DE SOLO

RESUMO: Os laboratórios de análises de solo têm grande responsabilidade no setor agrícola e, independentemente da determinação realizada, espera-se que a mensuração seja confiável. Como todas as análises possuem variabilidade, o objetivo dessa pesquisa foi estudar as variâncias absolutas e relativas de repetitividade e de reprodutibilidade dos métodos utilizados nas análises de fertilidade de solo. Os dados para as estimativas de repetitividade e reprodutibilidade foram obtidos através do Ensaio de Proficiência do Instituto Agronômico (IAC) de Campinas para Laboratórios de Análise de Solos. Oito laboratórios que obtiveram conceito A e índice de excelência superior a 90% durante os anos de 2011 e 2015 no ensaio IAC foram selecionados e seus resultados utilizados para a estimativa de repetitividade e de reprodutibilidade de acordo com a ISO 5725-2. Os métodos foram considerados repetíveis e reprodutíveis quando os coeficientes de variação de reprodutibilidade (CV_R) foram inferiores a 20%; com boa repetitividade e reprodutibilidade quando apresentaram CV_R menores que 10%; pouco repetitivos e reprodutivos quando apresentaram CV_R superiores a 20% para algum teor analisado; e sem repetitividade e reprodutibilidade quando apresentavam CV_R sempre superiores a 20%. A eficácia dos métodos utilizados para análise do solo foi dependente do teor do elemento analisado, sendo que quanto menor a concentração do nutriente, maior o coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade de sua determinação. Nas determinações dos teores de fósforo, cálcio, magnésio, ferro e manganês, o coeficiente de variação de reprodutibilidade foi sempre inferior a 20%. As determinações do pH e do teor de matéria orgânica e da acidez potencial (H+Al) apresentaram coeficientes de variação de reprodutibilidade máximos ainda mais baixos, sendo sempre inferiores a 10%. As determinações da análise granulométrica apresentaram coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade inferiores a 5%. As determinações dos teores de potássio, enxofre e alumínio e dos micronutrientes cobre e zinco foram consideradas pouco repetíveis e pouco reprodutíveis devido à imprecisão de resultados envolvendo as determinações desses elementos em baixas concentrações no solo, apresentando coeficientes de variação superiores a 20% para alguns teores analisados. A determinação do teor de boro foi considerada sem repetitividade e sem reprodutibilidade por apresentar coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade sempre superiores a 40%, sendo aconselhável a revisão dessa metodologia.

Palavras-chave: Ensaio de Proficiência IAC, laboratórios, coeficientes de variação

ABSTRACT: Soil analysis laboratories have great responsibility in the agricultural sector and, independently of the determination made, the measurement is expected to be reliable. Since all analyzes have variability, the aim of this research was to study the absolute and relative variances of repeatability and reproducibility of the methods used in soil fertility analyzes. The data for the estimates of repeatability and reproducibility were obtained through the “Ensaio de Proficiência do Instituto Agrônomo (IAC) de Campinas para Laboratórios de Análises de Solo”. Eight laboratories that obtained concept A and index of excellence greater than 90% during the years 2011 and 2015 in the IAC assay were selected and their results used for the estimation of repeatability and reproducibility, according to ISO 5725-2. The methods were considered repeatable and reproducible when the coefficients of variation of reproducibility (CV_R) were less than 20%; good repeatability and reproducibility when they presented CV_R less than 10%; Little repetitive and reproductive when presented CV_R superior to 20% for some analyzed content; and without repeatability and reproducibility when they presented CV_R always superior to 20%. The efficiency of the methods used for soil analysis was dependent on the content of the analyzed element, and the lower the nutrient concentration, the higher the coefficient of variation of repeatability and reproducibility of its determination. In the determinations of phosphorus, calcium, magnesium, iron and manganese contents, the coefficient of variation of reproducibility was always less than 20%. The determinations of pH and organic matter content and potential acidity (H + Al) showed even lower coefficients of variation of reproducibility, being always lower than 10%. The determinations of the granulometric analysis showed a coefficient of variation of repeatability and reproducibility of less than 5%. The determinations of the potassium, sulfur and aluminium contents and the micronutrients copper and zinc were considered little repeatable and little reproducible due to the imprecision of results involving the determinations of these elements in low concentrations in the soil, presenting coefficients of variation superior to 20% for some analyzed contents. The determination of the boron content was considered without repeatability and without reproducibility because it presents coefficients of variation of repeatability and reproducibility always superior to 40%, being advisable the revision of this methodology.

Keywords: IAC Proficiency Test, laboratories, coefficients of variation

1 INTRODUÇÃO

Desde 1984 o Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) realiza um importante ensaio de proficiência para laboratórios de análise de solo para fins agrícolas. Os objetivos, além de realizar o ensaio de proficiência interlaboratorial para laboratórios públicos e privados, são promover a melhoria da qualidade das análises, promover a uniformização de métodos e procedimentos, e divulgar e promover a análise do solo como ferramenta para o conhecimento e uso do solo para benefício desta e de futuras gerações (CANTARELLA et al., 2016). Os dados consolidados, não confidenciais, estão à disposição do público.

Os métodos utilizados nas análises básicas, de micronutrientes e de textura do solo nos ensaios de proficiência do IAC estão consolidados e são descritos por Raij et al. (2001), sendo alguns destes desenvolvidos pelo próprio instituto. Esses incluem a extração de P, Ca, Mg e K pela resina de troca iônica, a determinação do pH em CaCl_2 e de H^+Al indiretamente, por meio da leitura de pH de solo na solução tampão SMP (CANTARELLA et al., 2016).

Independentemente do tipo de análises realizadas e do método utilizado, existem variações nos resultados analíticos. Conhecer essa variabilidade natural dos métodos facilita a tomada de decisão por parte tanto do laboratório quanto do contratante dos serviços, quanto à necessidade de repetir, ou não, uma análise a fim de verificar sua confiabilidade.

Entre as formas de medir essas variações estão as estimativas de repetitividade e de reprodutibilidade que mensuram, respectivamente, a variação dos resultados quando o método é repetido dentro do laboratório, ou reproduzido por outros, sendo a variância de repetitividade o próprio quadrado médio do resíduo (QM_{Resido}) da ANAVA e a reprodutibilidade, a soma desta com a variância entre laboratórios (BRANDÃO, 2013).

A verificação das variâncias de repetitividade e reprodutibilidade de métodos analíticos são indicadas pela ISO 5725-2 (1994) em ensaios de proficiência e em processos de validação de métodos, e o conhecimento dessas variâncias nas análises de solos são importantes na tomada de decisão, fornecendo informações sobre o método analítico e sobre circunstâncias em que este é mais confiável.

As expressões usuais de variância de repetitividade e reprodutibilidade descritas na ISO 5725-2 (1994) são preferencialmente expressas na forma de desvio padrão. Entretanto, Ribani et al. (2004) defendem que estudos de repetitividade e de

reprodutibilidade devem incluir estimativas de desvios padrão relativo. Neves e Cruz (2001) também relatam que para variáveis em que a dispersão é independente do valor médio é comum utilizar a variância ou o desvio padrão. Em casos contrários, porém, é recomendado utilizar uma medida adimensional da dispersão, tal como o coeficiente de variação.

Em detrimento das demais estimativas, o desvio padrão relativo ou o coeficiente de variação são medidas adimensionais e têm por vantagem caracterizar a dispersão dos dados em relação ao valor médio, permitindo a comparabilidade entre os valores. Em análises de solos para fins agrícolas, isso seria fundamental, uma vez que os resultados podem ser expressos, entre várias unidades de medidas, em mg dm^{-3} , g dm^{-3} , $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ e em g kg^{-1} .

Os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade são utilizados no estudo de métodos analíticos em diversas áreas como biomédica (PEIXOTO-SOBRINHO et al., 2008; LOURENÇO et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2008; WORTMANN, 2004) e química (FONSECA et al., 2004; RIBANI et al., 2004; PASCHOAL et al., 2008; GOUVEIA et al., 2009), porém pouco utilizados em análises de solo.

Entretanto, nas Comparações Interlaboratoriais do FSCC (Forests Soil Coordinating Centre) a avaliação de métodos e de laboratórios é realizada seguindo as normas internacionais ISO 5725-2 (1994) e os valores de reprodutibilidade expressos em coeficientes de variação, o que facilita a comparação entre determinações e entre anos de ensaio (COOLS et al., 2004).

Mesmo sendo uma medida adimensional, o coeficiente de variação exige valores de referência. A Associação Oficial de Químicos Analíticos (AOAC, 2000) estabelece limites aceitáveis para coeficientes de variação de repetitividade e reprodutibilidade para a validação de métodos analíticos. Ainda segundo a Associação, quanto menor a concentração das soluções maior é o coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade, podendo atingir até 20% e 32%, respectivamente.

A motivação dessa pesquisa foi a necessidade de estudar as variações absolutas e relativas, e estabelecer valores de referência para coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade dos métodos utilizados no IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) nas análises básicas de solo (MO, pH, H+Al, P, K, Ca, Mg, Al, S-SO₄²⁻), nas análises dos teores de micronutrientes (B, Cu, Fe, Mn e Zn) e na análise granulométrica (argila, silte, areia total, areia fina e areia grossa).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os dados para a verificação da variabilidade de repetitividade e reprodutibilidade dos métodos para as análises básicas do solo (MO, pH, H+Al, P, K, Ca, Mg e Al), de micronutrientes (B, Cu, Fe, Mn e Zn) e granulométricas (argila, silte, e areia) foram obtidos através dos Ensaio de Proficiência do IAC para laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas realizados entre os anos de 2011 e 2015 (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016).

A cada ano foram distribuídas, entre os laboratórios participantes, 20 amostras de solo, sendo que quatro destas foram repetidas três vezes. Os laboratórios participantes dos ensaios realizaram as análises básicas, de micronutrientes e granulométricas destes solos.

Os métodos de análise adotados pelo ensaio de proficiência IAC, detalhados por Rajj et al. (2001), foram os seguintes³ para a análise básica do solo: matéria orgânica por Walkley Black modificado, pH em CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), fósforo por resina de troca iônica, potássio, cálcio, magnésio por resina de troca iônica ou outro método para teores trocáveis, acidez potencial (H+Al) em tampão SMP, alumínio extraído com KCl e enxofre (S-SO_4^{2-}) em fosfato de cálcio; para a análise do teor de micronutrientes: boro em água quente, cobre, ferro, manganês e zinco em DTPA-TEA; para análise granulométrica: argila, silte e areia pelos métodos da pipeta ou densímetro.

Após realizar as análises do solo conforme os métodos descritos, os laboratórios foram classificados⁴, de acordo com o seu desempenho em cada conjunto analítico (básico, micronutrientes e granulometria), com conceitos A quando o índice de excelência foi maior ou igual a 90%; B quando o índice de excelência estava entre 75 e 89%; C, quando o índice de excelência estava entre 50 e 74%; ou D, quando o índice de excelência foi menor do que 50%.

Todos os laboratórios que obtiveram índice de excelência superior a 90% no ensaio de proficiência do IAC entre os anos de 2011 e 2015, tanto nas análises básicas como nas análises de micronutrientes, totalizando oito laboratórios, foram selecionados e seus dados utilizados para os procedimentos estatísticos deste estudo. Nas análises

³ Para mais informações sobre os métodos para análises de solo utilizados pelo ensaio de proficiência IAC consultar Rajj et al. (2001).

⁴ Para informações sobre os procedimentos estatísticos utilizados no ensaio de proficiência do IAC, incluindo o método de classificação dos laboratórios participantes, consultar Cantarella et al. (2016).

granulométricas, dentre os laboratórios com índice de excelência superior a 90%, foram selecionados oito laboratórios com as maiores médias entre os anos de 2011 e 2015. Como, nem todos os laboratórios realizam todas as análises e o conceito é dado independentemente em cada conjunto analítico, os oito laboratórios selecionados para análise básica e micronutrientes não foram os mesmos selecionados para a análise granulométrica.

Selecionados os laboratórios, os resultados das análises de solo das quatro amostras repetidas três vezes entre os anos de 2011 e 2015 (totalizando 20 amostras repetidas) foram novamente tabulados e submetidos a análises estatísticas de repetitividade e reprodutibilidade. Para os cálculos foi utilizado o banco de dados Charbon ISO 5725-2 no Microsoft Office Access desenvolvido pela Associação Internacional de Análises de Sementes (ISTA, 2007). Os resultados médios das análises de solo das 20 amostras repetidas destes cinco anos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Análises de solo básica, de micronutriente e granulométrica das vinte amostras repetidas utilizadas entre os anos de 2011 e 2015 no Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solo para Fins Agrícolas.

Número da amostra de Solo	P resina	MO	pH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia		
	mg dm ⁻³	g dm ⁻³															Total	Grossa	Fina
				mmol _c dm ⁻³					mg dm ⁻³								g kg ⁻¹		
Solo 1	24	35	5,1	3,0	32	16	40	0	7	0,27	3,9	10	20,6	1,7	503	130	370	214	156
Solo 2	5	31	4,4	1,5	22	9	58	5	29	0,32	1,8	22	41,3	1,1	572	170	257	96	161
Solo 3	15	41	4,1	1,0	13	4	82	10	19	0,33	5,1	27	13,4	1,3	541	133	325	218	108
Solo 4	13	29	4,8	1,1	27	6	43	1	6	0,23	3,7	10	12,6	1,4	497	141	361	205	156
Solo 5	8	20	4,6	1,6	10	5	28	2	5	0,19	1,8	24	38,3	2,2	178	61	760	363	397
Solo 6	10	30	4,3	3,3	11	7	49	5	9	0,27	1,4	60	8,8	1,8	363	82	556	423	132
Solo 7	13	14	4,4	1,1	11	5	39	4	8	0,20	0,6	33	10,7	4,4	267	82	651	419	232
Solo 8	11	32	4,8	1,8	21	12	47	1	9	0,25	3,5	11	17,3	1,4	494	109	397	249	148
Solo 9	13	14	4,4	1,2	11	6	38	4	8	0,20	0,6	33	11,9	4,4	269	80	651	423	229
Solo 10	17	24	4,2	2,0	11	5	56	8	7	0,21	6,8	147	8,3	1,7	225	105	670	541	128
Solo 11	5	25	4,4	0,9	10	5	43	4	8	0,28	1,9	46	5,6	1,0	300	79	621	402	219
Solo 12	9	38	4,3	0,9	18	5	66	6	18	0,35	5,5	29	10,4	1,8	556	125	319	210	109
Solo 13	30	31	6,3	4,9	52	27	14	0	5	0,37	1,6	17	10,3	6,5	268	80	652	411	241
Solo 14	277	26	5,4	6,9	44	13	30	0	4	0,28	2,2	44	6,7	7,8	368	102	530	364	166
Solo 15	6	21	4,4	1,0	12	8	31	2	4	0,25	0,3	41	9,4	0,9	114	43	843	363	481
Solo 16	12	47	4,6	1,8	17	8	59	2	12	0,25	2,7	36	10,6	1,6	446	170	385	177	208
Solo 17	5	29	4,7	0,7	20	17	40	1	19	0,18	10,2	38	14,4	2,2	552	195	253	163	90
Solo 18	54	32	5,0	3,2	29	12	40	0	7	0,25	5,3	21	21,3	0,9	467	336	197	94	103
Solo 19	10	36	5,2	3,3	50	12	33	0	11	0,45	3,1	15	40,5	3,9	468	100	432	288	144
Solo 20	13	33	4,8	8,4	15	10	39	2	10	0,25	1,7	61	9,4	3,2	370	100	530	380	150

2.1 Medidas absolutas e relativas de repetitividade e reprodutibilidade

Medidas de repetitividade e reprodutibilidade por determinação e por amostras de solo foram estimadas e expressas em desvio e coeficientes de variação. A variância de repetitividade (s_r^2), que estima a variabilidade dos métodos quando repetidos dentro do laboratório, foi calculada segundo a ISO 5725-2 (1994):

$$s_r^2 = \frac{\sum_{j=1}^b (n_j - 1) s_j^2}{\sum_{j=1}^b (n_j - 1)}, \quad (1)$$

sendo: $s_j^2 = \frac{\sum_{k=1}^{n_j} (y_{jk} - \bar{y}_{j.})^2}{n_j - 1}$, onde: b é o número de laboratórios; n_j é o número de repetições do j -ésimo laboratório; y_{jk} é o resultado da determinação de um dado elemento realizada pelo j -ésimo laboratório na k -ésima repetição e $\bar{y}_{j.}$ é a média das determinações do elemento obtida pelo j -ésimo laboratório.

A variância de reprodutibilidade (s_R^2), que avalia a variabilidade dos métodos analíticos quando reproduzidos por vários laboratórios, foi obtida pela expressão:

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2, \quad (2)$$

$$\text{sendo: } s_L^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\bar{n}_k}, \quad s_d^2 = \frac{\sum_{j=1}^b n_j (\bar{y}_{j.} - \bar{y}_{..})^2}{b - 1} \quad \text{e} \quad \bar{n}_k = \frac{1}{(b - 1)} \left(\sum_{j=1}^b n_j - \frac{\sum_{j=1}^b n_j^2}{\sum_{j=1}^b n_j} \right)$$

onde: s_r^2 é a variância de repetitividade (Equação 1); $\bar{y}_{j.}$ é a média das quatro determinações de um dado elemento obtida pelo j -ésimo laboratório; $\bar{y}_{..}$ é a média geral das determinações do elemento por amostra de solo; n_j é o número de repetições do j -ésimo laboratório; b é o número de laboratórios; $\bar{n}_k = n_j$ para dados balanceados

(mesmo número de repetições) e $\bar{n}_k \neq n_j$ para dados desbalanceados (número diferente de repetições).

A partir das variâncias foram calculados os desvios padrão de repetitividade (s_r) e de reprodutibilidade (s_R) e, com a divisão pelas médias das determinações de um dado elemento por amostra de solo ($\bar{y}_{..}$), foram obtidos os coeficientes de variação de repetitividade por: $CV_r = \frac{s_r}{\bar{y}_{..}} 100$ e de reprodutibilidade por: $CV_R = \frac{s_R}{\bar{y}_{..}} 100$.

2.2 Porcentagem de contribuição da variância de repetitividade sobre a variância de reprodutibilidade

Visto que a variância de reprodutibilidade foi dada por $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$, foi estimada também a porcentagem média de contribuição da variância de repetitividade sobre a variância de reprodutibilidade por $\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^a C_i}{a}$, onde a é o número de amostras de solo e C_i é a porcentagem de contribuição da variância de repetitividade sobre a variância de reprodutibilidade para a i -ésima amostra de solo dada por: $C_i = \frac{s_r^2}{s_r^2 + s_L^2} 100$.

2.3 Equações de regressão para coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade

Os coeficientes de variação de repetitividade das determinações das análises básicas, de micronutrientes e granulométricas de solo foram dados pela hipérbole:

$$cv_r(y) = 3,4506 + \frac{36,5091}{0,3165 + \bar{y}_{..}}, \quad (3)$$

com um coeficiente de determinação (R^2) igual a 96,97% e um erro padrão da estimativa (S_e) igual a 3,99%, sendo $\bar{y}_{..}$ igual a média geral, por amostra de solo, das determinações do elemento analisado em mg dm^{-3} para fósforo e enxofre; g dm^{-3} para matéria orgânica; $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para potássio, cálcio, magnésio e H+Al; mg dm^{-3} para boro, cobre, ferro e zinco; e g kg^{-1} para argila, silte e areia total, grossa e fina.

A equação de regressão para coeficientes de variação de repetitividade não se aplica as determinações do pH e do teor de alumínio por esses conjuntos de dados diminuir significativamente o coeficiente de determinação (R^2) das equações.

O coeficiente de variação de reprodutibilidade, também exceto para as determinações do pH e para teor de alumínio, foi dado por:

$$cv_R(y) = 4,1076 + \frac{43,4910}{0,3302 + \bar{y}_..} \quad (4)$$

com um coeficiente de determinação (R^2) igual a 97,65% e um erro padrão da estimativa (S_e) igual a 4,08% (Figura 1).

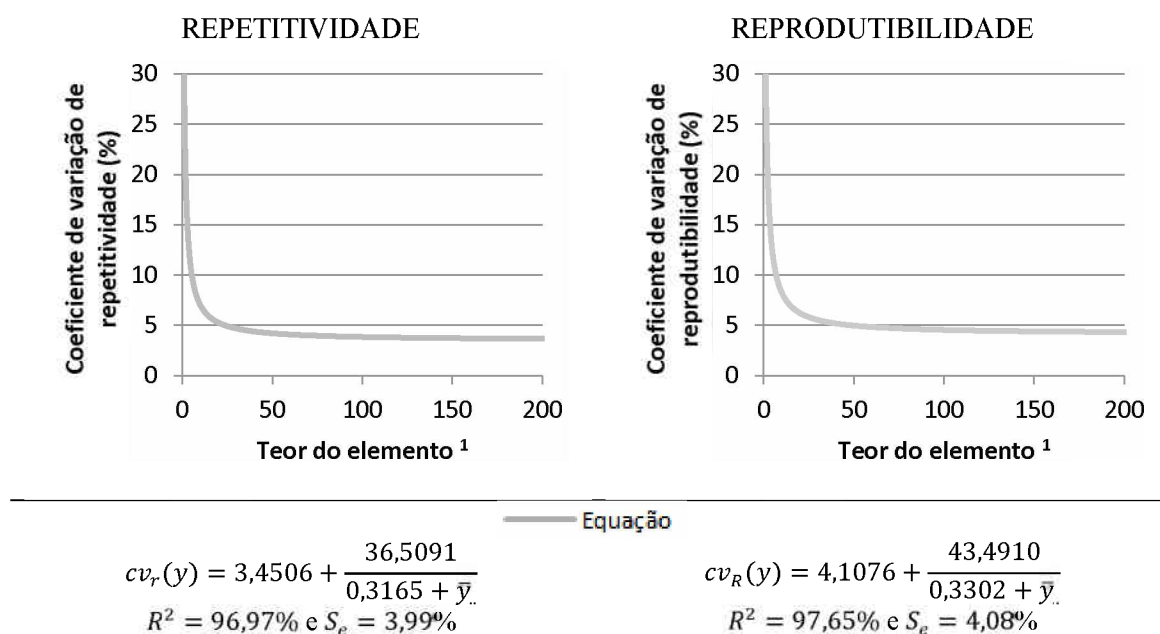


Figura 1. Equação dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações das análises básica, de micronutrientes e granulométrica do solo em função do teor¹ do elemento analisado.

¹ Para teores entre 5 e 277 mg dm⁻³ para fósforo, entre 14 e 47 g dm⁻³ para matéria orgânica, entre 0,7 e 8,4 mmol_c dm⁻³ para potássio, entre 10 e 52 mmol_c dm⁻³ para cálcio, entre 4 e 27 mmol_c dm⁻³ para magnésio, entre 14 e 82 mmol_c dm⁻³ para H+Al, entre 4 e 29 mg dm⁻³ para enxofre, entre 0,18 e 0,45 mg dm⁻³ para boro, entre 0,3 e 10,2 mg dm⁻³ para cobre, entre 10 e 147 mg dm⁻³ para ferro, entre 5,6 e 41,3 mg dm⁻³ para manganês, entre 0,9 e 7,8 mg dm⁻³ para zinco, entre 114 e 572 g kg⁻¹ para argila, entre 43 e 336 g kg⁻¹ para silte, entre 197 e 843 g kg⁻¹ para areia total, entre 94 e 541 g kg⁻¹ para areia grossa e entre 90 e 481 g kg⁻¹ para areia fina. Os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações do pH e do teor de alumínio não se aplicam às equações acima citadas.

Pelo fato de os erros padrão da estimativa das equações de repetitividade (3) e de reprodutibilidade (4) serem iguais a 3,99% e 4,08%, respectivamente, valores elevados

para a análise granulométrica, os coeficientes de variação de repetitividade das determinações desta análise, excepcionalmente também foram expressas por:

$$cv_r(y) = 0,6179 + 5,5852e^{-0,0089\bar{y}}, \quad (5)$$

com coeficiente de determinação (R^2) igual a 88,35% e erro padrão igual a 0,50%, sendo \bar{y} igual a média geral das determinações do elemento analisado, por amostra de solo. Em reprodutibilidade foi dado por:

$$cv_r(y) = 0,7563 + 6,7983e^{-0,0086\bar{y}}, \quad (6)$$

com coeficiente de determinação (R^2) igual a 92,69% e erro padrão igual a 0,48% (Figura 2).

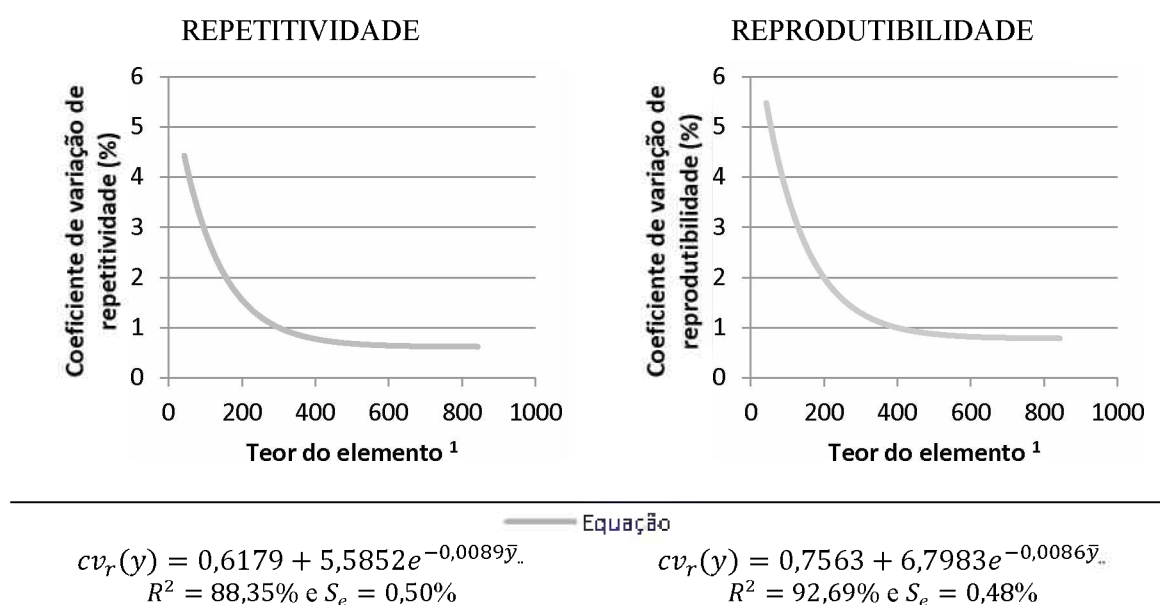


Figura 2. Equação dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações da análise granulométrica em função dos teores¹ de argila, silte ou areia em g kg⁻¹.

¹ Para teores entre 114 e 572 g kg⁻¹ para argila, entre 43 e 336 g kg⁻¹ para silte, entre 197 e 843 g kg⁻¹ para areia total, entre 94 e 541 g kg⁻¹ para areia grossa e entre 90 e 481 g kg⁻¹ para areia fina.

2.4 Limites de coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade

Os limites de coeficientes de variação de repetitividade foram estabelecidos pela equação:

$$\limite_r = 3 + \frac{150}{1,5 + \bar{y}_{..}} \quad (7)$$

e de reprodutibilidade por:

$$\limite_R = 4 + \frac{150}{1,5 + \bar{y}_{..}} \text{ ou } \limite_R = 1 + \limite_r \quad (8)$$

Para cada média $\bar{y}_{..}$, o coeficiente de variações de repetitividade foi classificado como aceitável, se menor do que o \limite_r , ou não aceitável, se maior ou igual ao \limite_r . O mesmo foi feito para o coeficiente de variação de reprodutibilidade (Figura 3).

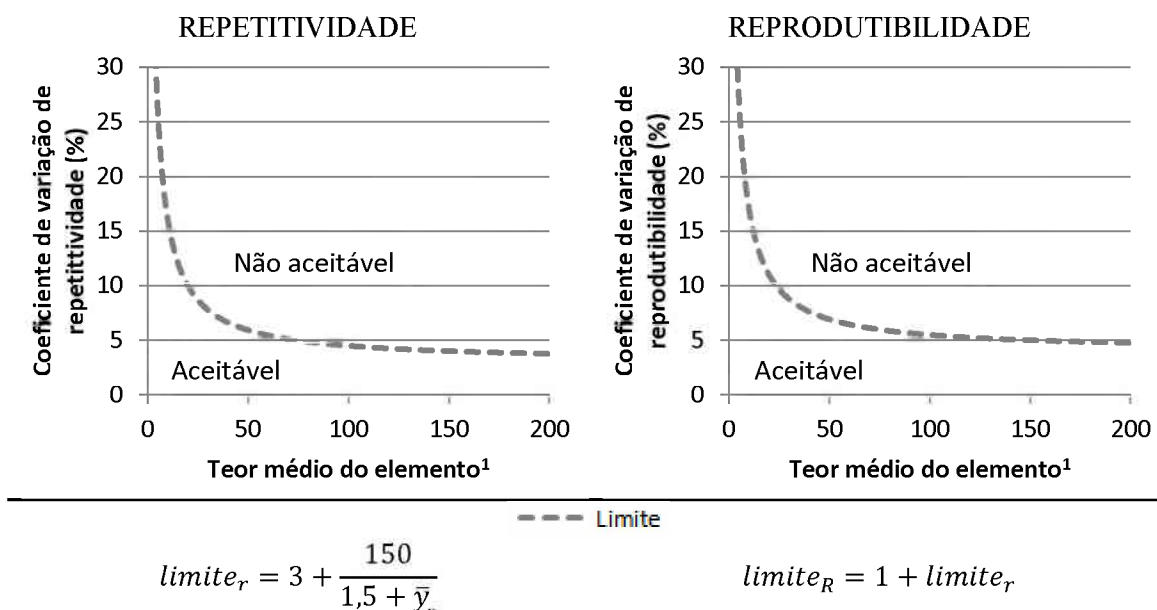


Figura 3. Equações limites de coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade de determinações das análises básicas, de micronutrientes e granulométricas em função do teor¹ do elemento analisado.

¹ Para teores entre 5 e 277 mg dm⁻³ para fósforo, entre 14 e 47 g dm⁻³ para matéria orgânica, entre 0,7 e 8,4 mmol_c dm⁻³ para potássio, entre 10 e 52 mmol_c dm⁻³ para cálcio, entre 4 e 27 mmol_c dm⁻³ para magnésio, entre 14 e 82 mmol_c dm⁻³ para H+Al, entre 4 e 29 mg dm⁻³ para enxofre, entre 0,18 e 0,45 mg dm⁻³ para boro, entre 0,3 e 10,2 mg dm⁻³ para cobre, entre 10 e 147 mg dm⁻³ para ferro, entre 5,6 e 41,3 mg dm⁻³ para manganês, entre 0,9 e 7,8 mg dm⁻³ para zinco, entre 114 e 572 g kg⁻¹ para argila, entre 43 e 336 g kg⁻¹ para silte, entre 197 e 843 g kg⁻¹ para areia total, entre 94 e 541 g kg⁻¹ para areia grossa e entre 90 e 481 g kg⁻¹ para areia fina. Os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações do pH e do teor de alumínio não se aplicam às equações acima citadas.

Os métodos para análises de solo foram considerados repetíveis e reprodutíveis quando apresentavam coeficientes de variação de reprodutibilidade inferiores a 20%, independentemente do teor do elemento analisado, seguindo recomendações da AOAC (2000). Além desta, quando os métodos apresentavam coeficientes inferiores a 10%, independentemente do teor, foram considerados com boa repetitividade e reprodutibilidade. Entretanto, quando a determinação de algum teor do elemento apresentou coeficientes de variação superiores a 20%, o método foi considerado pouco repetitivo e reprodutivo. Se aliado a isso, o método apresentou mais de duas determinações inseridas acima das faixas limites estabelecidas pelas equações 7 e 8, seja em repetitividade ou em reprodutibilidade, ou apresentou coeficientes de variação de reprodutibilidade sempre superiores a 20%, o método foi considerado sem repetitividade e sem reprodutibilidade, sendo aconselhável a revisão do mesmo (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação da determinação de acordo com o coeficientes de variação de reprodutibilidade ou o número de determinações acima dos limites críticos estabelecidos pelas equações 7 e 8.

Classificação da determinação	Coeficiente de Variação de reprodutibilidade
Boa repetitividade e reprodutibilidade	Sempre inferiores a 10%
Repetíveis e reprodutíveis	Sempre inferiores a 20%
Pouco repetitivo e reprodutivo	Com alguns coeficientes superiores a 20%
Sem repetitividade e reprodutibilidade	Sempre superiores a 20% e /ou mais de duas amostras de solo com resultados acima dos limites críticos

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados gerais

Para todas as determinações, a distribuição dos valores de repetitividade e de reprodutibilidade expressos em desvio padrão é semelhante à distribuição desses valores expressos em variância, por ser o desvio padrão a raiz quadrada da variância (LUNET et al., 2006). Assim, foram discutidos e representados em gráficos somente os valores de repetitividade e de reprodutibilidade expressos em desvio padrão e em coeficientes de variação por serem de mais fácil interpretação.

Mesmo sendo os laboratórios que executaram as análises, laboratórios com índice de excelência superiores a 90%, e que possuíam, por isso, conceito A pelo ensaio de proficiência IAC (CANTARELLA et al., 2016), as variabilidades entre laboratórios existiram, sendo que, independentemente se expresso em desvio padrão ou coeficiente de variação, as variações de reprodutibilidade foram, em geral, maiores do que as de repetitividade. Entretanto, estas diferenças foram relativamente pequenas (Tabelas do anexo A).

Pelo método proposto pela ISO 5725 (1994), a variância de reprodutibilidade corresponde à variação total, sendo composta pela soma da variância de repetitividade mais a variabilidade observada entre diferentes laboratórios (POWELL, 2009). Em um primeiro momento, a expressão de reprodutibilidade ($S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$) formada pela soma da variância de repetitividade (S_r^2) e da variância de laboratório (S_L^2) pode causar a impressão de que reprodutibilidade (S_R^2) é sempre maior que repetitividade. Porém, quando S_r^2 for maior que S_d^2 , a expressão $S_L^2 = \frac{S_d^2 - S_r^2}{\bar{n}_k}$ torna-se negativa e a reprodutibilidade é menor que a repetitividade. Desta forma, em ensaios interlaboratoriais, a variância gerada pela diferença entre repetições pode ser maior que a variância gerada pela diferença entre laboratório e vice-versa.

Sendo assim, a proximidade dos valores de repetitividade e de reprodutibilidade foi devido à pequena contribuição da variância de laboratórios (S_L^2) para a variância de reprodutibilidade, indicando que a maior fonte de variação em análise do solos foi a variabilidade entre repetições e não entre laboratório. Além disso, das 380 determinações repetidas três vezes, em 5% dos casos, a variância S_r^2 foi maior que a S_d^2 , tornando S_L^2 negativa, e consequentemente, a variância de repetitividade maior do que a

de reprodutibilidade. Essa ocorrência foi mais frequente nas determinações dos teores de fósforo e matéria orgânica, indicando que para estas determinações as variabilidades internas podem, em alguns casos, ser superiores às variabilidades entre laboratórios (Tabelas do anexo A).

Em análises de distribuição granulométrica de areia e cascalho em solos de rio de acordo com a Norma SRPS U.B1.018 (2005), em três das doze peneiras utilizadas ocorreram variâncias de repetitividade (S_r^2) maiores do que S_d^2 , tornado a variância entre laboratórios (S_L^2) negativa, isso resultaria em desvio padrão de reprodutibilidade menor do que os de repetitividade. Entretanto Urosevic et al. (2012), diferentemente deste trabalho, nestes casos, consideraram a variância entre laboratórios (S_L^2) nula e consequentemente, reprodutibilidade igual a repetitividade.

Por outro lado, assim como nesse estudo, em outros trabalhos também foram mantidas as variâncias de reprodutibilidade menores do que as variâncias de repetitividade quando as variâncias entre laboratórios (S_L^2) foram negativas. Na literatura encontram-se os casos das análises de germinação de sementes de espécies florestais brasileiras (BRANDÃO, 2013), de sementes de milho (MATTHEWS et al., 2011), de nabo forrageiro (KATAOKA, 2009), de girassol (DUCOURNAU et al., 2008), de ervilha (FIEDLER et al., 2008) e de *Vicia faba* L. (DUCOURNAU et al., 2009). Nesses estudos, as variâncias de reprodutibilidade, em geral, foram superiores às de repetitividade. Contudo, também ocorreram amostras em que a variância de repetitividade foi maior.

Todas as determinações apresentaram contribuições médias da variância de repetitividade sobre a variância de reprodutibilidade superior a 70%. Em cerca de 30% das determinações, a variância de repetitividade contribuiu com mais de 90% das variâncias. Um exemplo foi a determinação do teor de enxofre que apresentou a contribuição média mais elevada neste estudo, sendo superior a 90% (Figura 4).

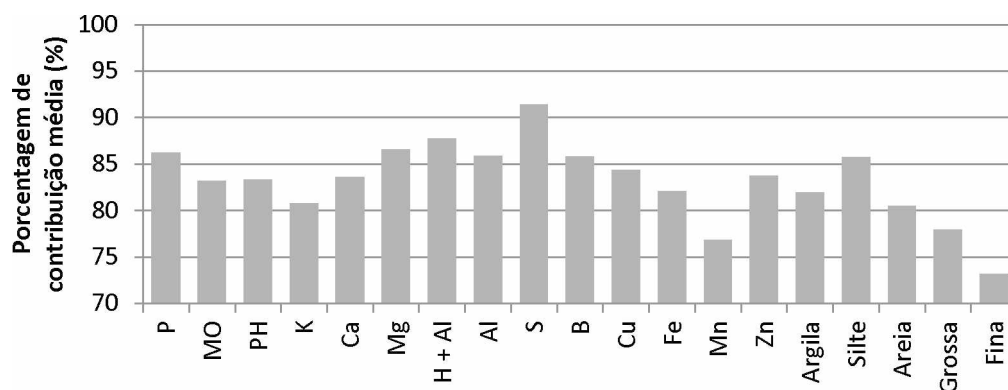


Figura 4. Porcentagem de contribuição média da variância de repetitividade na variância de reprodutibilidade das determinações da análise básica, de micronutrientes e granulométrica do solo.

As maiores contribuições ocorreram, além da determinação do enxofre, para a determinação do teor da acidez potencial (H+Al), com contribuição de 88%; na determinação do teor de magnésio, com contribuição de 87%; e nas determinações do teor de alumínio, fósforo, boro e silte, com contribuições médias de 86%. As determinações do teor de areia fina e de areia grossa apresentaram as menores contribuições da variância de repetitividade na variância de reprodutibilidade, sendo em média de 73% e 78%, respectivamente (Figura 4). Para estas determinações, as variações entre laboratórios são mais perspectivas.

Apenas 10% das determinações apresentaram variâncias de repetitividade contribuindo com menos de 70% das variâncias de reprodutibilidade, ocorrendo principalmente para a análise granulométrica do solo e mais especificamente para o teor de areia. Isso confirma que as maiores fontes de variação são devidas as diferenças entre repetições e não entre laboratórios.

Para as determinações que possuem maiores contribuições de repetitividade, como no caso do enxofre, da acidez potencial e do magnésio, pouco influencia o laboratório em que a análise foi realizada, as variações foram bastante semelhantes às que ocorreram internamente entre as repetições. Em contrapartida, para contribuições de repetitividade mais baixas, as variações entre os laboratórios podem ser mais perceptivas, indicando que os laboratórios podem ter maior dificuldade em reproduzir esse método do que em repeti-los internamente.

Casos de determinações de análises de solo com maiores fontes de variações entre os laboratórios foram relatados por Pelovuori (1999), em que valores de desvio padrão de reprodutibilidade foram notavelmente superiores aos de repetitividade na

determinação do teor de fósforo extraído por acetato de amônio, e nas determinações do teor de matéria orgânica e da textura do solo pelo método do tato-aparência. Nas determinações de carbono orgânico total, do teor de nitrogênio e da capacidade de troca catiônica de amostras de solo pela técnica de Espectroscopia de reflexão infravermelha próxima (NIR), o desvio padrão de reprodutibilidade chegou a ser mais do que o dobro do desvio padrão de repetitividade, segundo Genot et al. (2011). Também foi relatado por Campos et al. (1999) variâncias de reprodutibilidade superiores as de repetitividade em resultados de simulação obtidos para a variável pH por um programa em linguagem de Sistema de Análises Estatísticas (SAS).

A variabilidade das análises foi determinada principalmente pela concentração do elemento no solo, sendo que, em geral, quanto maior o teor do elemento, maior o desvio padrão tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade (Figura 5). O aumento do teor do elemento no solo também resultou em maior variabilidade entre os próprios desvios padrão, sendo que dentre as determinações de elementos com elevados teores no solo (acima de 100 g kg^{-1} para as análises granulométricas e acima de 100 mg dm^{-3} para as determinações de fósforo e ferro), foi possível encontrar desvios padrão de repetitividade e de reprodutibilidade oscilando entre 2 e 7 g kg^{-1} para areia, silte e argila (Tabela 5A do anexo A), ou entre 2 e 9 mg dm^{-3} para fósforo (Tabela 1A do anexo A) e ferro (Tabela 3A do anexo A).

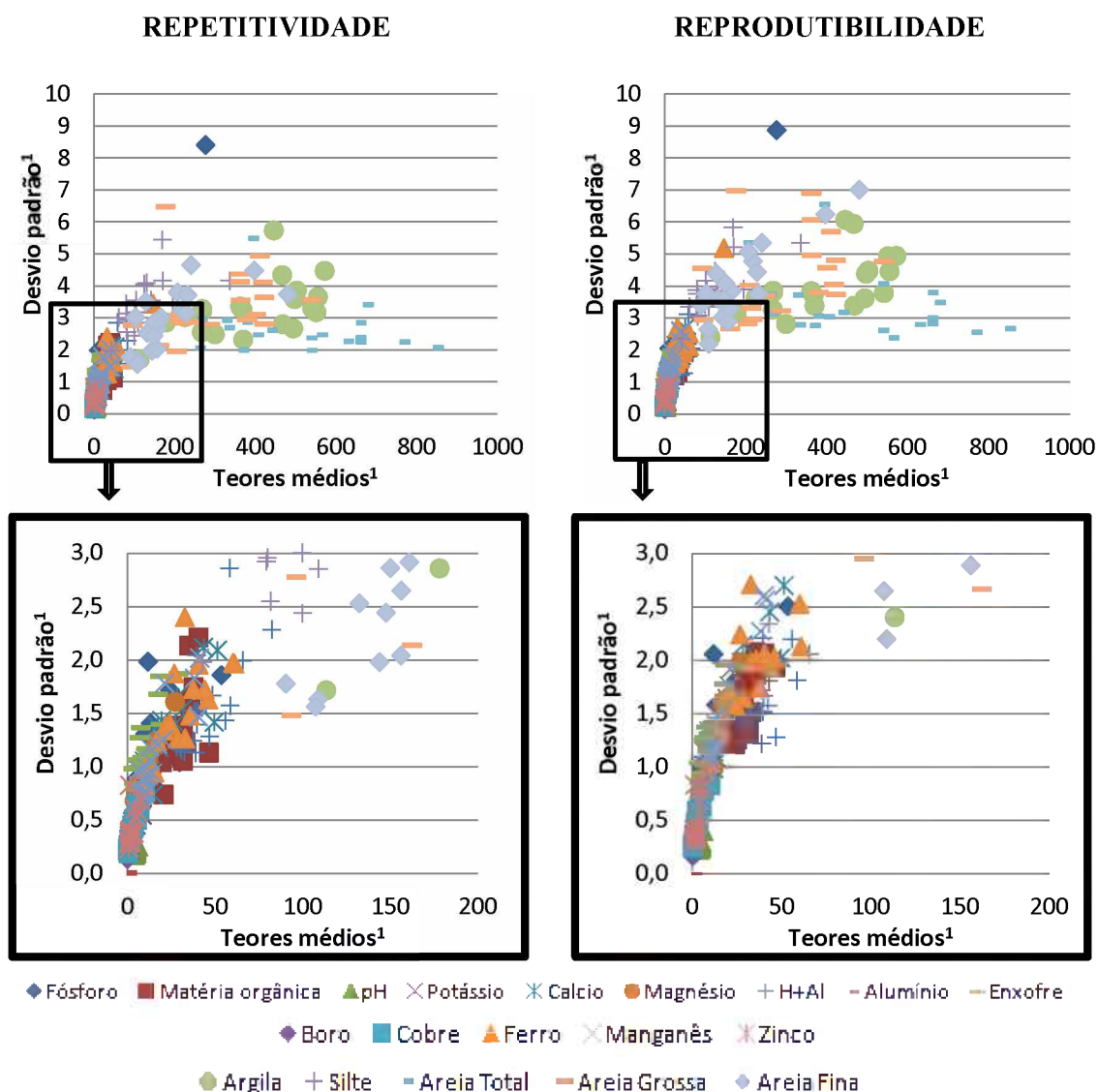


Figura 5. Dispersão dos valores de desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade em função dos teores¹ dos elementos determinados nas análises básica, de micronutrientes e na análise granulométrica de solo.

¹ Fósforo e enxofre em mg dm^{-3} ; matéria orgânica em g dm^{-3} ; potássio, cálcio, magnésio, alumínio e H+Al em $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; boro, cobre, ferro e zinco em mg dm^{-3} ; argila, silte e areia total, grossa e fina em g kg^{-1} .

O aumento do desvio padrão com o aumento do teor do elemento no solo pode ser observado analisando os resultados de desvio padrão obtidos nas determinações de fósforo e de boro, ambos expressos em mg dm^{-3} . O boro foi um dos nutrientes encontrados em menor teor nos solos analisados e sua determinação apresentou em geral os menores valores de desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade. Um exemplo foi a amostra de solo de número 10, em que os laboratórios, na análise de micronutriente, informaram um teor médio de boro igual a $0,21 \text{ mg dm}^{-3}$ com um desvio padrão de repetitividade entre as determinações igual a $0,13 \text{ mg dm}^{-3}$ (o valor de desvio

padrão mais baixo encontrado nessa pesquisa), e um desvio padrão de reprodutibilidade igual a $0,17 \text{ mg dm}^{-3}$ (Tabela 3A do anexo A).

Porém, quando elementos com maior teor no solo eram avaliados, as determinações apresentavam, em geral, maiores desvios padrão, devido a própria grandeza da unidade de medição. Como exemplo, na amostra de solo de número 14 os laboratórios constataram um valor médio do teor de fósforo igual a 277 mg dm^{-3} . Essa determinação apresentou o maior desvio padrão encontrado nessa pesquisa tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade, sendo respectivamente iguais a 8 e 9 mg dm^{-3} (Tabela 1A do anexo A).

Sendo assim, a análise granulométrica, por contabilizar os componentes encontrados em maiores teores no solo (argila, silte e areia), apresentou, em geral, os valores mais elevados de desvio padrão tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade podendo, contudo, esses desvios variarem entre 2 e 7 g kg^{-1} (Tabela 5A do anexo A). Em contrapartida, as determinações dos teores de potássio e dos micronutrientes boro, cobre e zinco foram as determinações que em geral apresentaram os menores valores de desvio padrão, tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade.

A relação entre a concentração dos elementos no solo e a qualidade de análises de solo também foi observada por Genot et al. (2011) em determinações de carbono orgânico total, do teor de nitrogênio e da capacidade de troca catiônica de amostras de solo pela técnica de Espectroscopia de reflexão infravermelha próxima (NIR); por Cools et al. (2003, 2006, 2010) nas Comparações Interlaboratorial do Centro de Coordenação dos Solos Florestais (FSCC) utilizando métodos descritos no manual do mesmo (FSCC, 2003); por Peltovuori (1999) em determinação do teor de fósforo extraído por acetato de amônio, e nas determinações do teor de matéria orgânica e da textura do solo pelo método do tato-aparência; e por Urosevic et al. (2012) em determinações de distribuição granulométrica de areia e cascalho em solos de rio de acordo com a Norma SRPS U.B1.018 (2005).

Esses resultados são esperados uma vez que os desvios padrão de repetitividade e de reprodutibilidade são expressos na mesma unidade dos resultados das determinações. Assim, quanto menor o teor do elemento analisado, menor a variação, em unidades, da determinação. Além disso, a concentração de qualquer elemento é mais fácil de ser medida próximo aos dois extremos (0% ou 100%) por reduzir as chances de erro. Kataoka (2009) afirma que a variância da proporção é uma função quadrática da

própria proporção (p), sendo que quanto mais próximo de 50%, maior é a variação. Como os elementos determinados na análise do solo são expressos em concentração por volume de solo, sendo por isso uma variância da proporção, as determinações com maiores teores (fósforo, ferro, argila, silte e areia) apresentaram maiores oscilações entre os desvios.

Apesar de ser de fácil interpretação, os resultados de repetitividade e de reprodutibilidade expressos em desvio padrão dependem da escala e da unidade de medição, sendo difícil comparar seus valores com dados anteriores (POWELL, 2009) e sozinhos, não conseguem contabilizar o quão distante os resultados estão do valor verdadeiro. Em alternativa, o desvio padrão relativo, ou coeficiente de variação, foi capaz de quantificar a variabilidade das determinações em relação ao valor médio, e por ser uma medida adimensional (CARVALHO et al., 2002) permitiu a comparação entre os resultados de diferentes determinações de diferentes épocas.

Quando se faz a análise relativa do desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade pela dispersão dos valores em coeficiente de variação, percebe-se que a variabilidade de determinações de elementos em grandes concentrações no solo, principalmente nas análises granulométricas, apesar de apresentarem, em geral, um elevado desvio padrão, apresentam baixos percentuais de coeficiente de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade, e assim, variações quase que insignificantes em comparação com os teores detectados no solo (Figura 6).

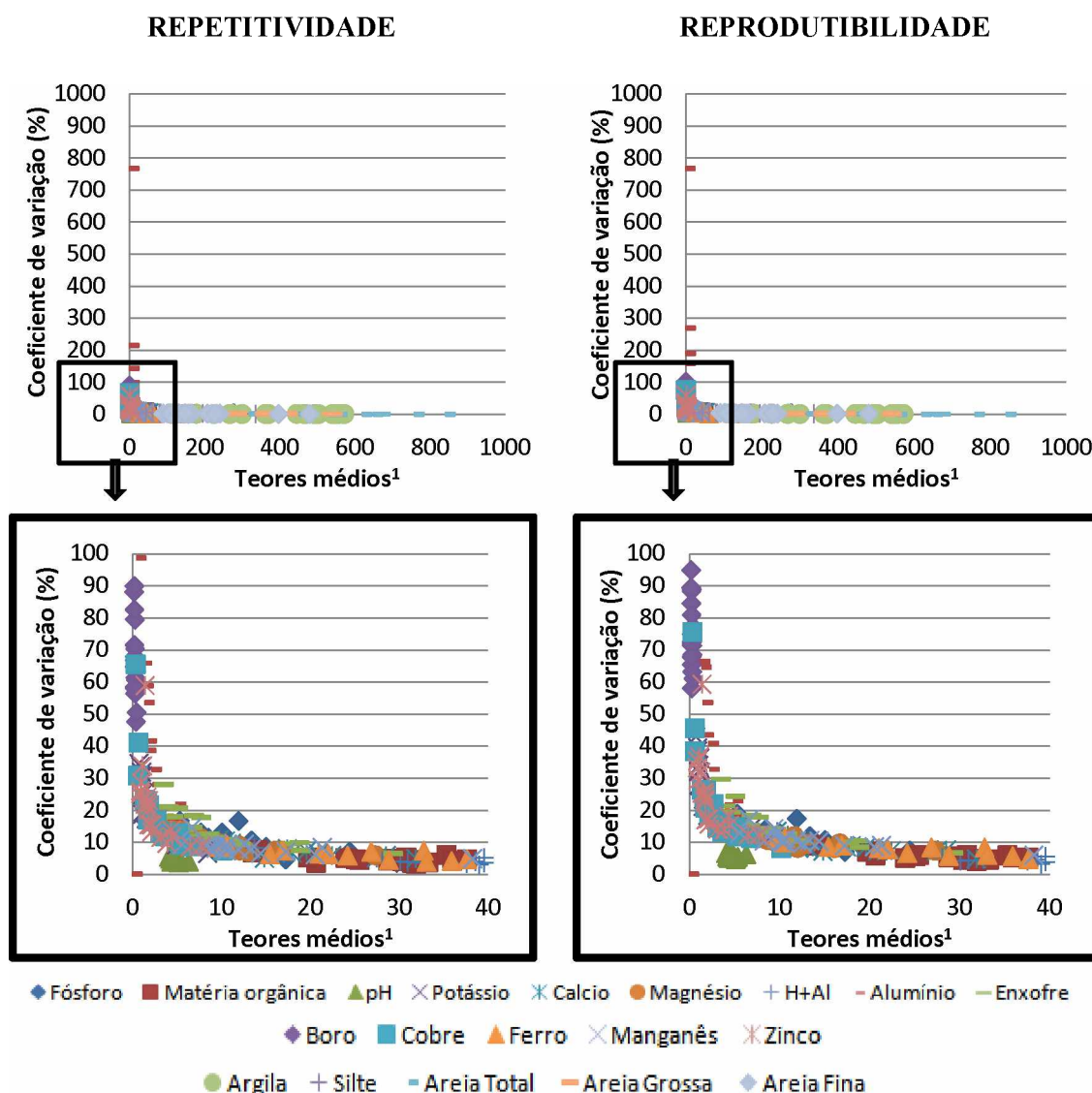


Figura 6. Dispersão dos valores de coeficiente de variação completo e ampliado de repetitividade e de reprodutibilidade em função dos teores¹ de elementos determinados nas análises básica, de micronutrientes e na análise granulométrica de solo.

¹ Fósforo e enxofre em mg dm^{-3} ; matéria orgânica em g dm^{-3} ; potássio, cálcio, magnésio, alumínio e H+Al em $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; boro, cobre, ferro e zinco em mg dm^{-3} ; argila, silte e areia total, grossa e fina em g kg^{-1} .

Por outro lado, para determinações de elementos com baixos teores no solo, como na determinação do teor de potássio e dos micronutrientes boro, cobre e zinco, os baixos valores de desvio padrão, tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade, representaram elevados valores de coeficientes de variação e variabilidades, entre e dentro dos laboratórios, de até mais que o dobro do valor real.

Retornando ao exemplo da determinação de fósforo citado acima, na análise básica da amostra de solo de número 14 os desvios padrão de repetitividade e de reprodutibilidade na determinação do teor de fósforo foram iguais a 8 e 9 mg dm^{-3} ,

respectivamente, os maiores valores encontrados neste trabalho (Tabela 1A do anexo A). Porém, esses desvios padrão representaram coeficientes de variação para ambas as estatísticas de apenas 3%, uma vez que o teor médio de fósforo foi de 277 mg dm^{-3} (Tabela 2A do anexo A).

Por outro lado, as determinações que envolveram a detecção de elementos em baixíssimas concentrações no solo apresentaram baixos desvios padrão de repetitividade e de reprodutibilidade e elevados valores de coeficientes de variação. É o caso do exemplo citado da determinação do teor de boro na amostra de solo de número 10. Os desvios padrão de repetitividade e de reprodutibilidade dessa determinação foram um dos menores valores encontrados neste trabalho, sendo iguais a, respectivamente, 0,13 e $0,17 \text{ mg dm}^{-3}$ (Tabela 3A do anexo A). Porém, visto que o teor médio de boro foi igual a $0,21 \text{ mg dm}^{-3}$, o coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade atingiram, respectivamente, valores iguais a 65% e 84% (Tabela 4A do anexo A).

Outro exemplo expressivo são os resultados encontrados também na determinação do teor de boro na amostra de solo de número 7. O desvio padrão de reprodutibilidade desta determinação foi de apenas $0,20 \text{ mg dm}^{-3}$ (Tabela 3A do anexo A), porém esse valor representa um coeficiente de variação igual a 100%, uma vez que o teor médio de boro neste solo foi também de apenas $0,20 \text{ mg dm}^{-3}$ (Tabela 4A do anexo A). Neste caso, a determinação do boro apresentou variações entre laboratórios de até o dobro do valor real.

Peltovuori (1999) relatou que a óbvia correlação de repetitividade e reprodutibilidade com a concentração do elemento no solo sugere que a precisão do método é dependente da concentração, mas a natureza desta dependência não pôde ser quantificada no estudo deste devido ao baixo número de observações. Nas Comparações Interlaboratorias do Centro de Coordenação de Solos Florestais (FSCC) as determinações com maiores variações também dependeram da natureza da amostra de solo. As amostras de solo com baixa fertilidade foram mais difíceis de analisar do que as amostras com maior fertilidade. Além disso, os elementos com baixa concentração e perto do limite de detecção do aparelho causaram mais problemas do que os elementos com uma concentração elevada (COOLS et al., 2004).

Para valores de coeficientes de variação entre diferentes séries, até 20% foi considerado reprodutível pela Associação Oficial de Químicos Analíticos (AOAC, 2000) por Klesta e Bartz, (1996), por Raij et al. (2001), por Barrentine (2003) e por Millagres et al. (2007). Para a maioria das determinações, os coeficientes de variação de

repetitividade e de reprodutibilidade foram de no máximo 20%. Em geral não ocorreram coeficientes de variação superiores a esse valor em determinações com teor de elementos em concentrações superior a 6 unidades⁵ (Figura 6).

Mais especificamente, coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade maiores do que 20% ocorreram na análise básica de solo para as determinações dos teores de potássio, quando o teor deste no solo era inferior a 2,0 mmol_c dm⁻³; para o alumínio, quando o teor era inferior a 5 mmol_c dm⁻³; e para o enxofre, quando o teor era inferior a 6 mg dm⁻³ (Tabela 2A do anexo A). Na análise de micronutrientes, ocorreram para a determinação do cobre, quando o teor deste era inferior a 3,0 mg dm⁻³; para o zinco, quando o teor era inferior a 2,0 mg dm⁻³; e na determinação do boro para todos os teores estudados (teores inferiores a 0,45 mg dm⁻³) (Tabela 4A do anexo A).

Nas análises básicas de solo, para as determinações dos teores de fósforo, cálcio e magnésio (Tabela 2A do anexo A), e nas análises de micronutrientes, para as determinações do teor de ferro e manganês (Tabela 4A do anexo A), o coeficiente de variação de reprodutibilidade foi sempre inferior a 20%. Já as determinações do pH e do teor de matéria orgânica e de H+Al apresentaram coeficientes de variação máximos ainda mais baixos, sendo sempre inferiores a 10% (Tabela 2A do anexo A) e as determinações das análises granulométricas do solo não apresentaram coeficientes de variação de repetitividade ou de reprodutibilidade superiores a 5% (Tabela 6A do anexo A).

Ao estabelecer a equação de regressão do coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade, a determinação do pH e do teor de alumínio permaneceram fora do conjunto de dados por diminuir significativamente o coeficiente de determinação (R^2) das equações. Sendo assim, nem as equações estabelecidas para coeficientes de variação de repetitividade (Equação 3) e de reprodutibilidade (Equação 4), nem os limites críticos de ambos (Equações 7 e 8, respectivamente) podem ser utilizadas para aferir os resultados esperados para essas duas determinações.

Os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das demais determinações das análises básicas, de micronutrientes e granulométricas do solo se ajustaram ao modelo de regressão de hipérbole decrescente com três parâmetros. Em

⁵ mg dm⁻³ para o fósforo, ferro, enxofre, manganês, cobre e zinco; g dm⁻³ para a matéria orgânica; mmol_c dm⁻³ para cálcio, potássio, magnésio, alumínio e H+Al; e g kg⁻¹ para argila, silte e areia.

repetitividade, o coeficiente de variação foi dado por $cv_r(y) = 3,4506 + \frac{36,5091}{0,3165 + \bar{y}}$, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 96,97% e erro padrão da estimativa (S_e) igual a 3,99%. Em reprodutibilidade, por $cv_R(y) = 4,1076 + \frac{43,4910}{0,3302 + \bar{y}}$, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 97,65% e erro padrão da estimativa (S_e) igual a 4,08%, sendo \bar{y} igual a média geral das determinações do elemento analisado em mg dm^{-3} para fósforo e enxofre; g dm^{-3} para matéria orgânica; $\text{mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ para potássio, cálcio, magnésio e H+Al; mg dm^{-3} para boro, cobre, ferro e zinco; e g kg^{-1} para argila, silte e areia total, grossa e fina (Figura 7).

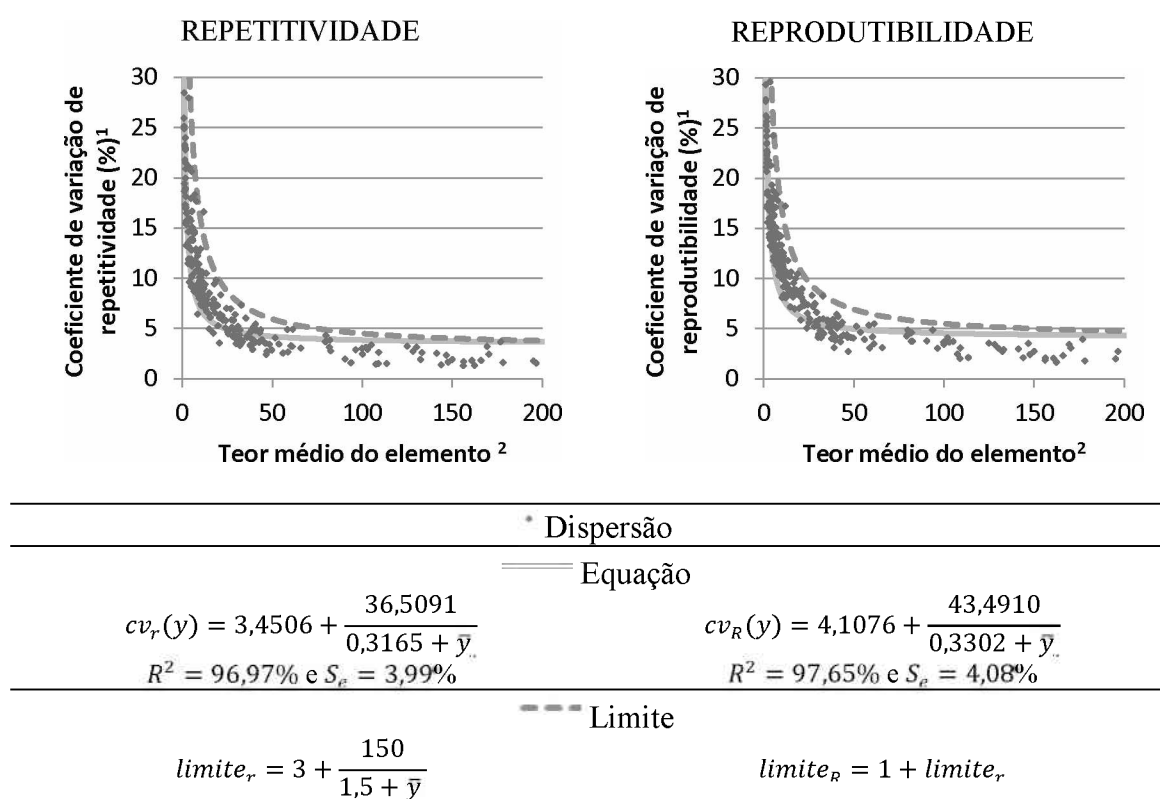


Figura 7. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação¹ de repetitividade e de reprodutibilidade em função do teor² do elemento analisado, sendo \bar{y} igual a média geral das determinações do elemento analisado.

¹ Apesar de o coeficiente de variação ter atingido valores próximos a 100% e os teores valores próximos a 843 g kg^{-1} , os valores dos eixos x e y foram ajustados em, no máximo, 30% para coeficientes de variação, e de no máximo 200 para teor médio para facilitar a visualização da curva.

² Para teores entre 5 e 277 mg dm^{-3} para fósforo, entre 14 e 47 g dm^{-3} para matéria orgânica, entre 0,7 e 8,4 $\text{mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ para potássio, entre 10 e 52 $\text{mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ para cálcio, entre 4 e 27 $\text{mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ para magnésio, entre 14 e 82 $\text{mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ para H+Al, entre 4 e 29 mg dm^{-3} para enxofre, entre 0,18 e 0,45 mg dm^{-3} para boro, entre 0,3 e 10,2 mg dm^{-3} para cobre, entre 10 e 147 mg dm^{-3} para ferro, entre 5,6 e 41,3 mg dm^{-3} para manganês, entre 0,9 e 7,8 mg dm^{-3} para zinco, entre 114 e 572 g kg^{-1} para argila, entre 43 e 336 g kg^{-1} para silte, entre 197 e 843 g kg^{-1} para areia total, entre 94 e 541 g kg^{-1} para areia grossa e entre 90 e 481 g kg^{-1} para areia fina. Os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações do pH e do teor de alumínio não se aplicam as equações acima citadas.

Somente duas determinações apresentaram coeficientes de variação de repetitividade acima dos limites estabelecidos pela Equação 7. A determinação de zinco, na amostra de solo de número 8 com teor médio igual a $1,4 \text{ mg dm}^{-3}$, apresentou coeficiente de variação de repetitividade igual a 59%, sendo o *limite_r* igual a 55% (Tabela 4A do anexo A); na amostra de solo de número 16, a determinação do fósforo, com teor médio igual a 12 mg dm^{-3} , apresentou um coeficiente de variação de repetitividade igual a 17%, sendo o *limite_r* estabelecido por 14% (Tabela 2A do anexo A).

Em reprodutibilidade ocorreram seis determinações com coeficientes de variação acima dos limites estabelecidos pela Equação 8. Dois casos ocorreram para as mesmas amostras de solo que apresentaram coeficientes de variação de repetitividade acima dos limites: a determinação do zinco, na amostra de solo de número 8, resultou em coeficiente de variação de reprodutibilidade igual a 59%, sendo o *limite_R* igual a 56% (Tabela 4A do anexo A) e a determinação do fósforo, na amostra de solo de número 16, resultou em coeficientes de variação de reprodutibilidade igual a 17%, acima do valor limite estabelecido de 15% (Tabela 2A do anexo A).

Os outros quatro casos que apresentaram coeficientes de variação de reprodutibilidade acima dos limites estabelecidos ocorreram na determinação do boro para as amostras de solo de número 1, 5, 7 e 17, com teor médio de boro iguais a 0,27, 0,19, 0,20 e 0,18 mg dm^{-3} , respectivamente. Nesta determinação, os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade foram de no mínimo 48% e 58%, respectivamente, sendo ambos acima dos limites estabelecidos (Tabela 4A do anexo A).

Por apresentar mais de duas das 20 amostras de solo testadas com coeficientes de variação de reprodutibilidade acima dos limites aceitos, a determinação do boro foi considerada pouco reprodutível, sendo recomendado estabelecer outra metodologia padrão para a determinação desse micronutriente.

3.2 Análise básica de solos

As análises básicas de solo estão entre as mais requisitadas pelos produtores e por isso exigem uma alta confiabilidade dos resultados. Os desvios padrão de repetitividade e de reprodutibilidade máximos encontrado nesse tipo de análise ocorreram na determinação do fósforo, sendo iguais a 8 e 9 mg dm^{-3} , respectivamente

(Figura 8). Esses valores foram exceções, ocorrendo devido ao elevado teor de fósforo encontrado na amostra de solo de número 14, sendo igual a 277 mg dm^{-3} . Excluindo esse caso, os maiores desvios de repetitividade e de reprodutibilidade foram ambos iguais a $3 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e ocorreram para a determinação do teor de H+Al (Tabela 1A do anexo A).

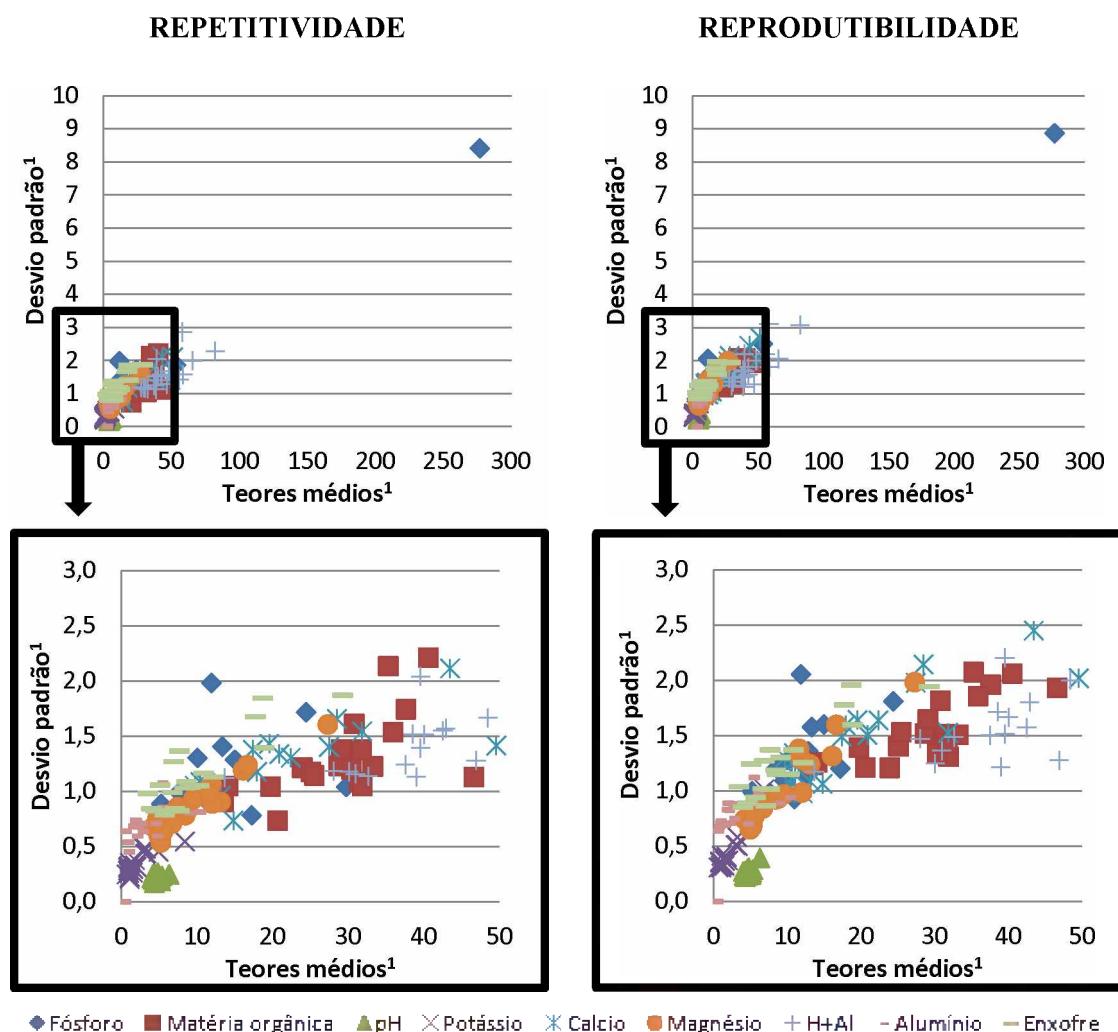


Figura 8. Dispersão dos valores de desvio padrão (gráfico completo e ampliado) de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações das análises básicas de solo em função do pH ou dos teores¹ de fósforo, enxofre, matéria orgânica, potássio, cálcio, magnésio, alumínio e de acidez potencial (H+Al).

¹ Fósforo e enxofre em mg dm^{-3} ; matéria orgânica em g dm^{-3} ; potássio, cálcio, magnésio, alumínio e H+Al em $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$.

Coefficientes de variação, tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade superiores a 20% ocorreram somente para as determinações dos teores de potássio, quando o teor foi menor do que $2 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; para o alumínio, quando o teor foi inferior a $5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; e para o enxofre, quando o teor foi inferior a 6 mg dm^{-3} (Figura

9). As determinações do pH e do teor de matéria orgânica e de H+Al apresentaram coeficientes de variação sempre inferiores a 10% (Tabela 2A do anexo A).

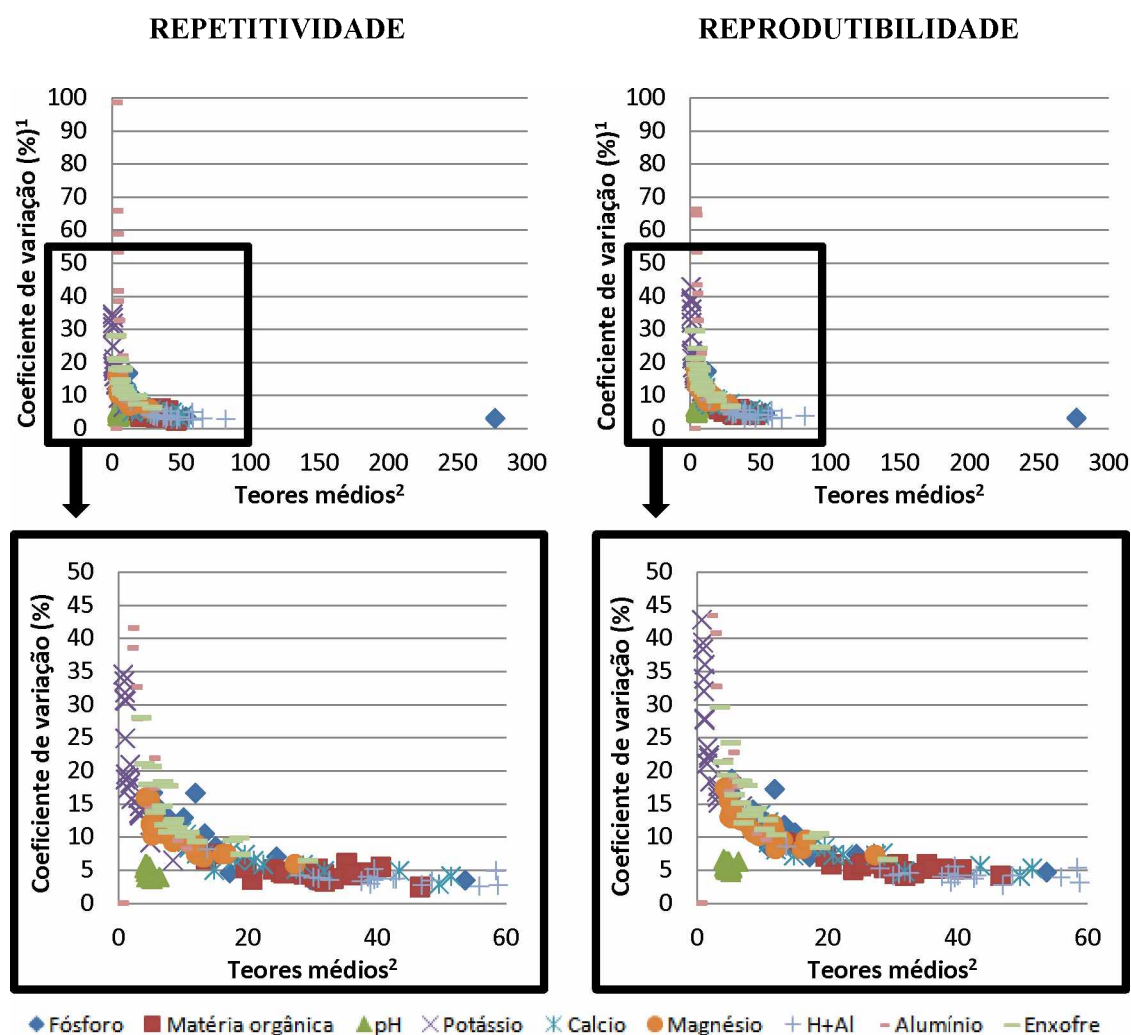


Figura 9. Dispersão dos valores de coeficiente de variação (gráfico completo e ampliado) de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações das análises básicas de solo em função do pH ou dos teores² de fósforo, enxofre, matéria orgânica, potássio, cálcio, magnésio, alumínio e H+Al.

¹ O eixo y foi fixado em no máximo 100% para facilitar a visualização da curva, apesar de para a determinação do teor de alumínio o coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade atingir até 767%.

² Fósforo e enxofre em mg dm^{-3} ; matéria orgânica em g dm^{-3} ; potássio, cálcio, magnésio, alumínio e H+Al em $\text{mmol}_e \text{dm}^{-3}$.

Na terceira Comparação Interlaboratorial do Centro de Coordenação de Solo Florestal, utilizando métodos de referência da ISO descritos no manual do mesmo (FSCC, 2003), Cools et al. (2004) também relataram coeficientes de variação de reprodutibilidade baixos para a determinação do pH e superiores a 20% nas determinações do teor de potássio e alumínio. Além destes, as determinações dos teores

de fósforo, cálcio e magnésio também apresentaram coeficientes superiores a 20%, indicando que provavelmente os métodos recomendados pelo IAC para análises básicas de solo são em geral mais repetitivos e reprodutivos do que os utilizados pelo FSCC.

3.2.1 Determinação do teor de fósforo

A determinação do teor de fósforo é uma das mais importantes na análise do solo, uma vez que o fósforo é um macronutriente primário e seu suprimento às plantas por fertilizantes é de elevado custo. Porém, a complexidade intrínseca ao comportamento e a disponibilidade de fósforo no solo tem dificultado a concordância sobre os métodos de determinação e precisão dos mesmos (SILVA; RAIJ, 1996).

Dentre todas as determinações realizadas na análise básica do solo a determinação do teor de fósforo por resina de troca catiônica (RAIJ et al., 2001) foi a que apresentou os valores mais elevados de desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade (8 mg dm^{-3} e 9 mg dm^{-3} , respectivamente). Porém, esses valores elevados de desvio padrão foram exceções e ocorreram na amostra de solo de número 14, que apresentou teor elevado de fósforo no solo (277 mg dm^{-3}). Para os demais teores, que foram sempre inferiores a 60 mg dm^{-3} , o desvio padrão de repetitividade foi sempre inferior a 2 mg dm^{-3} e o de reprodutibilidade inferior a 3 mg dm^{-3} , sendo que, em geral, quanto menor o teor de fósforo, menor o desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade (Tabela 1A do anexo A).

Para o método Mehlich 1, Rocha (2014) encontrou relação linear entre o teor de fósforo e o desvio padrão de repetitividade da determinação, atingindo também desvios de 8 mg dm^{-3} em amostras de solo com teor muito alto de fósforo. Porém, um maior desvio padrão na determinação de fósforo em solos com teores elevados desse elemento não afetaria, na prática, a recomendação de adubação porque os intervalos de níveis de fertilidade de fósforo para interpretação de análise do solo aumentam com o aumento do teor desse elemento (PELTOVUORI, 1999), independentemente do método utilizado e da faixa de interpretação.

De acordo com Cantarella (2012), uma determinação do teor de fósforo obtido pelo extrator resina de troca catiônica (RAIJ et al., 2001) pode ser o dobro de outro, por exemplo 3 e 6 mg dm^{-3} , mas, mesmo assim, ambos podem estar na mesma faixa de interpretação para fins de recomendação de adubação fosfatada. Nesse caso, valores

“muito baixos” (RAIJ et al., 1997). Dessa maneira, as chances de o desvio padrão de reprodutibilidade de 3 mg dm^{-3} (valor encontrado nesse trabalho) afetar a faixa de interpretação, e consequentemente, a recomendação de adubação são baixas.

Os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações de fósforo não ultrapassaram 20%, sendo de no máximo 17% para repetitividade e de 19% para reprodutibilidade e ocorreram na amostra de solo de número 2, com teor médio de fósforo de 5 mg dm^{-3} . Em geral, quanto maior o teor de fósforo no solo menor os coeficientes de variação, tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade. Assim, apesar de a determinação do fósforo da amostra de solo de número 14 apresentar os maiores valores de desvio padrão, estes representaram os menores valores de coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade, ambos iguais a 3% (Tabela 2A do anexo A).

Soares et al. (2013), na determinação de fósforo pelo método de Mehlich 1, em que as concentrações de fósforo no solo variaram de 1 a 112 mg dm^{-3} , verificaram que os maiores coeficientes de variação também ocorreram para as amostras de solo com menor concentração de fósforo, atingindo valores próximos a 80%. Esses autores afirmam que, provavelmente, os coeficientes de variação foram aumentados nas determinações de fósforo pelo método Mehlich 1 devido à ocorrência de diferentes formas do analito nas partículas coloidais das argilas, a heterogeneidade dos extratos e o próprio procedimento de extração.

Bernardi et al. (2004) ao documentar o Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) que usa o método Embrapa (2009) relataram que nas análises básicas depois da determinação do teor de matéria orgânica, a determinação do teor de fósforo por Mehlich 1 foi a que mais apresentou resultados fora dos limites de tolerância. Similarmente, a determinação do fósforo pelo extrator resina de troca iônica (RAIJ et al., 2001) também foi relatada como a segunda determinação com mais resultados fora do intervalo de confiança durante cinco anos de Ensaio de Proficiência IAC, perdendo somente para a determinação do teor de enxofre, sendo, porém, menos problemática do que a determinação da matéria orgânica (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016).

Esses resultados sugerem que, provavelmente, os laboratórios consideram o método de determinação por resina mais difícil de ser reproduzido do que o método Mehlich 1. Mesmo assim, os coeficientes de variação da determinação do teor de

fósforo com extrator resina encontrados nesse estudo são inferiores aos relatados nos programas da FSCC, utilizando extração por água régia (COOLS et al., 2004), e do PAQLF, utilizando Mehlich 1 (BERNARDI et al., 2004).

Na terceira Comparação Interlaboratorial do FSCC utilizando o método de extração por água régia descrito na ISO 11466 (1995), foram relatados coeficientes de variação de reprodutibilidade variando de 14% a 82%, sendo maior em amostras de solo com fertilidade baixa. Somente em amostras de solo com teor extraível de fósforo superior a 200 mg dm⁻³ o coeficiente de variação foi inferior a 30% (COOLS et al., 2004). No Programa de Análise de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) que usa o método Embrapa (2009) e, consequentemente, o extrator Mehlich 1, mesmo após a eliminação de discrepantes foram encontrados coeficientes de variação de repetitividade para a determinação do fósforo variando de 18% a 30% (BERNARDI et al., 2004).

Nesse estudo, mesmo as determinações em solos com teores mais baixos de fósforo não ultrapassavam coeficientes de variação de reprodutibilidade de 20%. Entretanto, a comparação entre os programas deve ser feita criteriosamente, uma vez que, em ensaios de proficiência, participam das análises laboratórios de várias classificações. Sendo assim, mesmo após a retirada dos valores discrepantes, a variabilidade destas determinações é mais elevada devido à presença, nos cálculos, de laboratórios não reprodutivos.

Em contrapartida, neste estudo, visto que o objetivo era estudar a variabilidade dos métodos, foram estimadas as variâncias de repetitividade e a reprodutibilidade somente com a participação de laboratórios com índice de excelência superior a 90%, e que tinham por isso, o selo de qualidade, excluindo a variabilidade devido a laboratórios não qualificados. Logo, é aconselhável o estudo de repetitividade e de reprodutibilidade dos métodos de determinação do fósforo sugeridos pelo IAC e pelo PAQLF sob as mesmas circunstâncias para comparar precisamente a repetitividade e a reprodutibilidade de ambos os extratores.

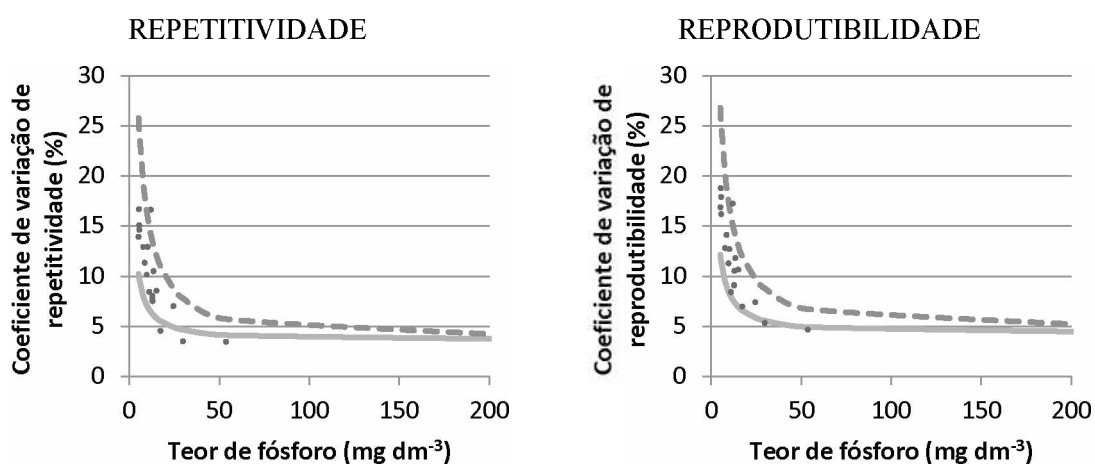
Quanto às contribuições das variâncias de repetitividade sobre as variâncias de reprodutibilidade, em média as variâncias de repetitividade representaram 86% das variâncias de reprodutibilidade (Figura 4), mostrando que a repetitividade do método resina para extração do fósforo se aproxima de sua capacidade reprodutiva. Porém, diferentemente dos resultados encontrados para a resina de troca catiônica, a extração de fósforo com extrator acetato de amônio (VUORINEN; MAKITIE, 1955) apresentou variabilidades entre laboratórios muito superiores às variabilidades entre as repetições

internas, sendo o método considerado preciso, mas não reprodutível. Enquanto o coeficiente de variação de repetitividade não ultrapassou 20%, o de reprodutibilidade foi de no mínimo 42%. Além disso, a interação entre a amostra de solo e o laboratório foi altamente significativa (PELTOVUORI, 1999).

Pelo método resina, além da proximidade entre as variâncias de repetitividade e reprodutibilidade, em três amostras de solo as determinações do teor de fósforo apresentaram valores de desvio padrão e coeficiente de variação de repetitividade iguais, ou superiores, aos de reprodutibilidade (amostra de solos de números 5, 6 e 8, com teores médios de fósforo iguais a 8 mg dm^{-3} , 10 mg dm^{-3} e 11 mg dm^{-3} , respectivamente) (Tabela 1A e 2A do anexo A). Sendo assim, para algumas amostras, os erros cometidos internamente pelo laboratório nas repetições da determinação do teor de fósforo por resina podem ser mais relevantes do que as diferenças existentes entre as análises realizadas por diferentes laboratórios.

Essas diferenças de repetitividade e reprodutibilidade na determinação de fósforo entre as amostras de solo podem ser explicadas, segundo Stefanutti et al. (1994), pelas diferenças de fonte de fósforo empregadas na fertilização dos solos. Segundo os autores, as plantas adubadas absorvem além do fósforo nativo, produtos da transformação do fósforo do fertilizante. Tais produtos dependem dos constituintes do adubo e das características químicas do solo como pH, teores de cálcio, ferro e alumínio, principalmente. Segue-se daí que, por sua natureza, a eficiência do extrator, ou o seu poder de discriminação, poderá depender, num mesmo solo, da fonte de fósforo empregada.

Mesmo a revisão de literatura apontando certa dificuldade na execução no método resina, somente a determinação do teor de fósforo de uma amostra de solo apresentou coeficiente de variação acima dos limites estabelecidos. Ocorreu na amostra de número 16, com teor médio de fósforo igual a 12 mg dm^{-3} , apresentando coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade ambos iguais a 17% (Tabela 2A do anexo A), sendo o *limite_r*, estabelecido pela equação 7, de 14%, e o *limite_R*, estabelecido pela equação 8, por 15% (Figura 10). Sendo assim, o método para a determinação do teor de fósforo por resina de troca catiônica (RAIJ et al., 2001) foi considerado repetitivo e reprodutivo, pois apresentou coeficientes de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade inferiores a 20% e somente uma determinação com coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade acima dos limites estabelecidos.



▪ Dispersão	
— Equação	
$cv_r(y) = 3,4506 + \frac{36,5091}{0,3165 + \bar{y}}$ $R^2 = 96,97\% \text{ e } S_e = 3,99\%$	$cv_R(y) = 4,1076 + \frac{43,4910}{0,3302 + \bar{y}}$ $R^2 = 97,65\% \text{ e } S_e = 4,08\%$
--- Limite	
$limite_r = 3 + \frac{150}{1,5 + \bar{y}}$	$limite_R = 1 + limite_r$

Figura 10. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função do teor de fósforo em mg dm^{-3} (para teores entre 5 e 277 mg dm^{-3}).

3.2.2 Determinação do teor de matéria orgânica

Os desvios padrão das determinações do teor de matéria orgânica foram de, no máximo, 2 g dm^{-3} , tanto em repetitividade quanto em reprodutibilidade (Tabela 1A do anexo A). Esses valores não chegaram a representar nem 10% de desvio padrão relativo, sendo o coeficiente máximo de repetitividade e de reprodutibilidade iguais a 7% e 9%, respectivamente, ocorrendo para amostras de solo diferentes, porém ambos com teores médios de matéria orgânica inferiores a 15 g dm^{-3} (Tabela 2A do anexo A).

No Ensaio de proficiência IAC, essa determinação apresentou em média 7% dos resultados com valores acima do intervalo de confiança em cinco anos consecutivos (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016), mostrando que para os laboratórios participantes desse ensaio, a determinação do teor de matéria orgânica por Walkley-Black modificado não foi difícil de ser reproduzida.

Porém, para o Programa de Análise de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF), a determinação do teor de matéria orgânica foi a que apresentou o maior número de

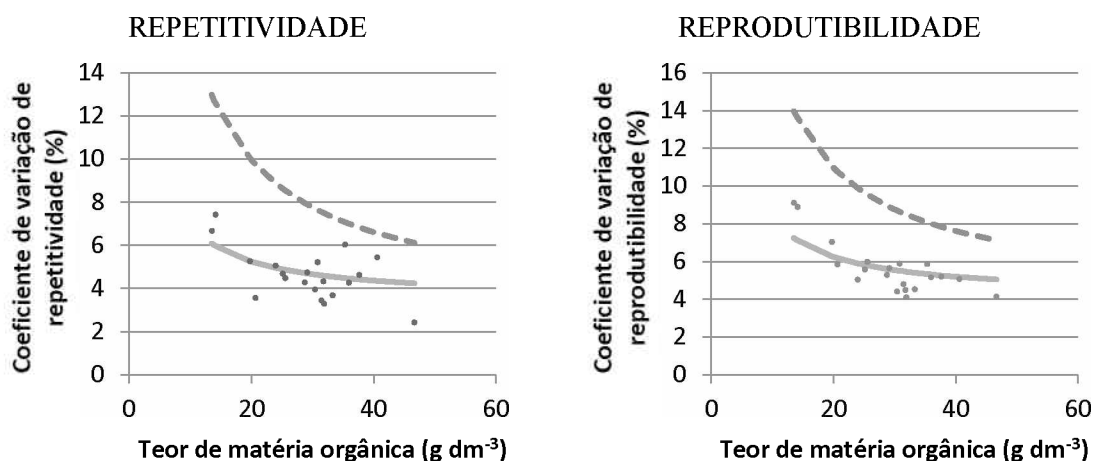
determinações com valores discrepantes no ano de 2003, apresentando 45% dos resultados acima do limite de tolerância. Além disso, foi relatado coeficientes de variação máximos próximos a 30% mesmo após a retirada dos valores discrepantes (BERNARDI et al., 2004).

Considerando que o PAQLF permite que a determinação do teor de matéria orgânica seja feita por dois métodos, Walkley-Black ou Colorímetro (SILVA et al., 1998), provavelmente a não padronização dos métodos foi responsável por aumentar a discrepância entre os resultados, além de sugerir que a determinação por colorímetro seja mais difícil de ser reproduzido do que por Walkley-Black modificado.

Além do método de determinação por colorímetro, outro método possivelmente difícil de ser reproduzido é a determinação do carbono orgânico por combustão seca, descrito na ISO 10694 (1995). Na terceira Comparação Interlaboratorial do FSCC, a determinação do carbono orgânico por esse método apresentou coeficientes de variação de reprodutibilidade de até 68% (COOLS et al., 2004), valor muito superior aos encontrados neste estudo (inferiores a 10%) e no programa do PAQLF (inferior a 30%) (BERNARDI et al., 2004). Assim, provavelmente a determinação do carbono orgânico por combustão seca seja menos reprodutível do que a determinação da matéria orgânica por Walkley-Black modificado.

Para o método de determinação do carbono orgânico por combustão por via úmida (SPRINGER; KLEE, 1954), os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade foram de 2% e 4%, respectivamente (GENOT et al., 2011). Estes valores foram menores dos que os mínimos encontrados neste estudo, indicando que a determinação do carbono orgânico por Springer e Klee (1954) pode ser mais precisa do que a determinação da matéria orgânica por Walkley-Black.

Em geral, a determinação da matéria orgânica por Walkley-Black modificado (RAIJ et al., 2001) apresentou boa repetitividade e reprodutibilidade, não ultrapassando coeficientes de variação de 10% para ambas as estatísticas e nem apresentando valores fora do limite de aceitação de repetitividade e de reprodutibilidade (Figura 11).



* Dispersão	
===== Equação	
$cv_r(y) = 3,4506 + \frac{36,5091}{0,3165 + \bar{y}}$ $R^2 = 96,97\% \text{ e } S_e = 3,99\%$	$cv_R(y) = 4,1076 + \frac{43,4910}{0,3302 + \bar{y}}$ $R^2 = 97,65\% \text{ e } S_e = 4,08\%$
----- Limite	
$limite_r = 3 + \frac{150}{1,5 + \bar{y}}$	$limite_R = 1 + limite_r$

Figura 11. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função do teor de matéria orgânica em g dm⁻³ (para teores entre 14 e 47 g dm⁻³).

3.2.3 Determinação do pH

Dentre todas as determinações realizadas (análise básica, de micronutrientes e granulométrica), a determinação do pH foi a que demonstrou ser de maior precisão. É verdade que esta determinação não apresentou os menores valores de desvio padrão e coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade, porém seus valores se comportaram de maneira atípica em relação aos resultados das demais determinações.

Os valores de pH nas análises das 20 amostras de solo variaram entre 4,1 e 6,3 (Tabela 1). Enquanto as determinações com valores médios entre 4 e 7 unidades (em mmol_c dm⁻³ para K, Mg, e Al, e em mg dm⁻³ para P, S, Cu, Mn e Zn) variaram o desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade entre 0,5 e 1,3 unidades (em mmol_c dm⁻³ para K, Mg, e Al, e em mg dm⁻³ para P, S, Cu, Mn e Zn), a determinação do pH variou entre 0,2 e 0,4, valores esses bem abaixo dos demais (Figura 8; Tabelas 1A e 3A do anexo A).

Em coeficientes de variação, essa diferença foi ainda mais expressiva. Enquanto as outras determinações com valores médios entre 4 e 7 unidades (em mmol_c dm⁻³ para

K, Mg, e Al, e em mg dm^{-3} para P, S, Cu, Mn e Zn) variaram, o coeficiente de variação, entre no mínimo 9% em repetitividade e no máximo 25% em reprodutibilidade, as determinações do pH não ultrapassaram 6% em repetitividade e 7% em reprodutibilidade (Figura 9). Valores de coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade baixos assim (inferiores a 7%) somente foram encontrados nas análises granulométricas de solo e em determinações com teores de elementos, em geral, acima de 17 unidades (em g dm^{-3} para MO, em mmolc dm^{-3} para Ca e H+Al, e em mg dm^{-3} para P, S, Mn e Fe) (Tabelas 2A e 4A do anexo A).

A determinação de pH foi a que menos apresentou valores acima do intervalo de confiança em cinco anos de ensaio, sendo menos de 5% das determinações (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016). Resultado semelhante foi encontrado pelo programa do PAQLF, que realiza a determinação do pH em água (SILVA et al., 1998), sendo que no ano de 2003, apenas 6% das determinações do pH apresentaram valores acima do limite de tolerância (BERNARDI et al., 2004).

Além disso, no Programa do PAQLF essa determinação apresentou em média, os menores valores de coeficientes de variação das análises de solo, sendo de no máximo 26% antes da retirada dos valores fora dos limites de tolerância. Após a eliminação dos discrepantes, o coeficiente de variação foi reduzido para 9% (BERNARDI et al., 2004). Variações ainda mais baixas foram relatadas por Cools et al. (2004) na terceira Comparação Interlaboratorial do FSCC ao avaliar a determinação do pH em CaCl_2 (FSCC, 2003). Segundo Cools et al., (2004), além da determinação do pH, as determinações do nitrogênio total e do carbono orgânico foram considerados parâmetros relativamente fáceis de analisar. Em reprodutibilidade foi relatado desvio padrão máximo de 0,17 e coeficiente de variação máximo de 4%, valores inferiores aos máximos encontrados neste estudo.

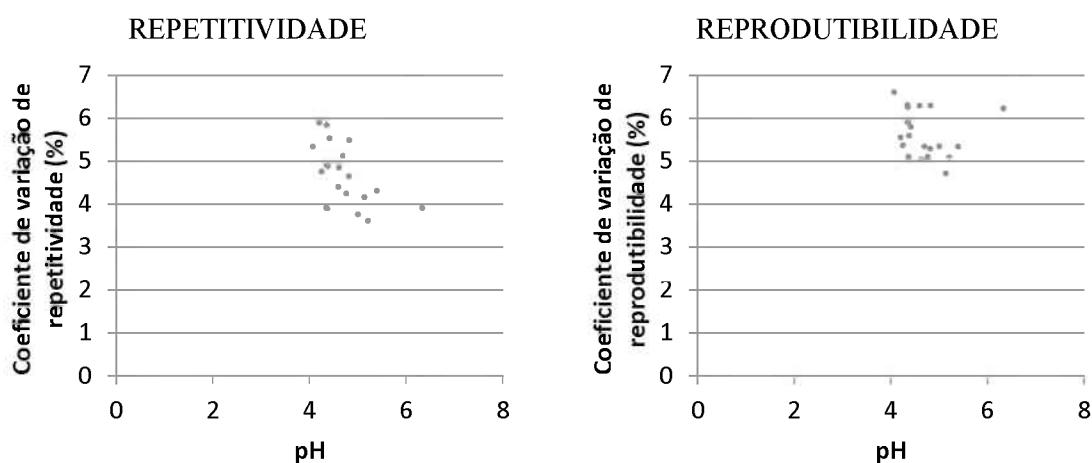
Visto que o pH do solo varia relativamente pouco em solos cultivados (BOTTEGA et al., 2013), e pelo fato de o pH se tratar de um cologaritmo sendo expresso apenas entre 0 e 14 (BUCK et al., 2002), não foi possível estabelecer a relação entre o pH e o coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade.

Além disso, os resultados encontrados na determinação do pH não podem ser comparados com as determinações de elementos em maiores concentrações. Por consequência, ao estabelecer a equação de regressão do coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade, a determinação do pH permaneceu fora do

conjunto de dados por diminuir significativamente o coeficiente de determinação (R^2) da equação, e as equações estabelecidas para coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade (Equações 3 e 4) e seus respectivos limites de aceitação (Equações 7 e 8) não podem ser utilizadas para aferir os resultados esperados para a determinação do pH.

Mesmo sendo uma determinação que apresentou baixos valores de desvio padrão e coeficiente de variação, é preciso levar em consideração que a diferença de um nível de pH para outro é de ordem decimal e que o pH é um cologaritmo da concentração hidrogeniônica do meio (BUCK et al., 2002). Assim, o pH 4 é dez vezes mais ácido do que o pH 5 e cem vezes mais ácido que o pH 6. Logo, um desvio padrão de 0,4 resultaria em concentração hidrogeniônica mais que duas vezes maior ou menor do que o valor real, o que seria considerado uma variação elevada.

Entretanto, por ser um método relativamente fácil de executar e pelos baixos desvios padrão e coeficientes de variação em ambas as estatísticas, a determinação do pH foi considerada com boa repetitividade e reprodutibilidade. A dispersão dos coeficientes de variação da determinação do pH em CaCl_2 (RAIJ et al., 2001) estão expressos na Figura 12, que apresenta visualmente a precisão do método.



• Dispersão

Figura 12. Dispersão dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função do pH do solo (pH entre 4,1 e 6,3).

3.2.4 Determinação dos teores de potássio, cálcio e magnésio

Nas 20 amostras de solo analisadas, os teores de potássio foram geralmente menores do que os teores de cálcio e magnésio (Tabela 1). Consequentemente, o desvio

padrão de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações desse elemento foram, em geral, menores, sendo de no máximo $0,8 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ em repetitividade e de $1,0 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ em reprodutibilidade. Porém, para a determinação do teor de cálcio, elemento encontrado em maior quantidade, os desvios padrão de repetitividade e de reprodutibilidade chegaram a 2 e $3 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$, respectivamente. Valores intermediários foram encontrados nas determinações do teor de magnésio no solo (Tabela 1A do anexo A).

Apesar de a determinação do potássio apresentar, em geral, os menores valores de desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade, estes desvios representaram os maiores desvios padrão relativos, com coeficiente de variação máximo de 35% em repetitividade, e de 43% em reprodutibilidade, ambos para a amostra de solo de número 17 com o menor teor médio de potássio no solo ($0,7 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$). Coeficientes de variação de reprodutibilidade inferiores a 20% somente ocorreram em determinações de potássio em solos com teor superior a $2 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ (Tabela 2A do anexo A).

Nas determinações dos teores de cálcio e magnésio os coeficientes de variação foram sempre inferiores a 20%. Para a determinação do magnésio, observou-se valores máximos iguais a 16% em repetitividade e 17% em reprodutibilidade. Para a determinação do cálcio, valores máximos de 11% e 13% em repetitividade e em reprodutibilidade, respectivamente (Tabela 2A do anexo A).

Visto que todos os três nutrientes (potássio, cálcio e magnésio) são determinados no ensaio IAC por resina de troca catiônica, a maior variabilidade na determinação do potássio foi, provavelmente, devido à menor concentração desse elemento no solo. Entretanto, essa maior variação não resulta em mais determinações com valores acima do intervalo de confiança (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016).

No programa do PAQLF, que utiliza Mehlich 1 para determinação do teor de potássio, o número de determinações desse elemento acima do limite de tolerância foi inferior ao número de determinações discrepantes para cálcio e magnésio, que são extraídos por KCl (SILVA et al., 1998). Além disso, apesar de o coeficiente de variação atingir valores elevados, próximos a 95%, após a eliminação dos valores discrepantes esta determinação passou a ser a que apresentava os menores coeficientes de variação, sendo de no máximo 20%. Para a determinação do cálcio e do magnésio, extraídos por

KCl, os coeficientes de variação de repetitividade foram superiores a 20% mas geralmente, inferiores a 30% (BERNARDI et al., 2004).

Avaliando determinações de potássio obtidos com solução extratora Mehlich 1, Rocha (2014) encontrou relação linear entre o teor médio do elemento e o desvio padrão da determinação. Além disso, Soares et al. (2013), também utilizando extrator Mehlich 1, relataram menores coeficientes de variação de repetitividade nas maiores concentrações de potássio, sendo coeficientes máximos de 7% mesmo em teores abaixo de $2 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$.

Coeficientes de variação muito superiores aos encontrados nos programas do PAQLF e do IAC foram relatados na terceira Comparação Interlaboratorial do FSCC utilizando métodos recomendados pela ISO 11260 (1994). Nesse programa, a determinação do teor de cálcio foi a que apresentou os maiores coeficientes de variação de reprodutibilidade, sendo os valores máximos relatados iguais a 50%, 67% e 83% para potássio, magnésio e cálcio, respectivamente (COOLS et al., 2004), sendo que os métodos recomendados pela ISO 11260 para a determinação desses nutrientes se mostraram pouco repetitivos e reprodutivos.

Os menores coeficientes de variação encontrados na determinação do teor de potássio extraído por Mehlich 1 (ROCHA, 2014; SOARES et al., 2013) e a menor quantidade de resultados acima do limite de tolerância relatados pelo PAQLF (BERNARDI et al., 2004) mostram a facilidade de execução dessa determinação e indicam que, provavelmente, o extrator Mehlich 1 seja mais reprodutível para a determinação do potássio do que a resina de troca iônica. Em contrapartida, os maiores coeficientes de variação encontrados no programa do PAQLF para a determinação do teor de cálcio e de magnésio pelo extrator KCl sugerem que o extrator resina provavelmente tenha melhor reprodutibilidade para avaliar esses nutrientes.

A porcentagem de contribuição da variância de repetitividade na variância de reprodutibilidade foi de 81%, 84% e 87% para potássio, cálcio e magnésio, respectivamente (Figura 4). Essa contribuição de 81% para a determinação do potássio foi a menor dentre as determinações da análise básica de solo. Quanto menor a contribuição, maior as diferenças entre as determinações realizadas por diferentes laboratórios. Sendo assim, apesar da semelhança entre os métodos de extração de potássio, cálcio e magnésio (todos extraídos com resina de troca catiônica), a determinação do potássio apresentou mais divergências entre os laboratórios, sendo por isso menos reprodutivo do que as determinações dos teores de cálcio e magnésio.

Nenhuma das três análises apresentaram coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade acima dos limites estabelecidos pelas equações 7 e 8 (Figura 13). Entretanto, pela ocorrência de coeficientes de variação superiores a 20% em solos com teores de potássio inferiores a $2 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ a determinação desse elemento por resina de troca catiônica (RAIJ et al., 2001) foi considerada pouco repetível e reprodutível. As determinações do teor de cálcio e magnésio por resina de troca catiônica (RAIJ et al., 2001), por apresentar coeficientes de variação sempre inferiores a 20%, foram consideradas repetíveis e reprodutíveis.

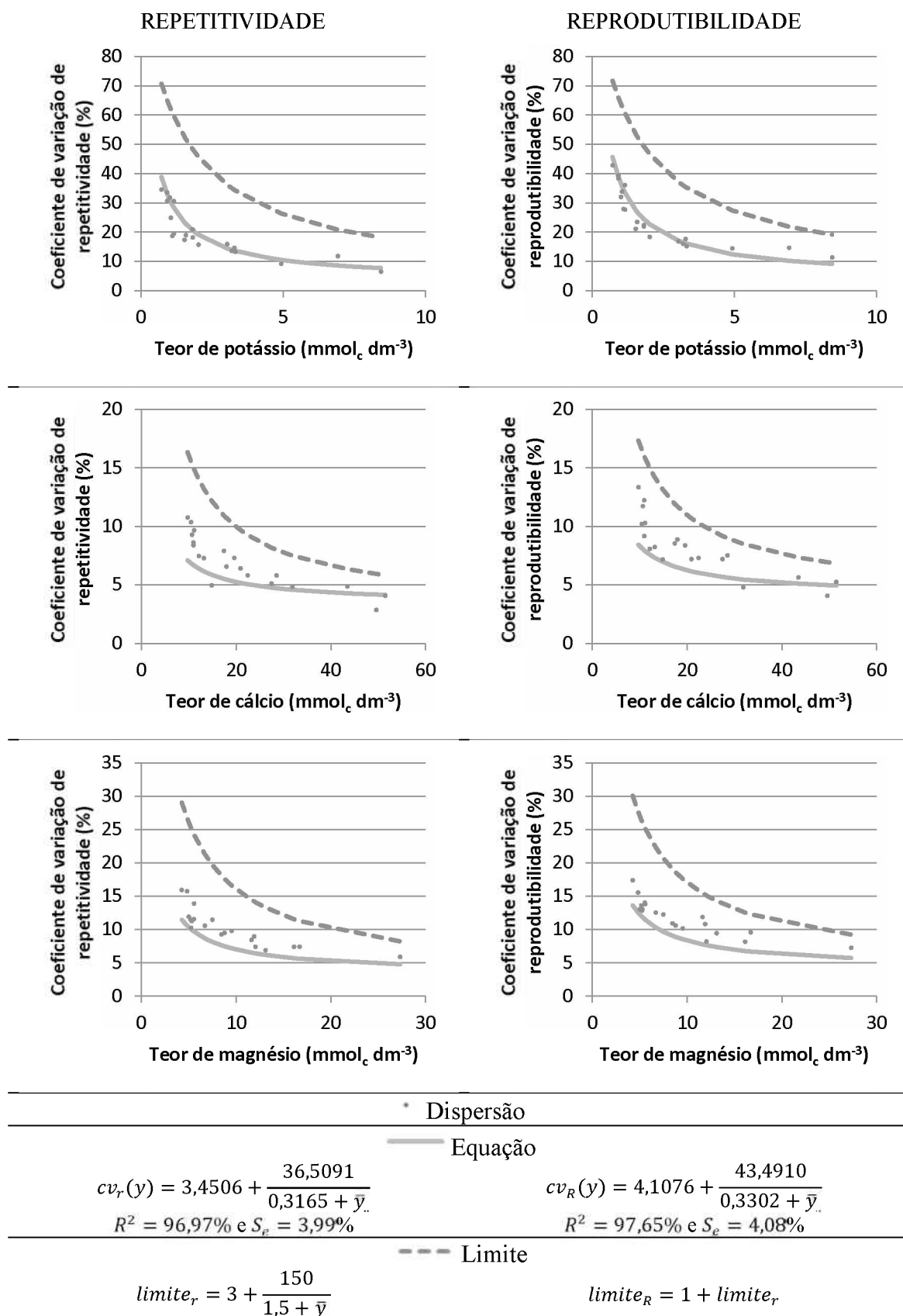


Figura 13. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função dos teores¹ de potássio, cálcio e magnésio em $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$.

¹Para teores entre 0,7 e 8,4 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ para potássio, entre 10 e 52 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ para cálcio e entre 4 e 27 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ para magnésio.

3.2.5 Determinação da acidez trocável (teor de alumínio)

Dentre todas as análises, a determinação do alumínio foi a única que apresentou ausência de desvio padrão ou de coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade (Tabela 1A e 2A do anexo A). Isso ocorreu para a amostra de solo de número 13 em que, independentemente do laboratório executor da determinação e de qual das três repetições, o teor de alumínio foi sempre igual a $0 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$, não gerando por isso variações entre os resultados.

O desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade para a determinação do alumínio foi de no máximo $1 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ para ambas as estatísticas. Para as determinações das amostras de solo de número 1, 18 e 19, que oscilaram os resultados da determinação do teor de alumínio entre 0 e $1 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$, os valores de desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade foram maiores do que a própria média do teor do elemento no solo (Tabela 1A do anexo A). Nestes casos foram encontrados valores de coeficientes de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade superiores a 100% (Tabela 2A do anexo A).

Os maiores coeficientes de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade, ambos iguais a 767%, ocorreram na amostra de solo de número 14 (Tabela 2A do anexo A) em que apenas o laboratório de número 3 apresentou, dentre as três repetições, um resultado diferente de $0 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$. Mesmo sendo um outlier esse valor não foi retirado do conjunto de dados para explicitar as reais variâncias de repetitividade e de reprodutibilidade nas análises de solo.

Nos ensaios interlaboratoriais do IAC nos anos de 2011 a 2015, e do PAQLF no ano de 2003, utilizando também o extrator KCL (EMBRAPA, 2009), a determinação do teor de alumínio apresentou poucos resultados acima do limite de tolerância, sendo comparado com a determinação do pH (BERNARDI et al., 2004; CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016). Porém, mesmo com relativamente poucos valores discrepantes no ensaio do PAQLF, o coeficiente de variação de repetitividade da determinação do alumínio foi sempre superior a 20%, atingindo valor máximo de 177%, mesmo após a exclusão de discrepantes (BERNARDI et al., 2004). No ensaio do FSCC, utilizando oxalato ácido de amônio (REEUWIJK, 2002), os coeficientes de variação de reprodutibilidade também foram superiores a 20%, atingindo valores próximos a 100% (COOLS et al., 2004).

Assim, mesmo sendo uma determinação que apresenta poucos valores fora do limite de tolerância (BERNARDI et al., 2004) ou do intervalo de confiança (CANTARELLA et al., 2016), o coeficiente de variação ente repetições e entre laboratórios desta determinação foi elevado. Em geral, quando o teor do alumínio foi inferior a $5 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$, o coeficiente de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade foi superior a 20%, e quando os resultados oscilaram entre 0 e $1 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ o coeficiente de variação foi superior a 100%.

Os elevados coeficientes de variação, tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade, devem-se provavelmente pelo fato de o teor deste elemento ser estimado e expresso em números inteiros, não sendo possível detectar traços de alumínio existentes entre o intervalo de 0 a $1 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$. Nestes casos a análise estatística pressupõe que seja um sistema binário, oscilando entre dois extremos, o que eleva e muito o coeficiente de variação.

Isso é provado pela diferença dos resultados encontrados na determinação do potássio, feita com resina de troca catiônica (RAIJ et al., 2001). Assim como no alumínio, esse elemento também apresentou teores no solo variando entre 0 e $10 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$. Porém, como a determinação do potássio é feita com maior precisão, com uma casa decimal, a análise estatística do desvio padrão e do coeficiente de variação não foi inflacionada pelo sistema binário, sendo possível estabelecer a variabilidade existente entre os teores de 0 e $1 \text{ mmol}_e \text{ dm}^{-3}$ (Tabela 2A do anexo A).

Outro exemplo se trata das determinações dos micronutrientes boro, cobre e manganês. Os teores de cobre e manganês determinados em DTPA-TEA (RAIJ et al., 2001) variaram, em geral, entre 0,4 e $10,2 \text{ mg dm}^{-3}$, mas como os resultados são expressos com uma casa decimal, não foram encontrados coeficientes de variação superiores a 100% nestas determinações, sendo de no máximo 76% para a determinação do cobre e de 59% para a determinação do manganês (Tabela 4A do anexo A). Mesmo o boro, nutriente encontrado apenas em pequenas quantidades no solo, variando o teor entre 0,18 e $0,45 \text{ mg dm}^{-3}$, apresentou coeficiente de variação máximo de 102% em reprodutibilidade (Tabela 4A do anexo A) quando determinado por água quente (RAIJ et al., 2001), sendo esse bem inferior ao máximo encontrado na determinação do alumínio, pois sua determinação foi feita com duas casas decimais.

Para Peltovuori (1999), pelos resultados das análises de solo serem, em geral, relatados em números inteiros, nenhuma estimativa confiável de erro pode ser feita. Assim, se os teores de alumínio fossem detectados e expressos com maior precisão,

incluindo números decimais, como a determinação do potássio, por exemplo, a variabilidade das análises provavelmente seria minimizada.

Porém, visto que coeficientes de variação de reprodutibilidade superiores a 20% somente ocorreram em determinações com teores de alumínio inferiores a $5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$, a menor precisão dessa determinação em solos com baixos teores de alumínio não influenciaria na prática, por exemplo, as recomendações de calagem e gessagem. Pois são consideradas condições de acidez nas camadas de 20 a 40 cm de solo, apenas teores de alumínio superiores a $5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$, associados a saturação por alumínio superior a 40% e teores de cálcio inferiores a $4 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$ (RAIJ et al., 1997).

Além disso, teores de alumínio superiores a $5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$ somente foram encontrados em solos com acidez muito alta (pH em CaCl_2 inferiores a 4,3) (RAIJ et al., 1997). Em solos com pH em CaCl_2 superiores a 5,0 o teor de acidez trocável foi reduzido a $0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$ uma vez que a elevação do pH resulta na precipitação do alumínio na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ALCARDE, 1992; PAVAN; OLIVEIRA, 1997).

Semelhante à determinação do pH, os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações do teor de alumínio não se moldaram na equação de regressão encontrada para este conjunto de dados, diminuindo significativamente o coeficiente de determinação (R^2) da equação. Sendo assim, nem as equações de regressão (Equação 3 e 4) nem as equações limites de repetitividade (Equação 7) e de reprodutibilidade (Equação 8) se aplicam aos teores de alumínio.

Ao contrário da determinação do pH, a determinação do teor de alumínio por KCl (RAIJ et al., 2001) foi considerada de pouca precisão, mesmo essa menor precisão não afetando, possivelmente, a recomendação de calagem e gessagem, sendo considerada pouco repetível e reprodutível. Primeiro por apresentar coeficientes de variação superiores a 20% em determinações em solos com teores de alumínio inferiores a $5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$, bem como, pela ausência de detecção dos níveis de alumínio expressos entre 0 e $1 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, resultando coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade superiores a 100% (Figura 14).

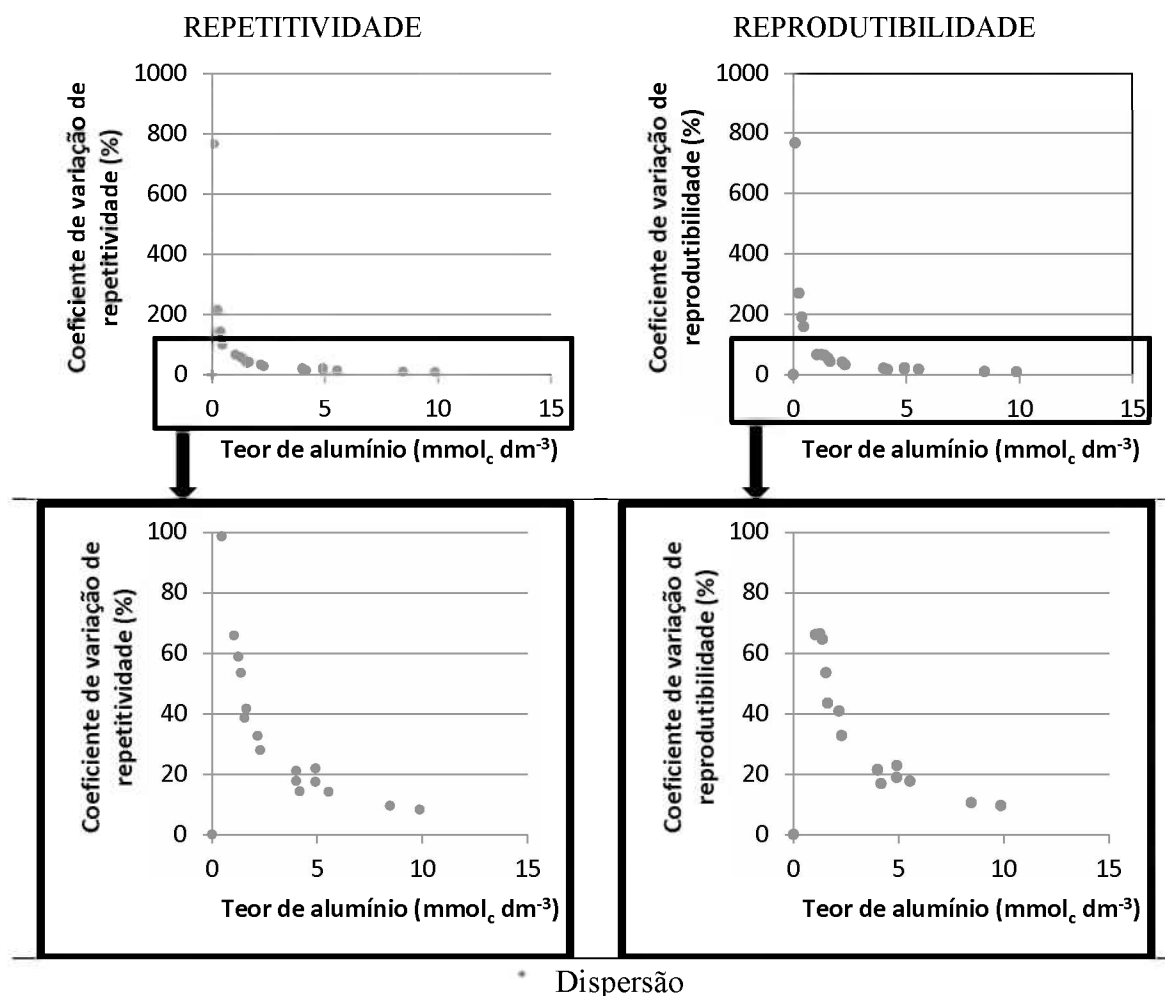


Figura 14. Dispersão dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função do teor de alumínio em $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$.

3.2.6 Determinação da acidez potencial (H^+Al)

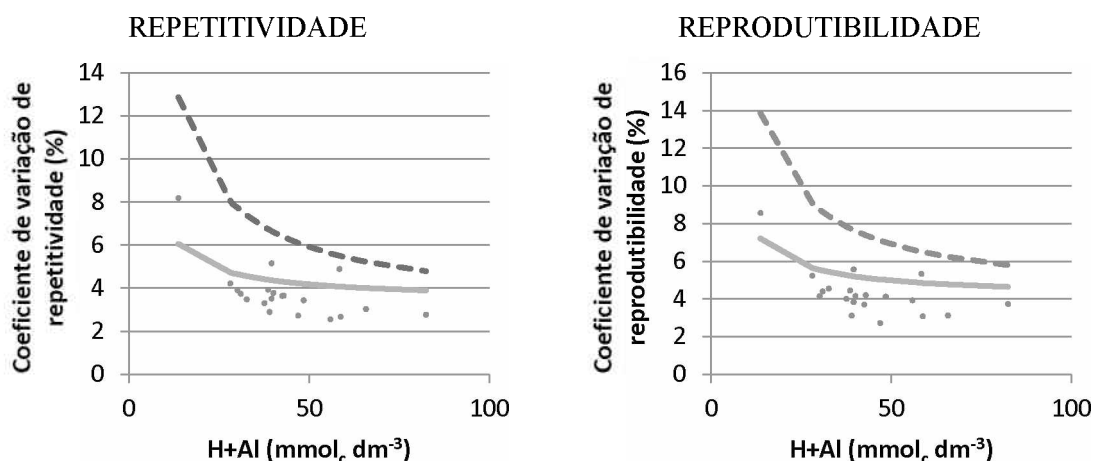
A determinação da acidez potencial por solução tampão SMP (RAJI et al., 2001) apresentou desvios padrão de repetitividade e de reprodutibilidade máximos iguais a 3 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ (Tabela 1A do anexo A). Apesar de esses valores serem superiores aos encontrados na determinação do teor de alumínio, eles representaram coeficientes de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade bem inferiores, sendo de no máximo 8% em repetitividade, e 9% em reprodutibilidade (Tabela 2A do anexo A). Isso ocorreu porque os teores de H^+Al encontrados no solo (entre 14 e 82 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$) eram expressivamente mais elevados do que os teores de alumínio (entre 0 e 10 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$) (Tabela 1), o que minimizou o efeito inflacionário do desvio padrão e do coeficiente de variação encontrado na determinação do alumínio em solos com baixos teores desse elemento.

Coeficientes de variação de repetitividade da determinação de H+Al superiores aos encontrados neste trabalho foram relatados por Bernardi et al. (2004) no programa interlaboratorial do PAQLF. Neste programa a determinação é feita tanto por solução tampão SMP como por solução de acetato de cálcio (SILVA et al., 1999). Os resultados mostram que apesar de os coeficientes de variação desta determinação serem, em geral, inferiores aos encontrados nas determinações do teor de alumínio, o coeficiente de variação atingiu valores superiores a 30% mesmo após a exclusão dos resultados discrepantes. Isso indica que, provavelmente, exista alguma divergência entre os resultados obtidos pelos dois métodos recomendados pelo PAQLF e que a metodologia deva ser padronizada.

Tanto para o programa do PAQLF quanto para o ensaio do IAC, a determinação de H+Al foi medianamente difícil de ser realizada, ocorrendo menos erros do que a determinação do fósforo, porém, mais erros que a determinação do pH e do Alumínio. Para o ensaio do IAC, essa determinação apresentou em média, nos cinco anos avaliados, 8% dos resultados fora do intervalo de confiança (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016). No PAQLF, foram 27% dos resultados fora dos limites de tolerância no ano de 2003 (BERNARDI et al. 2004).

Uma vez que nem a determinação do pH, nem a determinação do teor de alumínio possibilitaram estabelecer limites para os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade, os resultados da determinação da acidez potencial foram uma alternativa para se verificar a variabilidade da acidez do solo. Essa determinação não só se adequou às equações de regressão dos coeficientes de variação de repetitividade (Equação 3) e de reprodutibilidade (Equação 4), como possibilitou estabelecer seus limites respectivos, sendo estes fornecidos pela mesma equação das demais determinações (Equações 7 e 8).

Conforme a Figura 15, nenhuma determinação da acidez potencial apresentou resultados acima dos limites estabelecidos para repetitividade e reprodutibilidade; e por apresentar coeficientes de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade sempre inferiores a 10% a determinação de H+Al por solução tampão SMP (RAIJ et al., 2001) foi considerada com boa repetitividade e reprodutibilidade.



* Dispersão	
===== Equação	
$cv_r(y) = 3,4506 + \frac{36,5091}{0,3165 + \bar{y}}$ $R^2 = 96,97\% \text{ e } S_e = 3,99\%$	$cv_R(y) = 4,1076 + \frac{43,4910}{0,3302 + \bar{y}}$ $R^2 = 97,65\% \text{ e } S_e = 4,08\%$
----- Limite	
$limite_r = 3 + \frac{150}{1,5 + \bar{y}}$	$limite_R = 1 + limite_r$

Figura 15. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função da acidez potencial (H+Al) em mmol_c dm⁻³ (para teores entre 14 e 82 mmol_c dm⁻³).

3.2.7 Determinação do teor de enxofre

Os teores de enxofre no solo variaram entre 4 e 29 mg dm⁻³ (Tabela 1), e suas determinações apresentaram desvio padrão máximo de repetitividade e de reprodutibilidade igual a 2 mg dm⁻³ para ambas as estatísticas (Tabela 1A do anexo A). Quanto ao coeficiente de variação, os valores máximos encontrados foram de 28% em repetitividade e de 30% em reprodutibilidade. Coeficientes de variação de repetitividade abaixo de 20% somente foram encontrados em determinações com teor de enxofre superior a 6 mg dm⁻³ (Tabela 2A do anexo A).

Dentre todas as determinações da análise básica do solo, de micronutrientes ou granulométricas, a determinação do enxofre por fosfato de cálcio (RAJI et al., 2001) foi a que demonstrou a maior porcentagem de participação da variância de repetitividade dentro da variância de reprodutibilidade, sendo igual a 91% (Figura 4). Indicando que para esta determinação pouco importa qual laboratório executou a análise, a variabilidade entre os laboratórios foi bem próxima da variabilidade encontrada

internamente. Sendo assim, a maior parte da variabilidade entre estas determinações são devido à variabilidade do método e não à variabilidade entre laboratórios.

Mesmo assim, o ensaio do IAC aponta essa determinação como sendo a que mais apresentou resultados acima do intervalo de confiança, dentre as determinações da análise básica de solo, em cinco anos consecutivos (2011 a 2015). Foram, em média, 14% das determinações com resultados discrepantes, indicando que alguns laboratórios tem ainda muita dificuldade de executar a determinação do enxofre (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016).

No presente estudo a determinação do enxofre por fosfato de cálcio (RAIJ et al., 2001) não apresentou nenhum resultado acima dos limites estabelecidos para repetitividade e reprodutibilidade pelas equações 7 e 8 (Figura 16). Porém, por apresentar coeficientes de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade superiores a 20% quando o teor desse elemento foi inferior a 6 mg dm⁻³, essa determinação foi considerada pouco repetível e reprodutível.

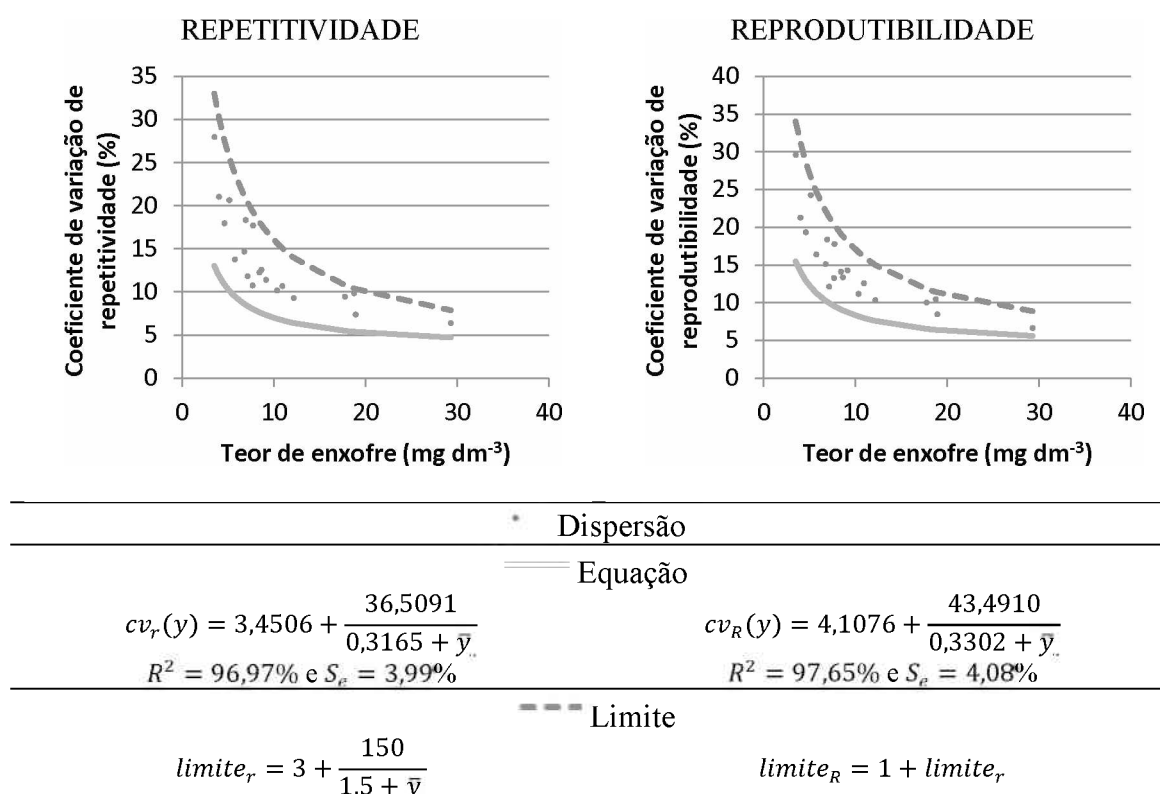


Figura 16. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função do teor de enxofre em mg dm⁻³ (para teores entre 4 e 29 mg dm⁻³).

3.3 Análise dos teores de Micronutrientes

Como ocorrido nas demais análises, o desvio padrão (Figura 17) e o coeficiente de variação (Figura 18), tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade, foram influenciados pelo teor do elemento no solo. Sendo assim, as determinações do teor dos micronutrientes manganês e ferro, que são encontrados em maiores quantidades no solo, apresentaram, em geral, desvios padrão mais elevados, contudo menores coeficientes de variação, sendo de no máximo de 20% (Tabela 4A do anexo A). Já os micronutrientes boro, cobre e zinco, que são encontrados em menores quantidades, apresentaram baixos valores de desvio padrão, sendo de no máximo 1 mg dm⁻³ (Tabela 3A do anexo A) mas maiores coeficientes de variação.

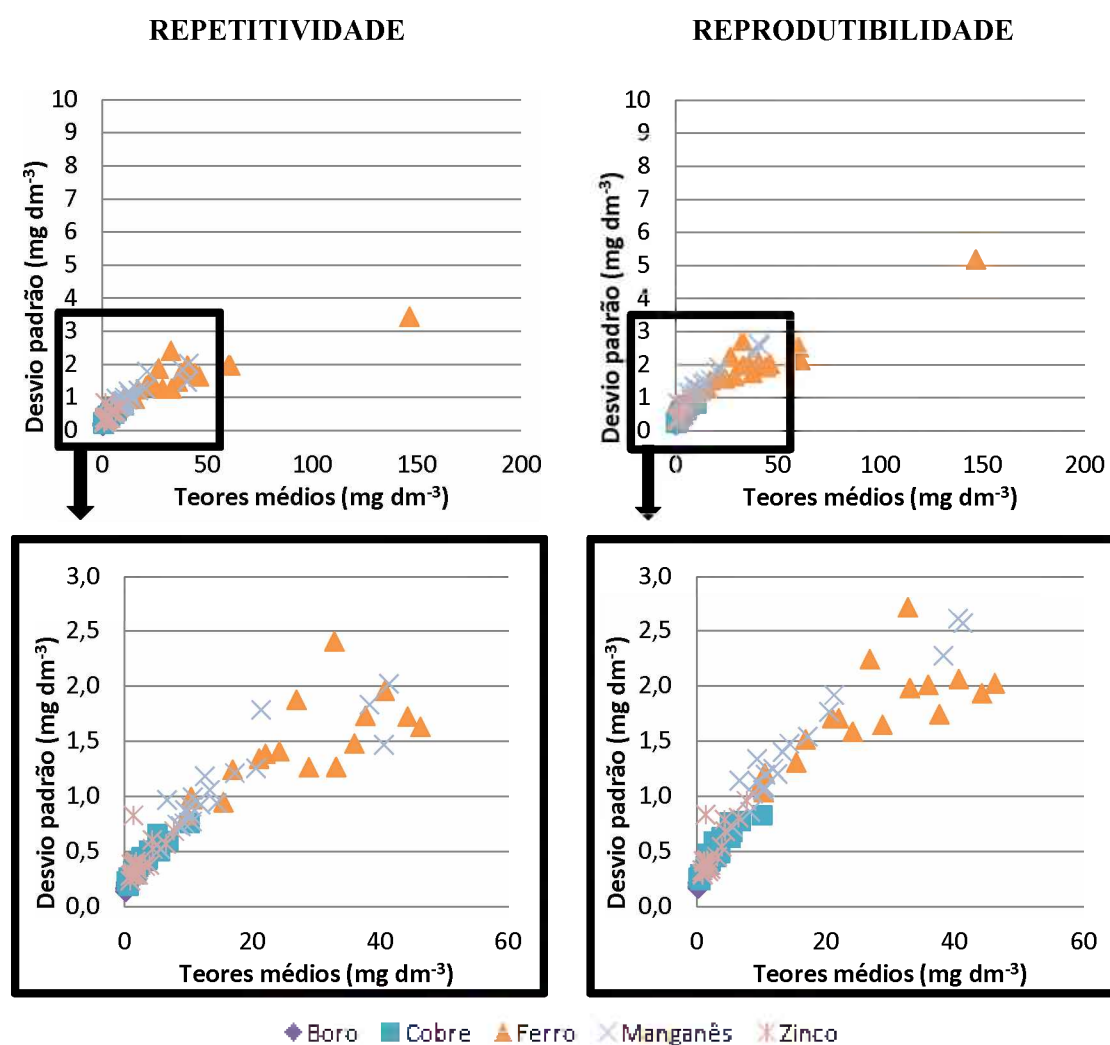


Figura 17. Dispersão dos valores de desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações das análises de micronutrientes em função dos teores de boro, cobre, ferro, manganês e zinco (mg dm⁻³).

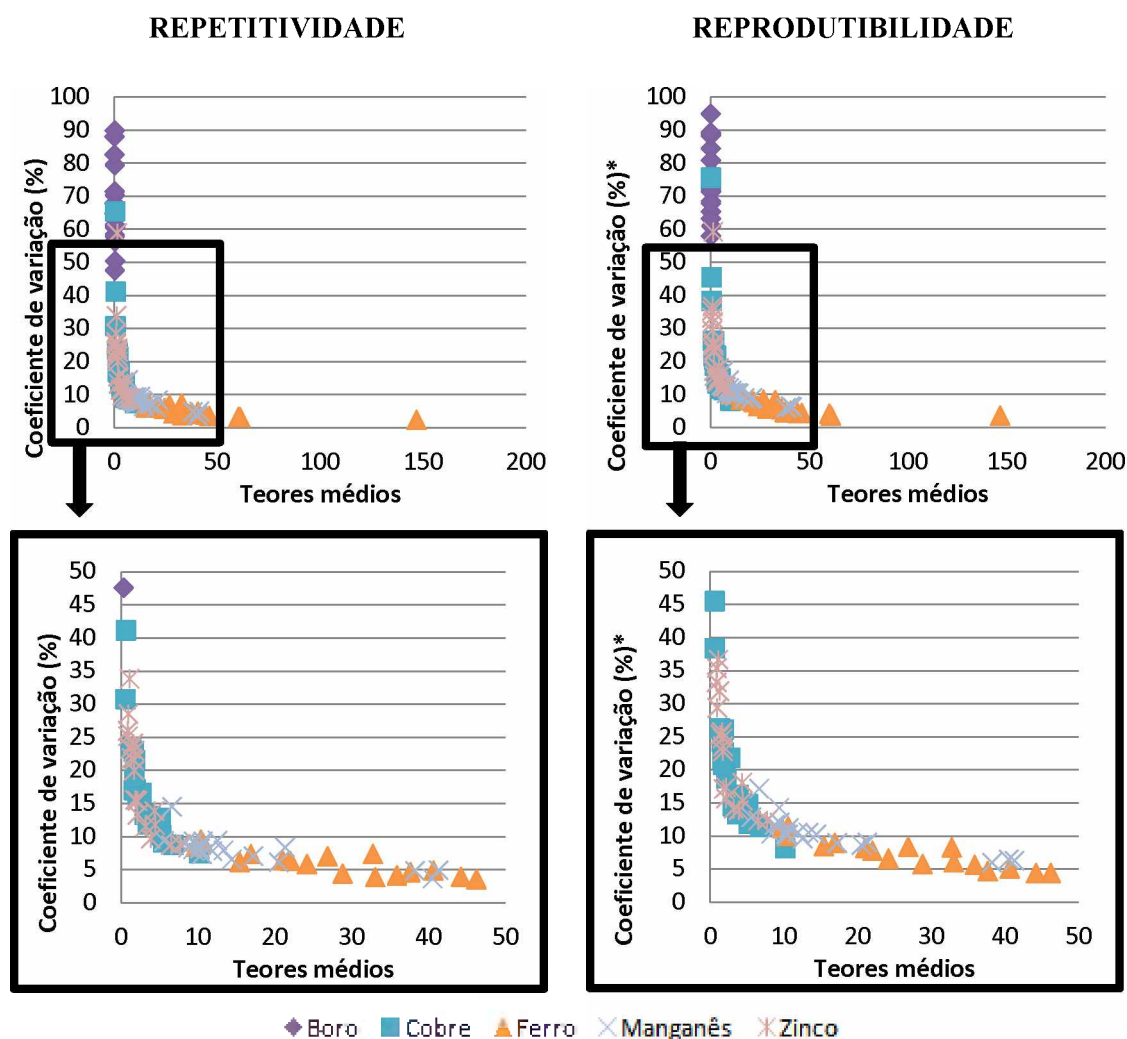


Figura 18. Dispersão dos valores de coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações das análises de micronutrientes em função dos teores de boro, cobre, ferro, manganês e zinco (mg dm⁻³).

*O eixo y foi fixado em no máximo 100% para facilitar a visualização da curva, apesar de para a determinação do boro o coeficiente de variação de reprodutibilidade atingir até 101%.

3.3.1 Determinações dos teores de ferro e manganês

Para a determinação do manganês, os desvios padrão máximos de repetitividade e de reprodutibilidade foram respectivamente iguais a 2,0 e 2,6 mg dm⁻³ (Tabela 3A do anexo A). Para a determinação do teor de ferro, como os solos do cerrado são ricos neste nutriente, sua determinação resultou em valores de desvios padrão, tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade, mais elevados. Em repetitividade, o desvio padrão mínimo encontrado para a determinação do teor de ferro foi igual a 1 mg dm⁻³, e o máximo igual a 3 mg dm⁻³. Em reprodutibilidade, os desvios foram mais elevados,

atingindo valor máximo de 5 mg dm^{-3} (Tabela 3A do anexo A). Valores superiores a esse, em unidades, somente foram encontrados na determinação do fósforo na amostra de solo de número 14, com teor de fósforo igual a 277 mg dm^{-3} e desvio padrão de reprodutibilidade igual a 9 mg dm^{-3} (Tabela 2A do anexo A) e em algumas determinações da análise granulométrica do solo (Figura 5).

Para ambas as determinações realizadas com solução DTPA-TEA (RAIJ et al., 2001) os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade foram sempre inferiores a 20% (Tabela 3A do anexo A). Para a determinação do manganês, os coeficientes de variação máximos foram iguais a 14% e 17%, respectivamente. Para a determinação do ferro, os valores máximos foram ainda inferiores, iguais a 9% e 11%, respectivamente. Diferentemente deste estudo, coeficientes de variação superiores a 20% foram encontrados quando a determinação do teor desses micronutrientes foram realizadas com extrator Mehlich 1 (SILVA et al., 1998) ou com água régia (ISO, 1995).

Segundo Milagres et al. (2007), a caracterização por Mehlich 1 revelou ampla variação nos teores de Fe e Mn, atingindo coeficientes de variação de reprodutibilidade, respectivamente, iguais a 76% e 130%. No ano de 2003, no programa do PAQLF, que também utiliza o extrator Mehlich 1, os coeficientes de variação de repetitividade também foram elevados. Antes da retirada dos valores acima do limite de tolerância, o coeficiente máximo para a determinação do ferro foi igual a 105%, e ainda maior para o manganês, sendo igual a 522%. Entretanto, mesmo após a retirada dos resultados discrepantes, o coeficiente de variação de repetitividade continuou apresentando valores máximos superiores a 20%, sendo igual a 49% para a determinação do ferro, e de 32% para a determinação do manganês (BERNARDI et al., 2004).

No ensaio do FSCC, no ano de 2003, utilizando o método descrito pela ISO 11466, que utiliza água régia como extrator (ISO, 1995), os coeficientes de variação também foram elevados. Em reprodutibilidade, em geral, foram superiores a 20%, atingindo valores máximos de 56% para a determinação do ferro e de 61% para a determinação do manganês (COOLS et al., 2004).

Quanto à facilidade na execução do método, para os laboratórios participantes do ensaio do IAC nos anos de 2011 a 2015, utilizando DTPA-TEA, o método foi difícil de analisar. Tanto a determinação do ferro quanto do manganês apresentaram mais de 10% dos resultados acima do intervalo de confiança. Maiores porcentagens de erro somente foram encontradas nas determinações dos teores de enxofre, boro e de silte (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al.,

2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016). No programa do PAQLF, no ano de 2003, utilizando Mehlich 1, a porcentagem de valores fora do limite de tolerância foi ainda maior. A determinação do manganês apresentou 17% dos valores acima do limite; para a determinação do ferro, foram 28%. Porém, foram determinações que apresentaram menos valores fora do limite de tolerância do que as determinações do silte, do magnésio, do fósforo e da matéria orgânica (BERNARDI et al., 2004).

Esses resultados indicam que o método de determinação do teor de ferro e de manganês por DTPA-TEA, provavelmente seja mais repetitivo e reprodutivo do que os métodos que utilizam Mehlich1 ou água régia como extratores, porém mais difícil de ser executado, causando erros mais relevantes e frequentes quando reproduzido em laboratórios não aptos. Mesmo assim, nem a determinação do teor de ferro, nem a determinação do manganês apresentaram coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade acima dos limites de aceitação estabelecidos pelas equações 7 e 8, conforme expresso na Figura 19. Pelos coeficientes de variação sempre inferiores a 20%, as determinações destes micronutrientes por DTPA-TEA (RAIJ et al., 2001) foram consideradas repetitivas e reprodutivas.

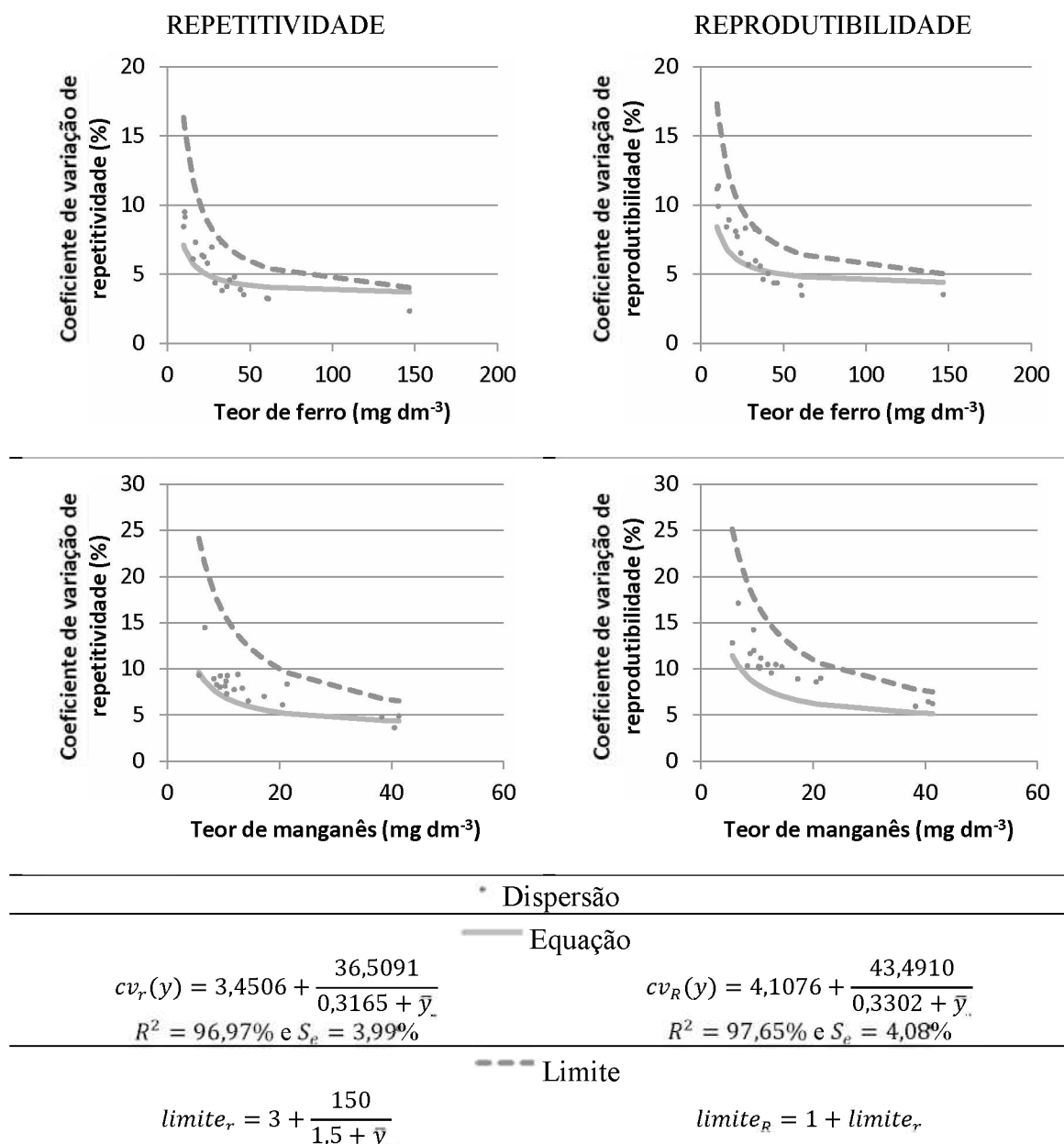


Figura 19. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função dos teores¹ de ferro e manganês em mg dm⁻³.

¹ teores entre 5,6 e 41,3 mg dm⁻³ para manganês e entre 10 e 147 mg dm⁻³ para o ferro.

3.3.2 Determinação dos teores de boro, cobre e zinco

Dentre todas as análises realizadas (básicas, micronutrientes e granulométricas), as determinações dos micronutrientes boro, cobre e zinco foram as que apresentaram, em geral, os menores valores de desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade, sendo de no máximo 1 mg dm⁻³ para ambas as estatísticas (Tabela 3A do anexo A). Mas, apesar de apresentarem, em geral, os menores desvios padrão de repetitividade e

de reprodutibilidade, as determinações desses micronutrientes resultaram em elevados coeficientes de variação tanto em repetitividade quanto em reprodutibilidade.

Para as determinações de cobre e de zinco, realizadas com DTPA-TEA (RAIJ et al., 2001), solos com teores inferiores a 3 mg dm^{-3} para o cobre e 2 mg dm^{-3} para o zinco apresentaram, em geral, coeficientes de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade superiores a 20% (Tabela 4A do anexo A). Coeficientes de variação de reprodutibilidade elevados nas determinações de cobre e zinco também foram relatados pelo programa do PAQLF, que utiliza extrator Mehlich 1 (SILVA et al., 1998), e pelo programa do FSCC, que utiliza extrator água régia (ISO, 1995).

No programa do PAQLF, no ano de 2003, a determinação do zinco por Mehlich 1 foi a que apresentou o maior coeficiente de variação de repetitividade dentre todas as análises de solo, sendo o coeficiente máximo igual 367% mesmo após a retirada dos valores fora do limite de tolerância. Valores elevados também foram relatados para a determinação do cobre por Mehlich 1 com coeficientes máximos de 82% (BERNARDI et al., 2004). No programa do FSCC, com extrator água régia, os coeficientes de variação foram de no máximo 85% para a determinação do cobre e de 94% para a determinação do zinco (COOLS et al., 2004).

Apesar do elevado coeficiente de variação das determinações, os teores de cobre e de zinco por DTPA-TEA foram os mais fáceis de analisar dentre as análises de micronutriente no ensaio IAC, apresentando menos de 10% dos laboratórios com valores fora do intervalo de confiança (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016). Entretanto, para o programa do PAQLF, que utiliza o método Mehlich 1, essas determinações apresentaram em geral mais valores fora do limite de tolerância do que a determinação do boro, porém apresentando menos de 17% dos laboratórios com resultados discrepantes nestas determinações (BERNARDI et al, 2004).

Portanto, a dificuldade de determinar o teor dos micronutrientes pode estar relacionada ao método utilizado sendo, provavelmente, a determinação do teor de zinco e cobre por DTPA-TEA menos variável, e com menores chances de erros, do que a determinação por Mehlich 1. Porém, mesmo sendo relativamente fácil de se analisar, a determinação de zinco na amostra de solo de número 8, com teor médio desse elemento igual a $1,4 \text{ mg dm}^{-3}$, apresentou coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade, ambos iguais a 59% (Tabela 4A do anexo A), acima dos limites

aceitos, sendo o *limite_r* estabelecido pela equação 7 para esse teor igual a 55%, e o *limite_R* estabelecido pela equação 8, igual a 56%.

Dentre os três micronutrientes (boro, cobre e zinco), as variações mais críticas foram observadas na determinação do teor do micronutriente boro, realizado em água quente (ABREU et al., 1994). Nesta determinação, independentemente do teor de boro no solo, os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade foram sempre superiores a 40%, sendo de no mínimo 48% em repetitividade e de 58% em reprodutibilidade.

Coefficientes de variação superiores aos mínimos encontrados na determinação do teor de boro somente ocorreram em outras três determinações: na determinação do cobre, para a amostra de solo de número 15, com um teor de cobre igual a $0,3 \text{ mg dm}^{-3}$ e coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade iguais a 65% e 76%, respectivamente (Tabela 4A do anexo A); na determinação do zinco, para a amostra de solo de número 8, com teor de zinco igual a $1,4 \text{ mg dm}^{-3}$ e coeficientes de variação de 59% para ambas as estatísticas (Tabela 4A do anexo A); e na análise básica do solo, para as determinações de alumínio em solos com teores desse elemento inferiores a $2 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Quando os teores de alumínio no solo foram inferiores a $1 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, os coeficientes de variação, tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade, foram superiores aos máximos encontrados na determinação do boro (90% e 102%, respectivamente) (Tabela 2A do anexo A).

Essa maior variação na determinação do teor de boro se deve pelas baixas concentrações deste nutriente no solo, que não ultrapassou $0,50 \text{ mg dm}^{-3}$ (Tabela 1), sendo que os nutrientes em baixa concentração e perto do limite de detecção do aparelho são mais difíceis de se analisar do que os nutrientes em concentrações mais elevadas (COOLS et al., 2004). Além disso, como demonstrado na Figura 6, a eficácia dos métodos utilizados nas determinações das análises de solo foram dependentes do teor do elemento analisado, sendo que, quanto menor o teor deste, maior o coeficiente de variação da determinação. Sendo o boro o elemento encontrado, em geral, em menor quantidade no solo, seria natural esperar que a determinação deste apresentasse os maiores coeficientes de variação, porém, a determinação de baixos teores de alumínio foi ainda menos precisa.

Como discutido no subtópico 3.2.5, a maior variação da determinação do alumínio em baixos teores no solo ocorreu provavelmente porque o teor desse elemento foi expresso em números inteiros, não sendo possível detectar traços de alumínio

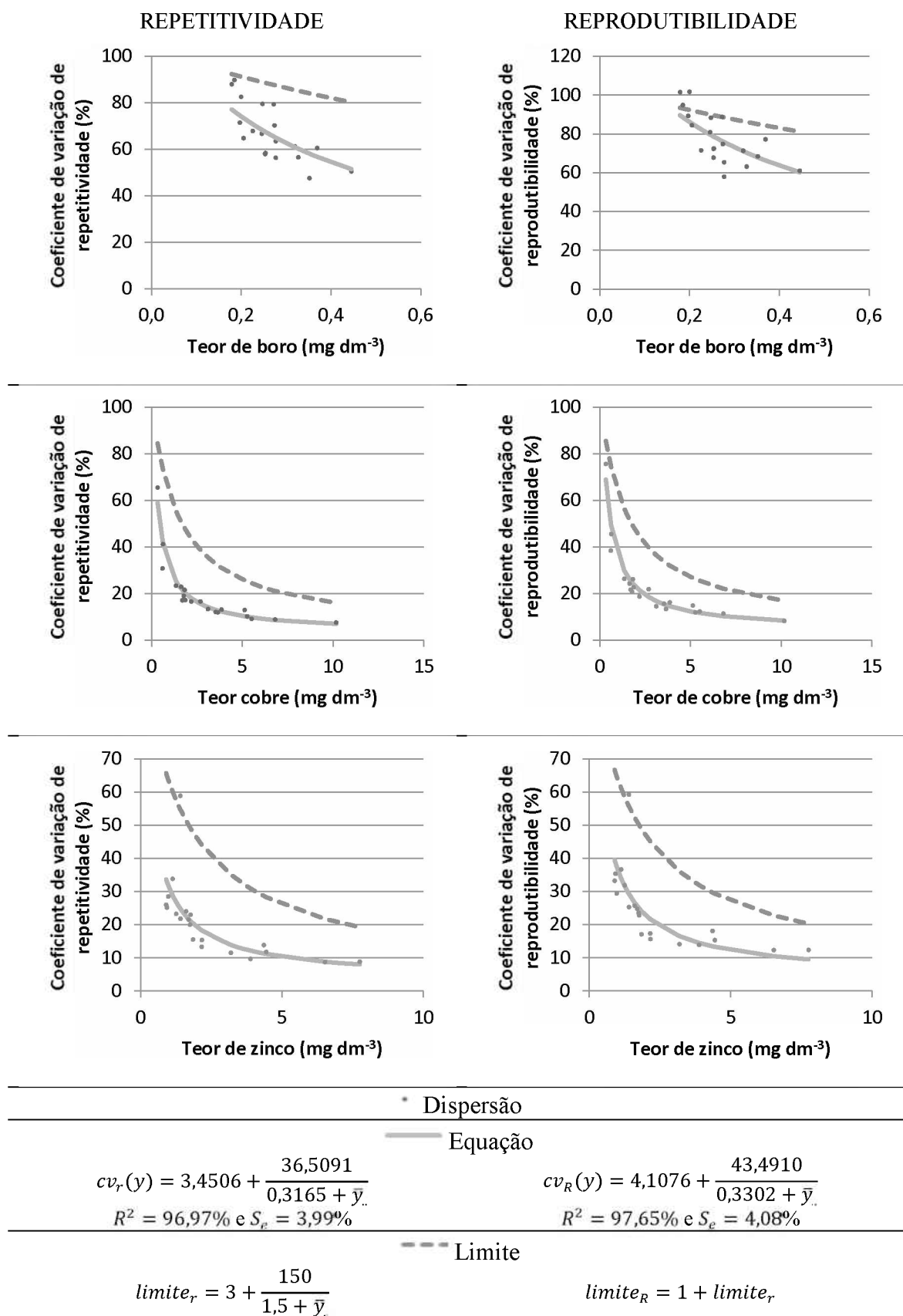
existentes entre o intervalo de 0 a 1 mmol_c dm⁻³. Em contrapartida, a determinação do boro tem os teores expressos com duas casas decimais, fornecendo com maior precisão as variações ocorrentes entre 0 e 1 mg dm⁻³ (Tabela 1). Se a determinação do alumínio fosse feita com maior precisão, expressando os teores com pelo menos uma casa decimal, os coeficientes de variação desta determinação seriam reduzidos e, provavelmente, a determinação do boro passaria a ser a de maior variabilidade.

Mesmo apresentando coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade elevados nesse estudo, isso não foi observado no programa do PAQLF. No ano de 2003, os coeficientes de variação de repetitividade na determinação do boro atingiram valores de 115%, porém, após a eliminação dos valores acima do limite de tolerância, os coeficientes de variação foram reduzidos a no máximo 40% (BERNARDI et al., 2004), valor inferior ao mínimo encontrado nesse trabalho para esta determinação. Além disso, a determinação do boro em água quente apresentou menos valores acima dos limites de tolerância do que as determinações dos demais micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn, extraídos por Mehlich 1) (BERNARDI et al., 2004).

Para o ensaio IAC a determinação do teor de boro foi a que mais apresentou valores fora do intervalo de confiança dentre as análises básicas e de micronutriente, sendo que, em média, 17% dos laboratórios erravam na determinação do teor deste elemento (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016). Provavelmente os laboratórios participantes do ensaio IAC estejam menos preparados para realizarem essa determinação do que os laboratórios participantes dos ensaios do PAQLF, e como os dados para a avaliação de repetitividade e de reprodutibilidade foram retirados dos ensaios IAC, esse pode ser o motivo dos elevados coeficientes de variação encontrados neste estudo.

Além dos elevados coeficientes de variação, a determinação do boro apresentou quatro, das vinte amostras de solo testadas com coeficientes de variação de reprodutibilidade acima dos limites estabelecidos: amostra de solo de número 1, com teor igual a 0,27 mg dm⁻³ e coeficiente de variação de reprodutibilidade e *limite_R*, ambos iguais a 89%; amostra de número 5, com teor igual a 0,19 mg dm⁻³, e coeficiente de variação de reprodutibilidade igual a 95%; amostra de número 7, com teor igual a 0,20 mg dm⁻³ e coeficiente de variação de reprodutibilidade igual a 102%; e amostra de número 17, com teor igual a 0,18 mg dm⁻³ e coeficiente de variação de reprodutibilidade igual a 102%, estas três últimas com *limite_R* igual a 93% (Tabela 4A do anexo A).

Assim, as determinações dos teores de cobre e de zinco por DTPA-TEA (RAIJ et al., 2001) foram consideradas pouco repetíveis e reprodutíveis, por apresentarem coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade superiores a 20% em solos com teores inferiores a 2 mg dm^{-3} para o zinco e 3 mg dm^{-3} para o cobre (Figura 20). Já a determinação do teor de boro em água quente (ABREL et al., 1994), por apresentar coeficientes de variação superiores a 40% e por apresentar mais de duas determinações com valores acima dos limites de coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade estabelecidos pelas equações 7 e 8, foi considerada não repetível e reprodutível, sendo recomendado revisar a metodologia padrão para a determinação desse micronutriente.



3.4 Análise da Granulometria

As análises granulométricas apresentaram em geral os mais elevados valores, em unidades de desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade dentre todas as análises de solo. Em repetitividade, o valor mínimo foi de 1 g kg^{-1} e o valor máximo igual a 6 g kg^{-1} . Em reprodutibilidade, o valor mínimo foi de 2 g kg^{-1} e o máximo igual a 7 g kg^{-1} (Tabela 5A do anexo A). Esses valores máximo somente não foram superiores, em unidades, ao desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade encontrado na determinação do fósforo para o teor de 277 mg dm^{-3} , em que os valores de desvio padrão foram de 8 mg dm^{-3} e 9 mg dm^{-3} , respectivamente (Tabela 1A do anexo A). Porém, sendo os teores de areia, silte e argila os mais representativos dentre todos os componentes do solo, o desvio padrão relativo tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade foi consequentemente menor, sendo de no máximo 5% em ambas as estatísticas (Figura 21).

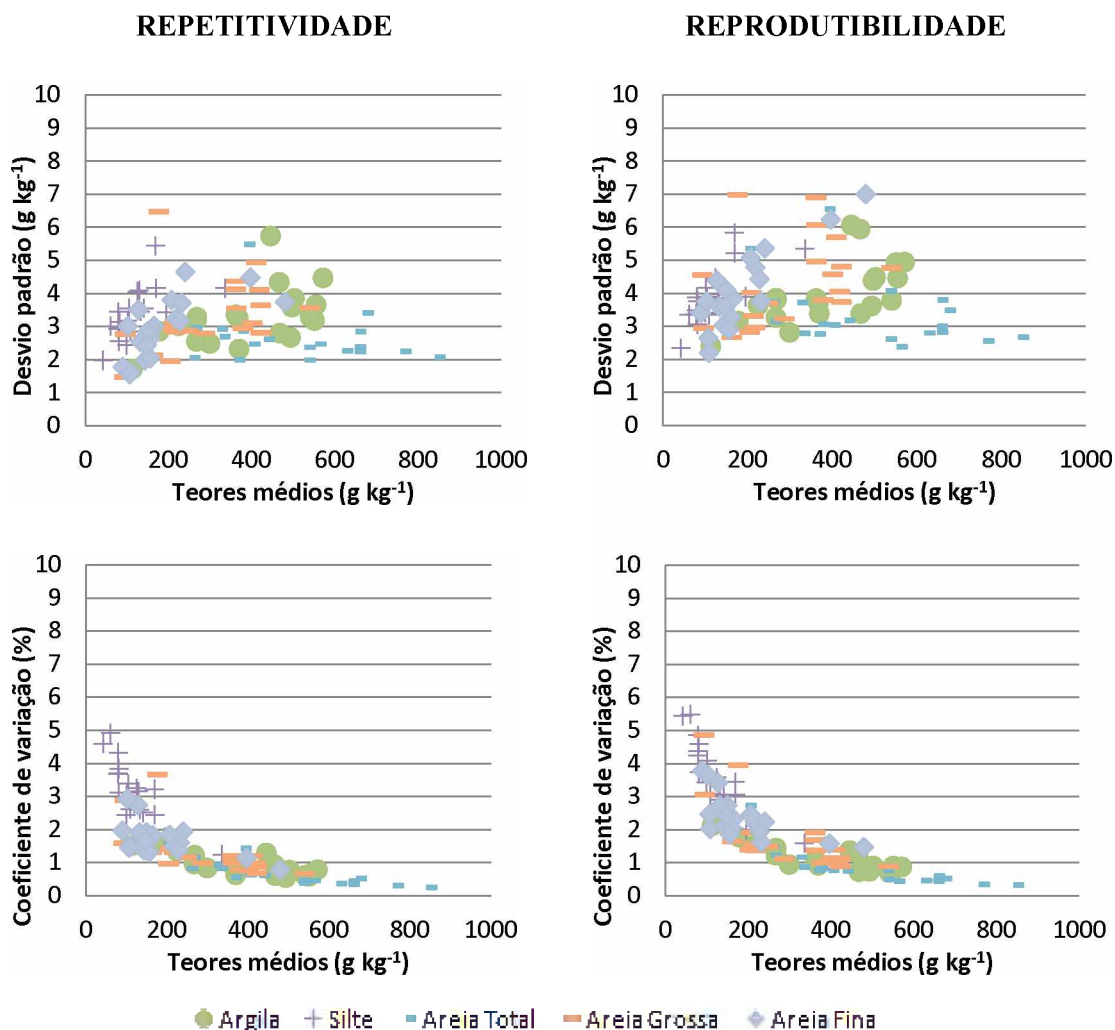


Figura 21. Dispersão dos valores de desvio padrão e coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade das determinações das análises de granulometria de solos em função dos teores de argila, silte, areia total, areia grossa e areia fina (g kg⁻¹).

Apesar de as equações gerais de regressão de coeficiente de variação de repetitividade (Equação 3) e de reprodutibilidade (Equação 4) também serem significativas para a análise granulométrica, estas equações apresentaram um erro padrão da estimativa próximos a 4%, tanto em repetitividade quanto em reprodutibilidade. Esse valor de erro padrão da estimativa é relativamente elevado para as determinações das análises granulométricas, uma vez que os valores máximos de coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade encontrados para essas análises foram de 5%.

Sendo assim, ao avaliar os resultados isolados da análise granulométrica foi preciso estabelecer outras equações de regressão de coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade. Para ambas as estatísticas as equações de regressão foram exponenciais com três parâmetros. Em repetitividade foi dada por

$cv_r(y) = 0,6179 + 5,5852e^{-0,0089\bar{y}}$, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 88,35% e erro padrão igual a 0,50% (Equação 5). Em reprodutibilidade foi dada por $cv_R(y) = 0,7563 + 6,7983e^{-0,0086\bar{y}}$, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 92,69% e erro padrão igual a 0,48% (Equação 6), sendo \bar{y} igual a média geral das determinações do elemento analisado para teores de argila entre 114 e 572 g kg⁻¹, de silte entre 43 e 336 g kg⁻¹ e de areia entre 197 e 843 g kg⁻¹. Os limites estabelecidos continuaram sendo os mesmos expressos nas equações 7 e 8 (Figura 22).

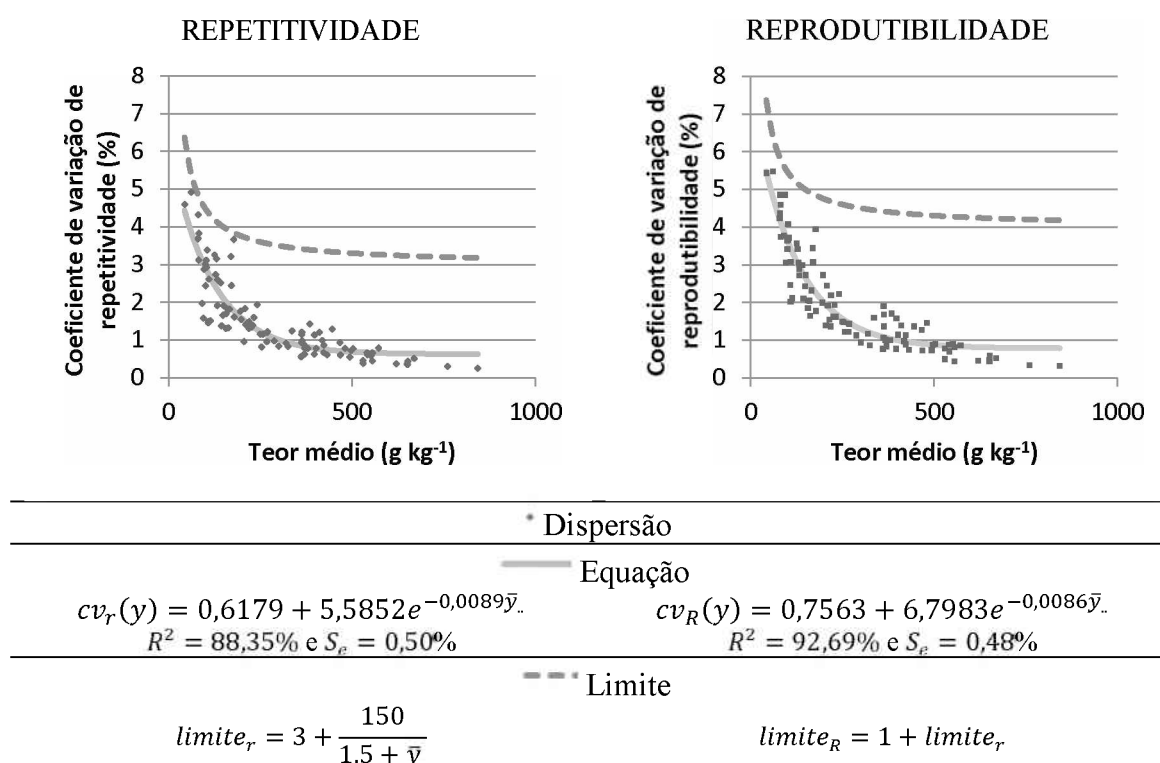


Figura 22. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função dos teores¹ de argila, silte e areia em g kg⁻¹.

¹ Para teores entre 114 a 572 g kg⁻¹ para argila, entre 43 a 336 g kg⁻¹ para silte e entre 197 a 843 g kg⁻¹ areia.

3.4.1 Determinação dos teores de areia, silte e argila

Dentre as vinte amostras de solo, treze apresentaram textura argilosa, seis apresentaram textura média e apenas uma apresentou textura arenosa. A metade destas apresentou a maior parte das partículas minerais pertencentes à fração areia e teores intermediários pertencentes à fração argila. As outras 10 amostras apresentaram a maior parte pertencente à fração argila e intermediários pertencentes à fração areia. Sendo assim, todas as amostras apresentaram as menores porcentagens das partículas minerais

pertencentes à fração silte, sendo em geral teores menores do que 200 g kg^{-1} , com exceção da amostra de solo de número 18 que continha 336 g kg^{-1} de silte (Tabela 1).

Independentemente da determinação, se de areia, silte ou argila, o desvio padrão de repetitividade e de reprodutibilidade foi sempre inferior a 7 g kg^{-1} (Tabela 5A do anexo A). Porém, como resultado dos menores teores de silte nas amostras de solo analisadas, os coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade desta determinação foram superiores aos das demais determinações. Em repetitividade foi de no mínimo 1%, e de no máximo 5% em reprodutibilidade. Em contrapartida, para as determinações dos teores de argila e areia os coeficientes de variação de repetitividade não ultrapassaram 2%, e o de reprodutibilidade 3% (Tabela 6A do anexo A).

A maior variação nas determinações do teor de silte refletiu a maior dificuldade que os laboratórios participantes do ensaio de proficiência IAC apresentaram em realizar essa avaliação. Nos cinco anos de estudo, a determinação do teor de silte foi a que mais apresentou resultados fora do limite de tolerância dentre todas as análises de solo, sendo que, em média, 19% dos laboratórios apresentavam resultados discrepantes para esta determinação (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016).

Maiores dificuldades em analisar os teores de silte também foram encontradas pelos laboratórios participantes do programa do PAQLF, em que cerca de 30% dos laboratórios apresentaram resultados fora do limite de tolerância no ano de 2003. Maiores porcentagens de erros somente foram encontradas nas determinações de matéria orgânica por Walkley Black ou Colorímetro (SILVA et al., 1998), fósforo por Mehlich 1 (SILVA et al., 1998) e magnésio por KCl (SILVA et al., 1998), com 45, 42 e 41% dos resultados acima do limite de tolerância, respectivamente (BERNARDI et al., 2004).

Quanto ao coeficiente de variação de repetitividade, Bernardi et al. (2004) relatou valores muito superiores ao encontrados neste estudo, sendo igual a 66% para a determinação do teor de argila e 108% para as determinações de silte e areia. Após a exclusão dos resultados acima do limite de tolerância, os coeficientes de variação das determinações de argila, silte e areia foram reduzidos a 34, 33 e 22% respectivamente, sendo, mesmo assim, valores muito elevados para essas determinações.

Nenhuma determinação granulométrica apresentou coeficientes de variação acima dos limites estabelecidos para repetitividade e para reprodutibilidade (Figura 23).

Além disso, o termo independente da equação 7 ($limite_r = 3 + \frac{150}{1,5 + \bar{y}_r}$) para limite estabelecidos de repetitividade foi igual a 3, e para o limite estabelecido de reprodutibilidade na equação 8 ($limite_R = 4 + \frac{150}{1,5 + \bar{y}_r}$) foi igual a 4. Sendo assim, a maioria destas determinações apresentaram coeficientes de variação bem abaixo dos valores estabelecidos como limites nas equações 7 e 8, sendo em geral coeficientes de variação inferiores a 3%. Portanto, as determinações do teor de areia, silte e argila por pipeta ou densímetro (RAIJ et al., 2001) foram consideradas com boa repetitividade e reprodutibilidade.

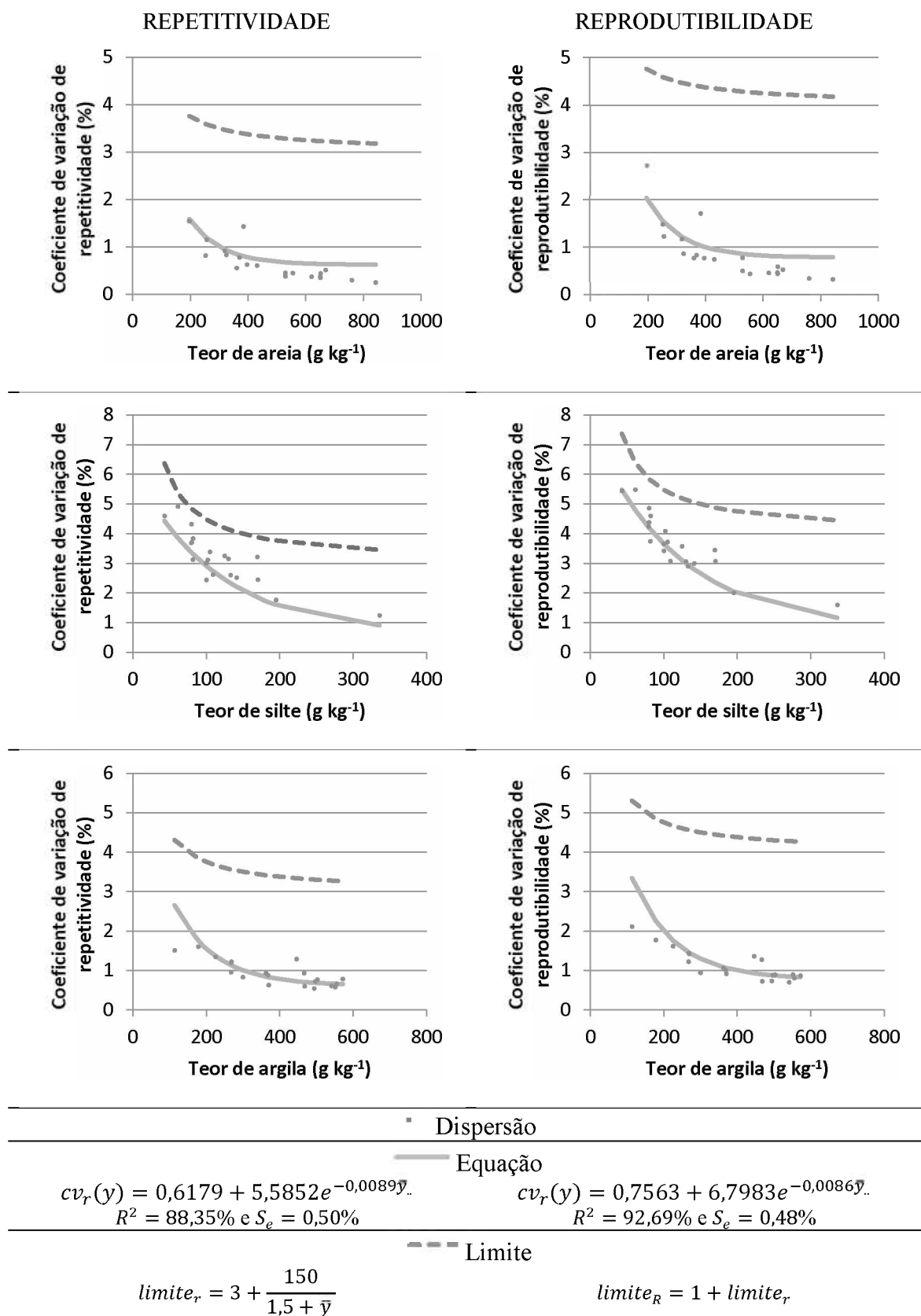


Figura 23. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função dos teores¹ de areia, silte e argila em g kg⁻¹.

¹ Para teores entre 114 a 572 g kg⁻¹ para argila, entre 43 a 336 g kg⁻¹ para silte e entre 197 a 843 g kg⁻¹ areia.

3.4.2 Determinação dos teores de areia fina e grossa

Segundo Urosevic et al. (2012), a análise fracionada da areia resultou em diferentes valores de desvio padrão, sendo que quanto maior a partícula analisada, maior o desvio padrão da determinação. Essa relação também foi observada neste estudo, em que as determinações do teor de areia grossa atingiram valores mais elevados de desvio padrão quando comparados com a determinação do teor de areia fina.

Além disso, a análise fracionada dos teores de areia fina e areia grossa resultaram em um pequeno aumento no coeficiente de variação quando comparados com o valor total de areia, sendo que o coeficiente de variação de repetitividade máximo subiu de 2% na determinação da areia total, para 3% na determinação da areia fina e para 4% na determinação da areia grossa. O aumento na variabilidade em repetitividade refletiu também no aumento do coeficiente de variação de reprodutibilidade, sendo que passou de no máximo 3% na determinação da areia total para 4% na determinação da areia fina e 5% na determinação da areia grossa.

Todas as determinações resultaram em coeficientes de variação, tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade, inferiores a 5%, e não apresentaram coeficientes de variação acima dos limites de repetitividade e de reprodutibilidade estabelecidos pelas equações 7 e 8 (Figura 24). Sendo assim, as determinações fracionadas do teor de areia por pipeta ou densímetro (RAIJ et al., 2001) foram consideradas com boa repetitividade e reprodutibilidade.

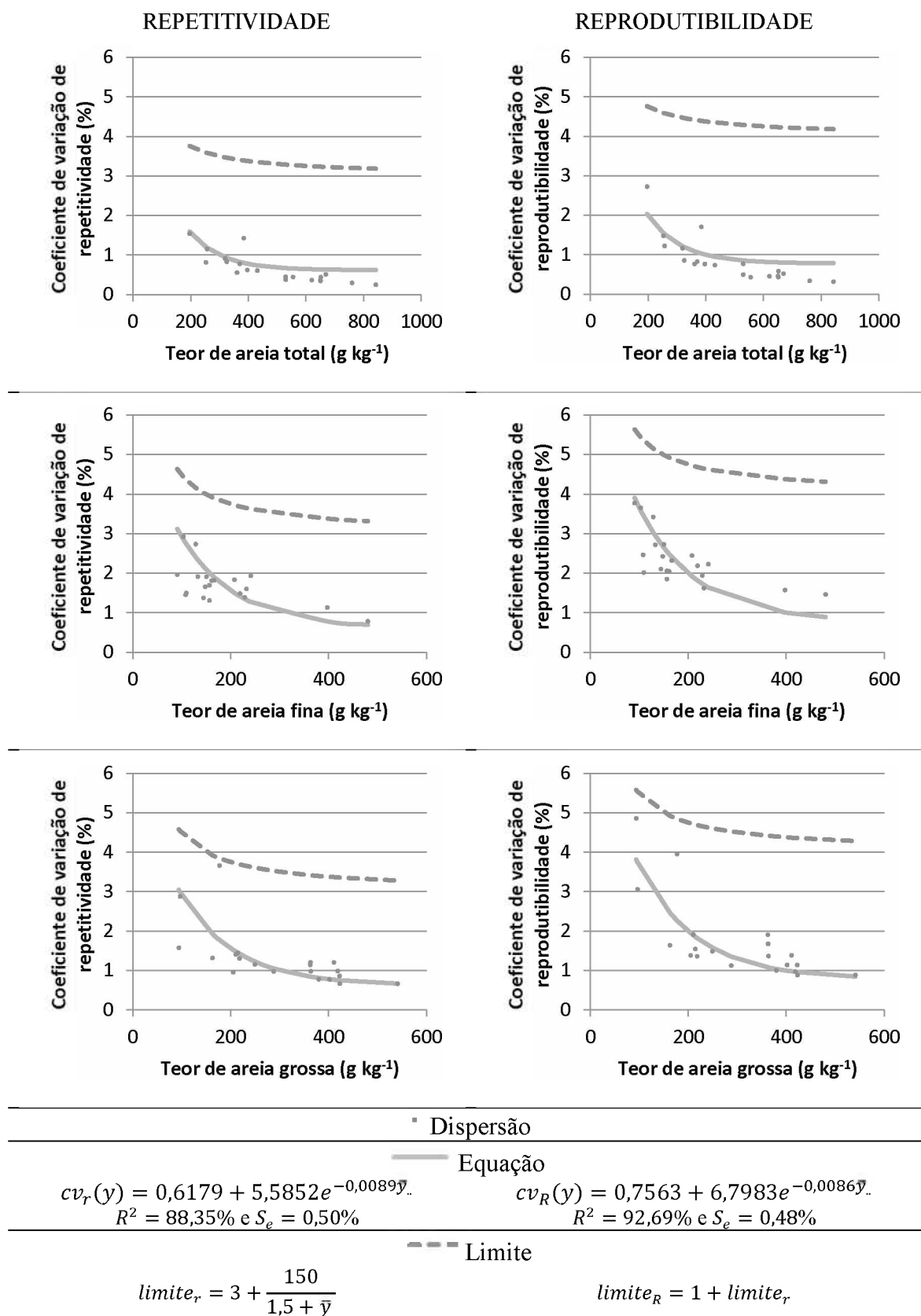


Figura 24. Dispersão, equação e limites dos coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade em função dos teores¹ de areia total, fina e grossa.

¹ Para teores de areia total entre 197 e 843 g kg⁻¹, de areia grossa entre 94 e 541 g kg⁻¹ e de areia fina entre 90 e 481 g kg⁻¹.

4 CONCLUSÕES

A eficácia dos métodos utilizados para análise do solo é dependente do teor do elemento analisado, sendo que quanto menor a concentração do nutriente, maior o coeficiente de variação de repetitividade e de reprodutibilidade de sua determinação.

As determinações das análises granulométricas, do teor de matéria orgânica, do pH e da acidez potencial (H+Al), por apresentarem coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade inferiores a 10%, apresentam boa repetitividade e reprodutibilidade.

As determinações dos teores de fósforo, cálcio, magnésio, ferro e manganês, por apresentarem coeficientes de variação tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade inferiores a 20%, são consideradas determinações repetíveis e reprodutíveis.

Coeficientes de variação de repetitividade e de reprodutibilidade superiores a 20% ocorrem para as determinações dos teores de potássio quando o teor deste no solo era inferior a $2,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; para o alumínio quando o teor era inferior a $5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$; para o enxofre quando o teor era inferior a 6 mg dm^{-3} ; para o cobre quando o teor deste era inferior a $3,0 \text{ mg dm}^{-3}$; para o zinco quando o teor era inferior a $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$; e para a determinação do boro para todos os teores estudados (teores inferiores a $0,45 \text{ mg dm}^{-3}$).

Devido à ocorrência de coeficientes de variação superiores a 20% em determinações de baixos teores de potássio, enxofre, alumínio, cobre e zinco, essas determinações são pouco repetíveis e reprodutíveis.

A determinação do teor de boro é considerada sem repetitividade e reprodutibilidade por apresentar coeficientes de variação sempre superiores a 40%, sendo aconselhável a revisão dessa metodologia.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B.; BATAGLIA, O. C.; ANDRADE, J. C. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-EAS determination. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, n. 19, p. 3321-3333, 1994.
- ALCARDE, J. C. **Corretivo de acidez do solo**: características e interpretações. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas, 1992.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST INTERNATIONAL (AOAC). **Official methods of analysis**. Gaithersburg: Association of Official Analytical Chemist International, n.16, 2000.
- BARRENTINE, L. B. **Concepts for R&R studies**. Milwaukee: ASQ Quality Press, 2003.
- BERNARDI, A. C. C. **Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) que usam o Método EMPRAPA**: resultados de 2003. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2004. (Comunicado Técnico n.23)
- BOTTEGA, E. L.; QUEIROZ, D. M.; PINTO, F. A. C.; SOUZA, C. M. A. Variabilidade espacial de atributos do solo em sistema de semeadura direta com rotação de culturas no cerrado brasileiro. **Revista Ciência Agronômica**, Jaboticabal, v. 44, n. 1, p. 1-9, 2013.
- BRANDÃO, N. A. L. **Repetitividade e reprodutibilidade na validação de métodos para testes de germinação de sementes de espécies florestais**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- BUCK, R. P.; RONDININI, S.; COVINGTON, A. K.; BAUCKE, F. G. K.; BRETT, C.; CAMOES, M. F.; MILTON, M. J. T.; MUSSINI, T.; NAUNANN, R.; PRATT, K. W.; SPITZER, P. Measurement of pH: Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). **Pure and applied chemistry**, Oxford, v. 74, n. 11, p. 2169-2200, 2002.
- CAMPOS, P. D. M.; MUNIZ, J. E.; OLIVEIRA, M. D.; FERREIRA, D. F. Estimativa da repetitividade e da reprodutibilidade de laboratórios e sua aplicação no controle de qualidade de análise do solo. **Ciência Agrotecnica**, Lavras, v. 23, n. 2, p. 404-409, 1999.
- CANTARELLA, H. Qualidade Analítica e a Rastreabilidade dos Resultados para Fertilidade do Solo. In: XVII Encontro Nacional sobre Metodologia e Gestão de Laboratórios da Embrapa. **Anais...** Pirassununga: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, 2012.
- CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas**: Relatório Anual. São Paulo: Instituto Agrônomo de Campinas, 2012.

CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas: Relatório Anual.** São Paulo: Instituto Agronômico de Campinas, 2013.

CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas: Relatório Anual.** São Paulo: Instituto Agronômico de Campinas, 2014.

CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ZAMBROSI, F. C. B.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas: Relatório Anual.** São Paulo: Instituto Agronômico de Campinas, 2015.

CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ZAMBROSI, F. C. B.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas: Relatório Anual.** São Paulo: Instituto Agronômico de Campinas, 2016.

CARVALHO, M. P.; SORATTO, R. P.; FREDDI, O. S. Variabilidade espacial de atributos físicos em um latossolo vermelho distrófico sob preparo convencional em Selvíria, estado de Mato Grosso do Sul. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 24, n. 5, p. 1353-1361, 2002.

COOLS, N.; DELANOTE, V.; SCHELDEMAN, X.; QUATAERT, P.; VOS, B.; ROSKAMS, P. Quality assurance and quality control in forest soil analyses: a comparison between European soil laboratories. **Accreditation and quality assurance**, New York, v. 9, n. 11-12, p. 688-694, 2004.

COOLS, N.; DELANOTE, V.; VOS, B.; QUATAERT, P.; ROSKAMS, P.; SCHELDEMAN, X. **Quality assurance and quality control in forest soil analysis: 3th FSCC interlaboratory comparison.** Geraardsbergen: Forest soil co-ordinating centre, 2003.

COOLS, N.; VERSCHELDE, P.; MIKKELSEN, J. VOS, B. **Quality assurance and quality control in forest soil analysis: 4th FSCC interlaboratory comparison.** Geraardsbergen: Forest soil co-ordinating centre, 2006.

COOLS, N.; VOS, B. **Quality assurance and quality control in forest soil analysis: 6th FSCC interlaboratory comparison.** Geraardsbergen: Forest soil co-ordinating centre, 2010.

DUCOURNAU, S.; GARREAU, P.; LÉCHAPPÉ, J. Effect of temperature and growing media on sunflower germination. **Seed Testing International**, Basserdorf, n. 135, p. 34-36, 2008.

DUCOURNAU, S.; GARREAU, P.; MALLET, L.; LÉCHAPPÉ, J. Use of organic growing media as primary substrate for the germination of *Vicia faba* L. seeds. **ISTA Method Validation Reports**, Basserdorf, n. 6, p. 58-63, 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Rio de Janeiro: Embrapa Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2009.

FIELDER, K. A.; GUTORMSON, T. J.; BRIX-DAVIS, K. A.; CARLSON, L. N. Evaluation of crepe cellulose paper (Versa-Pak®) covered with sand as an ISTA medium. **ISTA Method Validation Reports**, Basserdorf, n. 6, p. 9-32, 2008.

FONSECA, S. G. C.; SILVA, L. B. L.; CASTRO, R. F.; SANTANA, D. P. Validação de metodologia analítica para doseamento de soluções de Lapachol por CLAE. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 157-159, 2004.

FORESTS SOIL COORDINATING CENTRE (FSCC). **Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests**. Minnesota: Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, 2003.

GENOT, V.; COLINET, G.; BOCK, L.; VANVYVE, D.; REUSEN, Y.; DARDENNE, P. Near infrared reflectance spectroscopy for estimating soil characteristics valuable in the diagnosis of soil fertility. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 19, n. 2, p. 117-121, 2011.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 10694. **Soil quality: determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)**. Geneva: International Organization for Standardization, 1995.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 11260. **Soil quality: Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution**. Geneva: International Organization for Standardization, 1994.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 11466. **Soil quality: Extraction of trace elements soluble in aqua regia**. Geneva: International Organization for Standardization, 1995.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 5725-2. **Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method**. Geneva: International Organization for Standardization, 1994.

INTERNATIONAL SEED TESTING ASSOCIATION (ISTA). **Method validation for seed testing**. Bassersdorf: International Seed Testing Association, 2007.

KATAOKA, V. Y. **Testes estatísticos na validação de métodos e ensaios de proficiência interlaboriais em sementes de nabo forrageiro**. 2009. 244 f. Tese (Doutorado em Estatística e experimentação agropecuária) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

KLESTA, E. J.; BARTZ, J. K. **Quality assurance and control**. In: BARTELS, J. M.; BIGHAM, J. M. **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America, p. 9-48, 1996.

- LOURENÇO, F. R.; SILVA, A. C. D.; YAMAMOTO, R. N.; PINTO, T. J. A. Validação de método de doseamento para aciclovir e aplicação em estudo de equivalência farmacêutica de creme contendo aciclovir. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, Araraquara, v. 30, n. 3, p. 273-276, 2009.
- LUNET, N.; SEVERO, M.; BARROS, H. Desvio padrão ou erro padrão. **Arquivos de Medicina**, Curitiba, v. 20, n. 1-2, p. 55-59, 2006.
- MATTHEWS, S.; WAGNER, M. H.; RATZENBOECK, A.; KHAJEH-HOSSEINI, M.; CASARINI, E.; EL-KHADEM, R.; EL YAKHLIFI, M.; POWELL, A. A. Evaluation of early counts of radicle emergence during germination as a repeatable and reproducible vigour test for maize. **ISTA Method Validation Reports**, Basserdorf, n. 6, p. 29-46, 2011.
- MILAGRES, J. J. M.; ALVAREZ, V.; HUGO, V.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J.C.L. Determination of soil-extracted Fe, Zn, Cu and Mn by different extractors by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and atomic absorption spectrometry. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 2, p. 237-245, 2007.
- NEVES, L. A. C.; CRUZ, P. J. S. Introdução à análise probabilística simplificada da segurança estrutural. **Engenharia Civil**, Guimarães, n. 12, p. 65-80, 2001.
- OLIVEIRA, L. S.; SOUSA, S. J. G.; SILVA, R. V.; UCHOA, P. I. P.; CORREIA, P. P. B.; PELLEGRINOTTI, I. L.; BATISTA, G. R. Validação e reprodutibilidade de plataforma de salto com laser para altura do salto em voleibolistas. **Conexões: educação, esporte, lazer**, Campinas, v. 6, ed. especial, p. 111-121, 2008.
- PASCHOAL, J. A. R.; RATH, S.; AIROLDI, F.P.S.; REYES, F.G.R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1190-1198, 2008.
- PAVAN, M. A.; OLIVEIRA, E. L. **Manejo da acidez do solo**. Londrina: Instituto Agrônomo do Paraná, 1997.
- PEIXOTO-SOBRINHO, T. J. S.; SILVA, C. H. T. P.; NASCIMENTO, J. E.; MONTERIO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; AMORIM, E. L. C. Validação de metodologia espectrofotométrica para quantificação dos flavonóides de *Bauhinia cheilantha* (Bongard) Steudel. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 44, n. 4, p. 683-689, 2008.
- PELTOVUORI, T. Precision of commercial soil testing practice for phosphorus fertilizer recommendations in Finland. **Agricultural and Food Science**, Jokioinen, v. 8, n. 3, p. 299-308, 1999.
- POWELL, A. A. Evaluation of the controlled deterioration test as a repeatable and reproducible vigour test for *Brassica* species. **ISTA Method Validation Reports**, Basserdorf, n. 6, p. 92-123, 2009.
- RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2001.

- RAIJ, B. V.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo: Boletim técnico**, 100. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1997.
- REEUWIJK, L. P. V. **Procedures for soil analysis**. Wageningen: International Soil Reference and Information Centre, 2002.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- ROCHA, J. G. D. **Estimativa das incertezas para os teores dos nutrientes obtidos pelo procedimento Mehlich-1**. 2014. 87 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.
- SILVA, F. C.; EIRA, P. A.; BARRETO, W. O.; PÉREZ, D. V.; SILVA, C. A. **Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo**. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPQ, 1998.
- SILVA, F. C.; RAIJ, B. Avaliação da disponibilidade de fósforo, por diversos extratores, em amostras de solos cultivados com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, n. 20, p. 83-90, 1996.
- SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; CAMPOS, D. V. B.; MONTEIRO, M. I. C.; SANTELLI, R. E.; BERNARDI, A. C. C. comparação de métodos convencional e alternativo para determinar Cu, Fe, Mn e Zn em extrato de solos obtidos com solução de Mehlich-1. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, n. 37, p. 707-714, 2013.
- SPRINGER, U.; KLEE, J. Prüfung der Leistungsfähigkeit von einigen wichtigeren verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs mittels Chromschwefelsäure sowie Vorschlag einer neuen Schnellmethode. **Düng, Bodenk**, v. 64, p. 1-26, 1954.
- STANDARDS AND RELATED PUBLICATION OF SERBIA. SRPS U.B1.018. **Soil Geomechanical Testing: Determination of Grain-Size Distribution**. Servia: Standards and Related Publication of Serbia, 2005.
- STEFANUTTI, R.; MURAOKA, T.; MALAVOLTA, E. Comportamento de extratores em solo tratado com fontes diversas de fósforo. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 51, n. 1, p. 105-112, 1994.
- UROŠEVIĆ, D.; VUKIĆEVIĆ, M.; DAVIDOVIĆ, N. Statistical processing the results of interlaboratory testing the grain-size distribution of sand and gravel from the western part of the Kostolac basin. **Rudarski radovi**, Bor, n. 3, p. 255-266, 2012.
- VUORINEN, J.; MÄKITIE, O. **The method of soil testing in use in Finland**. Helsinki: Valtioneuvoston kirjap, 1955.
- WORTMANN, A. C. **Quantificação de ferro em tecido hepático através de espectroscopia por absorção atômica: Validação do método com fígado bovino e avaliação comparativa entre tecido fresco e tecido conservado em parafina**. 2004. 85 f. Dissertação (Mestrado em Gastroenterologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

CAPÍTULO 3

ESTATÍSTICAS k E h : PORCENTAGEM DE ERROS GRAVES E MODERADOS EM ANÁLISES DE SOLO

RESUMO: A estatística k de Mandel analisa a variabilidade interna de determinações analíticas (repetitividade). Na estatística h são identificados laboratórios que estão superestimando ou subestimando os resultados em comparação com a média dos demais laboratórios (reprodutibilidade). Desta forma, o objetivo desse trabalho foi verificar, entre os laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência do Instituto Agronômico de Campinas, a frequência de determinações sem repetitividade e sem reprodutibilidade nas análises básicas de solo, de micronutrientes e granulométricas. Oito laboratórios inscritos no ensaio do IAC, com índices de excelência superiores a 90% (entre 2011 e 2015), foram selecionados e os resultados das análises de 20 amostras de solo foram utilizados para a estimativa das estatísticas k e h de Mandel. Para cada laboratório, determinação e conjunto analítico foram calculados os percentuais de determinação com resultados acima do k e do h crítico à significância de 0,05 (erros moderados) e 0,01 (erros graves). Frequências de erros em repetitividade (f_e), a 0,05 de significância, menores ou iguais a 10% foram consideradas ótimas; entre 10 e 15% ($10 < f_e \leq 15$), boas; e maiores que 15%, ruins. Em reprodutibilidade (f_e), menores ou iguais a 5% foram consideradas ótimas; entre 5 e 10% ($5 < f_e \leq 10$), boas; e maiores que 10%, ruins. Além disso, também foram consideradas tendências em superestimar erros quando ocorreram quatro ou mais determinações superestimadas acima do h crítico para cada valor subestimado, e vice e versa. As determinações de pH e dos teores de fósforo, potássio, magnésio, alumínio, enxofre, manganês e zinco apresentaram desempenho ótimo de repetitividade. Desempenho ótimo de reprodutibilidade ocorreram para as determinações dos teores de matéria orgânica, potássio, boro, cobre, manganês e areia total. Nas determinações de fósforo, potássio, enxofre, zinco, silte e areia grossa foram constatadas a tendência dos laboratórios em superestimar os resultados quando ocorrem erros de determinações. Na determinação do teor de areia fina foi observada a tendência de subestimar os erros. Com exceção da análise dos teores de micronutrientes, no mesmo conjunto analítico, os laboratórios que foram repetitivos também foram reprodutivos. Além disso, os laboratórios que apresentaram ótima repetitividade na análise básica de solo também apresentaram ótima repetitividade na análise dos teores de micronutrientes, e os que apresentaram um desempenho de repetitividade ruim no primeiro grupo analítico, também o apresentaram no segundo.

Palavras-chave: Ensaio de Proficiência IAC, laboratórios, repetitividade e reprodutibilidade

ABSTRACT: Mandel's k statistic analyzes the internal variability of analytical determinations (repeatability). In the Mandel's h statistic are identified laboratories that are overestimating or underestimating the results in comparison to the average of the other laboratories (reproducibility). The motivation of this work was to verify, among the laboratories participating in the "Ensaio de Proficiência do Instituto Agronômico de Campinas", the frequency of determinations without repeatability and without reproducibility in the soil, micronutrient and granulometric analyzes. Eight laboratories registered in the "Ensaio do IAC", with indexes of excellence superior to 90% (between 2011 and 2015), were selected and the results of the analyzes of 20 soil samples were used to estimate Mandel's k and h statistics. For each laboratory, determination and analytical set the percentages of determination with results above k and h critical were calculated at the significance of 0.05 (moderate errors) and 0.01 (severe errors). Errors frequencies of repeatability (f_e), at 0.05 of significance, less than or equal to 10% were considered optimal; between 10 and 15% ($10 < f_e \leq 15$), good; and greater than 15%, bad. In reproducibility (f_e), less than or equal to 5% were considered optimal; between 5 and 10% ($5 < f_e \leq 10$), good; and greater than 10%, bad. In addition, were also considered tendencies to overestimate errors when four or more overestimated determinations occurred above the critical h for each underestimated value, and vice versa. The determination of pH and phosphorus, potassium, magnesium, aluminium, sulfur, manganese and zinc contents presented optimum repeatability performance. Great reproducibility performance occurred for the determinations of organic matter, potassium, boron, copper, manganese and total sand contents. In the determinations of phosphorus, potassium, sulfur, zinc, silt and coarse sand were observed the tendency of the laboratories to overestimate the results when errors of determinations occur. In the determination of the fine sand content, the tendency to underestimate the errors was observed. Except for the analysis of the micronutrient contents in the same analytical set, the laboratories that were repetitive were also reproductive. In addition, laboratories that presented excellent repeatability in the soil basic analysis also presented excellent repeatability in the analysis of micronutrient contents, and those that presented a poor repeatability performance in the first analytical group, also presented it in the second.

Keywords: IAC Proficiency Test, laboratories, repeatability and reproducibility

1 INTRODUÇÃO

Uma matriz complexa como o solo, somado a determinações de índices cujos valores numéricos dependem fortemente dos extratores e das condições analíticas, contribuem para que os resultados das análises de solo apresentem variação maior do que quando se analisam materiais homogêneos (CANTARELLA, 2012). Mesmo que as análises sejam realizadas em uma única amostra de solo em condições idênticas, não produzem, em geral, resultados idênticos (LISCHER, 1993). Mas, muitas vezes, essa variabilidade gera inseguranças e dúvidas quanto à qualidade e à utilidade das análises (CANTARELLA, 2012).

A diferença entre resultados de análises de solo pode estar dentro do intervalo de erros aleatórios inevitáveis (indeterminados) (LISCHER, 1993) ou ser erros sistemáticos (determinados) (RAIJ et al., 1987).

Diferenças entre análises em condições idênticas são atribuídas a erros aleatórios inevitáveis inerentes a cada procedimento, uma vez que os fatores que influenciam o resultado de uma determinação não podem ser totalmente controlados (LISCHER, 1993). Esses erros indeterminados não possuem valores definidos e somente através de procedimentos estatísticos podem ser considerados (RAIJ et al., 1987). Segundo Lischer (1993) esta variabilidade é uma fonte de erro que não é fácil de estimar. Mas por processos de validação de métodos que incluem o estudo da repetitividade e da reprodutibilidade é possível estabelecer a variabilidade natural dos métodos.

Em alguns casos, porém, a variabilidade é decorrente de erros reais ou de falta de qualidade (CANTARELLA, 2012), sendo erros determinados ou sistemáticos. Em geral são resultantes de limitações de equipamentos de laboratório, calibração inadequada de buretas e pipetas e erros pessoais como verificação da mudança de cor de um indicador (RAIJ et al., 1987). Os erros determinados ou sistemáticos prejudicam tanto a precisão, que está relacionada com a proximidade em relação ao valor verdadeiro, quanto a exatidão dos resultados, referindo-se à concordância das medidas entre si (RAIJ et al., 1987). Sendo assim, as variabilidades devido a erros sistemáticos devem ser tidas em conta na interpretação dos dados (LISCHER, 1993), uma vez que tanto as interpretações dos resultados como, por consequência, as recomendações de calagem e adubação, são muito diferentes, com riscos de prejuízos ao cliente (CANTARELLA, 2012).

Uma das maneiras de estimar erros determinados ou sistemáticos é por meio das estatísticas k e h de Mandel (1991). Estas estatísticas identificam, respectivamente, laboratórios que não foram repetitivos e reprodutivos, levando-se em consideração a variabilidade natural das análises. Para isso são estimadas a repetitividade e a reprodutibilidade dos métodos e estipulados valores críticos de acordo com a significância desejada. Resultados acima do k crítico indicam que os laboratórios apresentaram variabilidade entre repetições além da esperada pela repetitividade. Resultados de h acima do crítico indicam discrepâncias entre laboratórios, sendo, portanto, resultados não reprodutivos (BRANDÃO, 2013).

As estatísticas k e h de Mandel (1991) são recomendadas pela Organização Internacional de Padrões (ISO, 1994) tanto para ensaios de proficiência entre laboratórios como em processos de validação de métodos analíticos. Além de identificar laboratórios não repetitivos e não reprodutivos, estas estatísticas podem fornecer informações importantes sobre os métodos utilizados, sendo possível determinar a frequência de erros por determinação, se os erros são devido a incoerências internas ou devido a não concordâncias interlaboratoriais, e se existem tendências de subestimar ou superestimar os resultados por parte dos laboratórios.

O Instituto Agrônomo de Campinas desenvolveu métodos próprios para as principais determinações das análises de solo, e anualmente congratula laboratórios aptos a executar cada conjunto analítico com selos de atestado de qualidade (CANTARELLA et al., 2016). Porém, mesmo sendo laboratórios com excelência nos serviços prestados, erros analíticos podem ocorrer e precisam ser caracterizados. Assim, verificar entre os laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência IAC com índices de excelência superiores a 90%, entre os anos de 2011 e 2015, a frequência de determinações sem repetitividade (com valores de k acima do crítico a 0,05 de significância) e sem reprodutibilidade (com valores de h acima do crítico a 0,05 de significância) nas análises básicas de solo, de micronutrientes e granulométrica, foi o objetivo deste estudo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Durante cinco anos consecutivos (2011 e 2015) foram distribuídas aos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) 100 amostras de solo, sendo que destas, 20 foram repetidas três vezes. Os laboratórios participantes do ensaio realizaram determinações das análises de solo segundo métodos descritos por Raij et al. (2001).

Para a análise básica do solo foram feitas as seguintes determinações: matéria orgânica por Walkley Black modificado, pH em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , fósforo por resina de troca iônica; potássio, cálcio e magnésio, por resina de troca iônica ou outro método para teores trocáveis; acidez potencial (H+Al) em tampão SMP, alumínio extraído com KCl 1 mol L^{-1} , e enxofre (S-SO_4^{2-}) em fosfato de cálcio. As determinações do teor de micronutrientes foram: boro em água quente, cobre, ferro, manganês e zinco em DTPA-TEA. As determinações da análise granulométrica, sendo os teores de argila, silte e areia, foram feitas pelos métodos da pipeta ou densímetro⁶ (RAIJ et al., 2001).

Após realizar as análises, conforme métodos descritos por Raij et al. (2001), os laboratórios foram classificados⁷ de acordo com o seu desempenho em cada conjunto analítico (básico, micronutrientes e granulometria), com conceitos A, quando o índice de excelência foi maior ou igual a 90, B, quando o índice de excelência estava entre 75 e 89, C, quando o índice de excelência estava entre 50 e 74, ou D, quando o índice de excelência foi menor do que 50 (CANTARELLA et al., 2016).

Todos os laboratórios que obtiveram índice de excelência superior a 90% no ensaio de proficiência do IAC entre os anos de 2011 e 2015 tanto nas análises básicas como nas análises de micronutrientes, totalizando oito laboratórios, foram selecionados e seus dados utilizados para os procedimentos estatísticos deste estudo. Nas análises granulométricas, dentre os laboratórios com índice de excelência superior a 90%, foram selecionados oito laboratórios com as maiores médias entre os anos de 2011 e 2015. Como nem todos os laboratórios realizam todas as análises e o conceito é dado independentemente em cada conjunto analítico os oito laboratórios selecionados para análise básica e micronutrientes não foram os mesmos selecionados para a análise granulométrica.

⁶ Para mais informações sobre os métodos para análises de solo utilizados pelo ensaio de proficiência IAC consultar Raij et al. (2001).

⁷ Para informações sobre os procedimentos estatísticos utilizados no ensaio de proficiência do IAC, incluindo o método de classificação dos laboratórios participantes, consultar Cantarella et al. (2016).

Selecionados os laboratórios os resultados das análises de solo das quatro amostras repetidas três vezes entre os anos de 2011 e 2015 (totalizando 20 amostras repetidas) foram novamente tabulados e submetidos a análises estatísticas de repetitividade e reprodutibilidade. Para os cálculos foi utilizado o banco de dados Charbon ISO 5725-2 no Microsoft Office Access desenvolvido pela Associação Internacional de Análises de Sementes (ISTA, 2007). Os resultados médios das análises de solo das 20 amostras repetidas destes cinco anos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Análises de solo básica, de micronutriente e granulométrica das vinte amostras repetidas utilizadas entre os anos de 2011 e 2015 no Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solo para Fins Agrícolas.

Número da amostra de Solo	P	MO	pH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia		
	resina																Total	Grossa	Fina
	mg dm ⁻³	g dm ⁻³		mmol _c dm ⁻³					mg dm ⁻³								g kg ⁻¹		
Solo 1	24	35	5,1	3,0	32	16	40	0	7	0,27	3,9	10	20,6	1,7	503	130	370	214	156
Solo 2	5	31	4,4	1,5	22	9	58	5	29	0,32	1,8	22	41,3	1,1	572	170	257	96	161
Solo 3	15	41	4,1	1,0	13	4	82	10	19	0,33	5,1	27	13,4	1,3	541	133	325	218	108
Solo 4	13	29	4,8	1,1	27	6	43	1	6	0,23	3,7	10	12,6	1,4	497	141	361	205	156
Solo 5	8	20	4,6	1,6	10	5	28	2	5	0,19	1,8	24	38,3	2,2	178	61	760	363	397
Solo 6	10	30	4,3	3,3	11	7	49	5	9	0,27	1,4	60	8,8	1,8	363	82	556	423	132
Solo 7	13	14	4,4	1,1	11	5	39	4	8	0,20	0,6	33	10,7	4,4	267	82	651	419	232
Solo 8	11	32	4,8	1,8	21	12	47	1	9	0,25	3,5	11	17,3	1,4	494	109	397	249	148
Solo 9	13	14	4,4	1,2	11	6	38	4	8	0,20	0,6	33	11,9	4,4	269	80	651	423	229
Solo 10	17	24	4,2	2,0	11	5	56	8	7	0,21	6,8	147	8,3	1,7	225	105	670	541	128
Solo 11	5	25	4,4	0,9	10	5	43	4	8	0,28	1,9	46	5,6	1,0	300	79	621	402	219
Solo 12	9	38	4,3	0,9	18	5	66	6	18	0,35	5,5	29	10,4	1,8	556	125	319	210	109
Solo 13	30	31	6,3	4,9	52	27	14	0	5	0,37	1,6	17	10,3	6,5	268	80	652	411	241
Solo 14	277	26	5,4	6,9	44	13	30	0	4	0,28	2,2	44	6,7	7,8	368	102	530	364	166
Solo 15	6	21	4,4	1,0	12	8	31	2	4	0,25	0,3	41	9,4	0,9	114	43	843	363	481
Solo 16	12	47	4,6	1,8	17	8	59	2	12	0,25	2,7	36	10,6	1,6	446	170	385	177	208
Solo 17	5	29	4,7	0,7	20	17	40	1	19	0,18	10,2	38	14,4	2,2	552	195	253	163	90
Solo 18	54	32	5,0	3,2	29	12	40	0	7	0,25	5,3	21	21,3	0,9	467	336	197	94	103
Solo 19	10	36	5,2	3,3	50	12	33	0	11	0,45	3,1	15	40,5	3,9	468	100	432	288	144
Solo 20	13	33	4,8	8,4	15	10	39	2	10	0,25	1,7	61	9,4	3,2	370	100	530	380	150

A verificação da precisão e da acurácia dos resultados das determinações de cada elemento obtidos por cada laboratório foi feita com base nas estatísticas k e h de Mandel e os seus respectivos valores críticos. O valor k , dado pela razão entre o desvio padrão das determinações de cada laboratório e o desvio padrão de repetitividade por solo, é definida por Mandel (1991):

$$k_j = \frac{s_j}{s_r}, \quad (1)$$

$$\text{sendo: } s_r = \sqrt{s_r^2}; \quad s_r^2 = \frac{\sum_{j=1}^b (n_j - 1)s_j^2}{\sum_{j=1}^b (n_j - 1)} \quad \text{e} \quad s_j = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_j} (y_{jk} - \bar{y}_{j.})^2}{n_j - 1}}$$

onde: k_j é o valor da estatística de Mandel para o j -ésimo laboratório; s_j é o desvio padrão do j -ésimo laboratório; s_r é o desvio padrão de repetitividade; y_{jk} é o resultado da determinação de um dado elemento obtido do j -ésimo laboratório na k -ésima repetição; $\bar{y}_{j.}$ é a média das determinações do elemento obtido pelo j -ésimo laboratório e n_j é o número de repetições do j -ésimo laboratório.

Foram calculados os percentuais de determinação com resultados acima do k crítico a significância de 0,05 e 0,01, para cada laboratório, para cada determinação e para cada conjunto analítico. Frequências de erros (f_e), a 0,05 de significância, menores ou iguais a 10% foram consideradas ótimas; entre 10 e 15% ($10 < f_e \leq 15$) foram consideradas boas; e maiores que 15% foram consideradas ruins.

O limite crítico para todos os laboratórios para um mesmo solo é definido por:

$$k_c = \sqrt{\frac{n_1 F_{(\alpha, n_1, n_2)}}{F_{(\alpha, n_1, n_2)} + (n_1 - 1)}} \quad (2)$$

onde $F_{(\alpha, n_1, n_2)}$ é o quantil $100(1 - \alpha)\%$ da distribuição F de Snedecor com $n_1 = n_j - 1$ e $n_2 = (b - 1)(n_j - 1)$ graus de liberdade para uma significância α ($\alpha = 0,05$ ou $\alpha = 0,01$); b é o número de laboratórios e n_j é o número de repetições.

A estatística h , que indica laboratórios que superestimaram ou subestimaram as determinações em relação aos demais, foi obtida pela expressão:

$$h_j = \frac{\bar{y}_{j.} - \bar{y}_{..}}{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^b (\bar{y}_{j.} - \bar{y}_{..})^2}{\bar{n}_k (b-1)}}}, \text{ sendo: } \bar{n}_k = \frac{1}{(b-1)} \left(\sum_{j=1}^b n_j - \frac{\sum_{j=1}^b n_j^2}{\sum_{j=1}^b n_j} \right) \quad (3)$$

onde: h_j é o valor da estatística de Mandel para o j -ésimo laboratório; $\bar{y}_{j.}$ é a média das determinações de um dado elemento obtido pelo j -ésimo laboratório; $\bar{y}_{..}$ é a média geral das determinações do elemento; b é o número de laboratórios; n_j é o número de repetições do j -ésimo laboratório; $\bar{n}_k = n_j$ para dados balanceados (mesmo número de repetições) e $\bar{n}_k \neq n_j$ para dados desbalanceados (número diferente de repetições).

O limite crítico para todos os laboratórios para um mesmo solo foi estimado por:

$$h_c = \frac{(b-1) t_{(\alpha, n)}}{\sqrt{b(t_{(\alpha, n)}^2 + b - 2)}} \quad (4)$$

onde: $t_{(\alpha, n)}$ é o quantil $100(1-\alpha)\%$ da distribuição t de “Student” com $n = b - 2$ graus de liberdade para uma significância α ($\alpha = 0,05$ ou $\alpha = 0,01$); b é o número de laboratórios.

Assim como na estatística k de Mandel foram calculados os percentuais de determinação com resultados acima do h crítico a 0,01 e 0,05 de significância para cada laboratório, para cada determinação e para cada conjunto analítico. Frequências de erros (f_e) a 0,05 de significância menores ou iguais a 5% foram consideradas ótimas; entre 5 e 10% ($5 < f_e \leq 10$) foram consideradas boas; e maiores que 10% foram consideradas ruins.

Também foram consideradas a possibilidade de superestimar ou subestimar os resultados discrepantes. Para isso, a razão do percentual de resultados acima do h crítico superestimados a 0,05 de significância em relação ao percentual de resultados subestimados, foram calculadas. A razão inversa também foi estimada. Foi considerado tendência de superestimar os erros quando a razão dos valores de h superestimados em relação aos valores subestimados foi maior ou igual a 4/1. Tendências de subestimar

foram consideradas quando a razão dos valores de h subestimados em relação aos valores superestimados também foi maior ou igual a 4/1.

Para ambas as estatísticas, os erros foram considerados moderados quando os valores de k ou h estavam acima do crítico a 0,05 de significância, porém menores do que o crítico a 0,01 de significância. Por outro lado, valores de k ou h acima do crítico a 0,01 de significância foram considerados erros graves.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados por grupo analítico

Segundo Licher (1993), o erro intralaboratório tende a ser menor que o erro interlaboratorial. Porém, isso não foi observado nesse estudo em que, independentemente do tipo de análise realizada (análise básica, de micronutrientes ou granulométrica), foram observados uma quantidade maior de determinações com resultados acima do crítico a 0,05 de significância para a estatística k do que para a estatística h de Mandel (Figura 1). Isso indica que os laboratórios apresentaram mais variações devido a erros internos do que devido às diferenças entre os laboratórios.

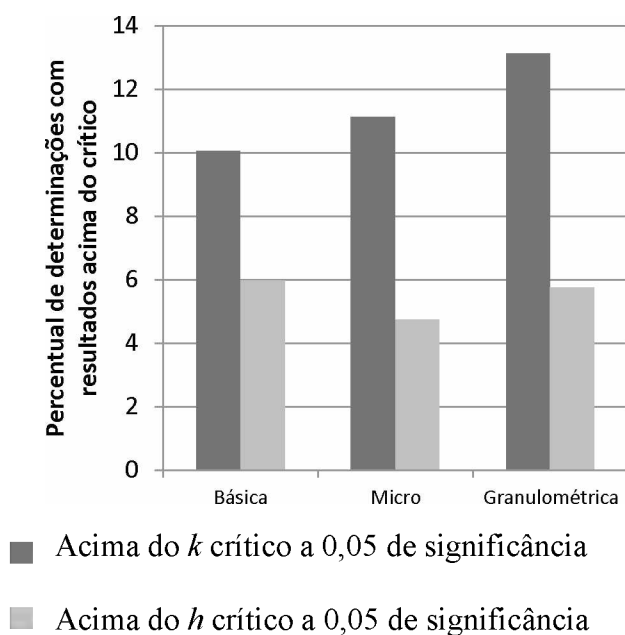


Figura 1. Porcentagem de determinações com resultados acima do k e do h crítico a 0,05 de significância por tipo de análise realizada (básica, de micronutrientes ou granulométrica).

Maiores variabilidades internas em relação às variabilidades entre laboratórios também foram relatadas por Cools et al. (2004) nas Comparações Interlaboratorial do Centro de Coordenação dos Solos Florestais (FSCC), visando avaliar 52 laboratórios de análises de solo executando 48 determinações em três amostras de solo. Segundo os autores, o número de resultados acima do k crítico foi no mínimo duas vezes maior do que o número de resultados acima do h crítico a 0,05 de significância.

O maior percentual de resultados acima do k crítico ocorreu para a análise granulométrica de solo, com 13% de seus resultados discrepantes a 0,05 de significância. A quantidade de valores discrepantes em k para esse grupo analítico foi mais que o dobro da quantidade de valores discrepantes pela estatística h de Mandel (6% dos resultados acima do h crítico a 0,05 de significância). Em contrapartida, diferentemente desse estudo, Urosevic et al. (2012), ao avaliar o desempenho de quatro laboratórios na execução da análises de distribuição granulométrica de areia e cascalho, relataram maiores percentuais de resultados sem reprodutibilidade (acima do h crítico) do que sem repetitividade (acima do k crítico).

No presente estudo, nenhum conjunto analítico apresentou mais de 15% de determinações com resultados acima do k crítico a 0,05 de significância. A análise dos teores de micronutrientes e da granulometria apresentaram, respectivamente, 11 e 13% de discrepantes, sendo consideradas com bom desempenho. Somente a análise básica foi classificada com ótima repetitividade, apresentando 10% das determinações com resultados acima do k crítico a 0,05 de significância. Na estatística h de Mandel, somente a análise do teor de micronutriente foi considerada com ótima reprodutibilidade, apresentando menos de 5% das determinações com resultados acima do h crítico a 0,05 de significância. As análises básicas e granulométricas apresentaram desempenho bom, apresentando ambas 6% dos resultados com valores de h acima do crítico nessa mesma significância.

Esses resultados indicam que apesar da análise granulométrica apresentar maior porcentagem de erros internos quando comparada com a análise básica e de micronutrientes, todas estas possuem praticamente as mesmas chances (menos de 6%) de apresentarem os resultados discrepantes em relação aos demais laboratórios. Porém, como até 13% das determinações repetidas internamente podem ser consideradas resultados discrepantes, é recomendável que todos os laboratórios façam as análises em duplicadas a fim de verificar a veracidade de seus resultados antes de fornecerem o laudo da análise do solo aos clientes solicitadores.

Urosevic et al. (2012) e Cools et al. (2004) identificam valores de k ou de h acima do crítico a 0,05 de significância como *straggler* e acima do crítico a 0,01 de significância como *outlier*. Nesse estudo foram chamados de erros moderados e graves, respectivamente.

Para todos os grupos analíticos, o percentual de erros graves de repetitividade (acima do k crítico a 0,01 de significância) foi maior do que o percentual de erros

moderados (valores de k acima do crítico a 0,05, mas menores do que o crítico a 0,01 de significância), ocorrendo para a análise básica e dos teores de micronutrientes em 6% das determinações, e para a análise granulométrica em 7% dessas (Figura 2).

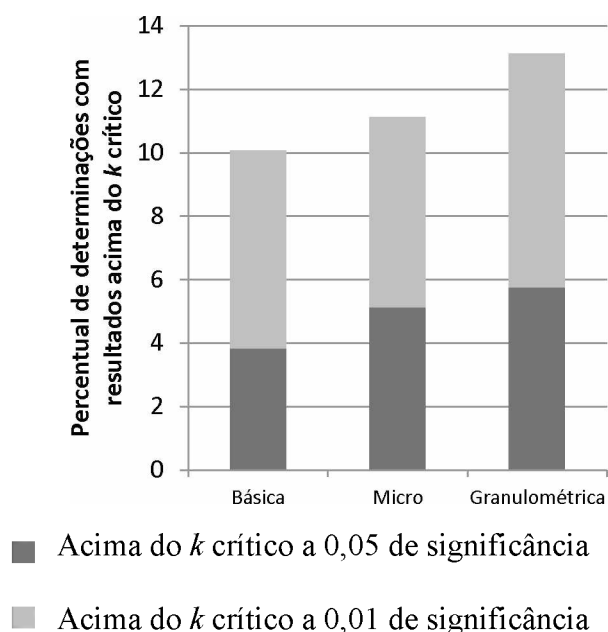


Figura 2. Porcentagem de determinações com resultados acima do k crítico a 0,05 e 0,01 de significância por tipo de análise realizada (básica, de micronutrientes ou granulométricas).

No estudo da distribuição granulométrica realizado por Urosevic et al. (2012), somente foi constatado um resultado com valor de k acima do crítico a 0,01 de significância, representando este apenas 2% dos resultados. Além disso, Urosevic et al. (2012) também relataram percentuais de erros graves de repetitividade menores do que os de erros moderados, sendo três erros moderados para cada erro grave.

Diferentemente da estatística k , a quantidade de erros de reprodutibilidade graves (acima do h crítico a 0,01 de significância) foram menores do que a quantidade de erros moderados. Para as análises básicas e granulométricas, 2% dos resultados foram erros graves de reprodutibilidade; para a análise dos teores de micronutrientes, ocorreu apenas 1% de erro grave. Além disso, quando ocorriam valores discrepantes, a maioria destes foram resultados superestimados em relação aos demais laboratórios, independentemente da análise realizada (Figura 3).

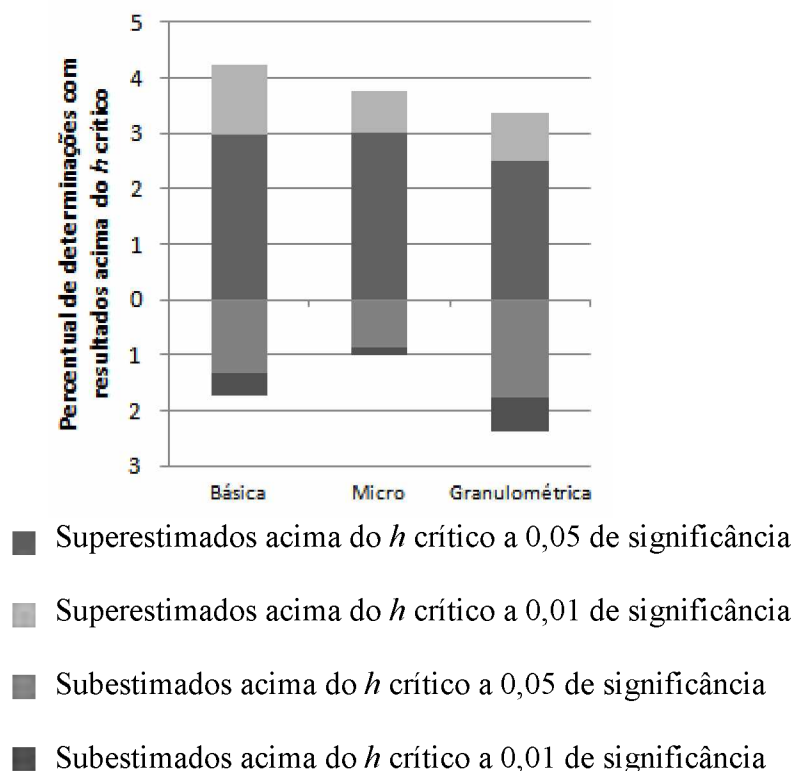


Figura 3. Quantidade de determinações com resultados acima do h crítico a 0,05 e 0,01 de significância por tipo de análise realizada (básica, de micronutrientes ou granulométricas).

3.2 Resultados por determinações

Mesmo analisando as determinações isoladas, pode-se perceber que o percentual de resultados acima do k crítico a 0,05 de significância foi maior do que o percentual de resultados com h acima do crítico, nessa mesma significância, para todas as determinações das análises de solo. Porém, para algumas determinações as diferenças foram maiores, para outras, menores.

A determinação do fósforo, por exemplo, apresentou 10% de discrepantes a 0,05 de significância pela estatística k de Mandel, e 8% de discrepantes pela estatística h , sendo o percentual de resultados não repetitivos próximo ao percentual de resultados não reprodutivos. Menores diferenças entre o percentual de resultados discrepantes entre k e h também ocorreram para as determinações dos teores de magnésio e alumínio e para a determinação do pH. Essas determinações apresentaram precisão e exatidão semelhantes, porém, mesmo que a repetitividade tenha se aproximado da reprodutibilidade, em geral, os laboratórios sem repetitividade não foram os mesmos apontados com problemas de reprodutibilidade.

Algumas determinações apresentaram percentuais de erros internos muito superiores aos percentuais de erros intralaboratoriais. Foram principalmente os casos das determinações granulométricas de argila, silte e areia total, da determinação do teor de matéria orgânica, e dos micronutrientes boro e cobre (Figura 4). Para estas, o percentual de resultados sem repetitividade foram duas, ou três vezes maior, do que o percentual de resultados sem reprodutibilidade.

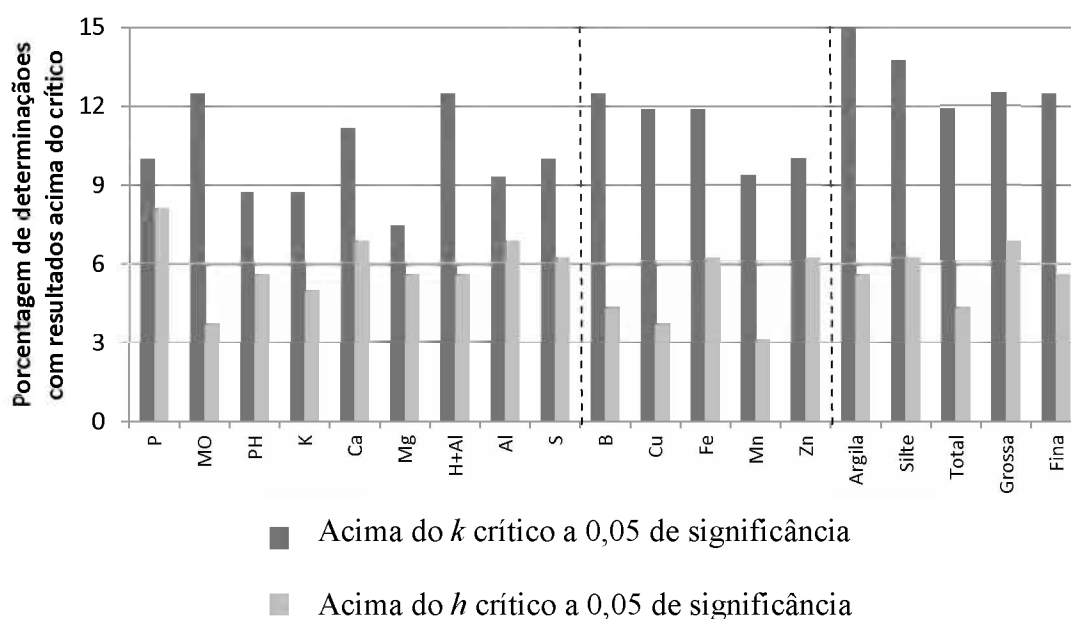


Figura 4. Porcentagem de determinações com resultados acima do k e do h crítico a 0,05 de significância.

Dentre as 19 determinações, oito apresentaram desempenho ótimo de repetitividade tendo menos de 10% dos resultados com valores acima do k crítico a 0,05 de significância. Destas, seis pertencem ao conjunto analítico da análise básica de solo. São estas: determinações do pH, de fósforo, potássio, magnésio, alumínio e enxofre. As outras duas pertencem ao conjunto analítico da análise de micronutrientes, sendo as determinações de manganês e zinco.

Esse resultado poderia ser esperado uma vez que nos cinco anos dos Ensaio de Proficiência do Instituto Agronômico de Campinas (IAC), as determinações da análise básica de solo foram as que apresentaram em geral os menores percentuais de resultados acima do intervalo de confiança. Com exceção da determinação do teor de enxofre, todas as determinações da análise básica apresentaram menos de 10% dos resultados discrepantes pela estatística adotada (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et

al., 2016). No Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF), realizado pela EMBRAPA, os menores números de resultados acima do limite de tolerância foram observados nas determinações de rotina de pH e alumínio (BERNARDI, 2002; BERNARDI, 2003; BERNARDI, 2004).

Em contrapartida, todas as determinações da análise granulométrica nos cinco anos dos Ensaio de Proficiência do Instituto Agronômico de Campinas (IAC) apresentaram 10% ou mais dos resultados acima do intervalo de confiança (CANTARELLA et al., 2012; CANTARELLA et al., 2013; CANTARELLA et al., 2014; CANTARELLA et al., 2015; CANTARELLA et al., 2016). Esses resultados refletem também a qualidade das análises granulométricas nos laboratórios com índice de excelência superior a 90% pelo Ensaio de Proficiência IAC.

Nenhuma determinação da análise granulométrica obteve desempenho ótimo de repetitividade. Todas as determinações desse conjunto analítico apresentaram entre 10% e 15% dos resultados discrepantes pela estatística k de Mandel sendo, portanto, classificado como apresentando um bom desempenho. Desempenho bom na estatística k de Mandel também foi encontrado na análise básica de solo para as determinações do teor de matéria orgânica, cálcio e $H+Al$, e na análise de micronutrientes para as determinações de boro, cobre e ferro.

Na estatística h de Mandel, pelo critério ter sido mais rigoroso, apenas seis das 19 determinações, apresentaram desempenho ótimo de reprodutibilidade, tendo menos de 5% dos resultados com valores de h acima do crítico a 0,05 de significância. Ocorreram na análise básica para as determinações dos teores de matéria orgânica e de potássio, na análise dos micronutrientes boro, cobre e manganês e na determinação do teor de areia total. Todas as demais determinações apresentaram desempenho bom em reprodutibilidade (determinações do pH, e dos teores de fósforo, cálcio, magnésio, alumínio, enxofre e de $H+Al$; determinação dos micronutrientes ferro e zinco; e determinações dos teores de silte, argila e dos teores fracionados de areia).

Sendo assim, somente as determinações dos teores de potássio e de manganês apresentaram desempenho ótimo em ambas as estatísticas. Não houve determinações que apresentaram desempenho ruim de repetitividade e de reprodutibilidade (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação das determinações de acordo com o desempenho de repetitividade (estatística k de Mandel) e de reprodutibilidade (estatística h de Mandel) em cada conjunto analítico.

	Análise Básica			Análise de Micronutrientes			Análise Granulométrica	
	k	h		k	h		k	h
P	Ótimo	Bom	B	Bom	Ótimo	Argila	Bom	Bom
MO	Bom	Ótimo	Cu	Bom	Ótimo	Silte	Bom	Bom
pH	Ótimo	Bom	Fe	Bom	Bom	Total	Bom	Ótimo
K	Ótimo	Ótimo	Mn	Ótimo	Ótimo	Grossa	Bom	Bom
Ca	Bom	Bom	Zn	Ótimo	Bom	Fina	Bom	Bom
Mg	Ótimo	Bom						
H+Al	Bom	Bom						
Al	Ótimo	Bom						
S	Ótimo	Bom						

Foram encontrados os dois tipos de discrepâncias de repetitividade em todas as determinações: erros moderados (valores de k maior que o crítico a 0,05 e menor do que o crítico a 0,01) e erros graves (valores de k acima do crítico a 0,01 de significância). Porém, a porcentagem de erros graves e moderados mudou de acordo com a determinação realizada.

Os menores percentuais (5% de erros graves) ocorreram para as determinações dos teores de potássio, ferro e manganês. As determinações dos teores de silte e dos teores fracionados de areia, além de não apresentarem desempenho ótimo nas estatísticas k e h de Mandel, apresentaram os maiores percentuais de erros graves de repetitividade, sendo igual a 8% dos resultados acima do k crítico a 0,01 de significância. Esse percentual também foi encontrado para a determinação do pH e do teor de zinco, porém, diferentemente da determinação de silte e dos teores fracionados de areia, essas determinações apresentaram baixos percentuais de erros moderados de repetitividade sendo iguais a 1% e 3%, respectivamente, e foram por isso, classificados com ótima repetitividade.

Porcentagens intermediárias de erros de repetitividade graves foram encontradas nas determinações dos teores de fósforo, de H+Al e de argila, com 7% dos resultados acima do k crítico a 0,01 de significância, e nas determinações dos teores de matéria orgânica, cálcio, magnésio, alumínio e enxofre, dos micronutrientes boro e cobre, e na determinação do teor de areia total com 6% dos resultados discrepantes a 0,01 de significância pela estatística k de Mandel (Figura 5).

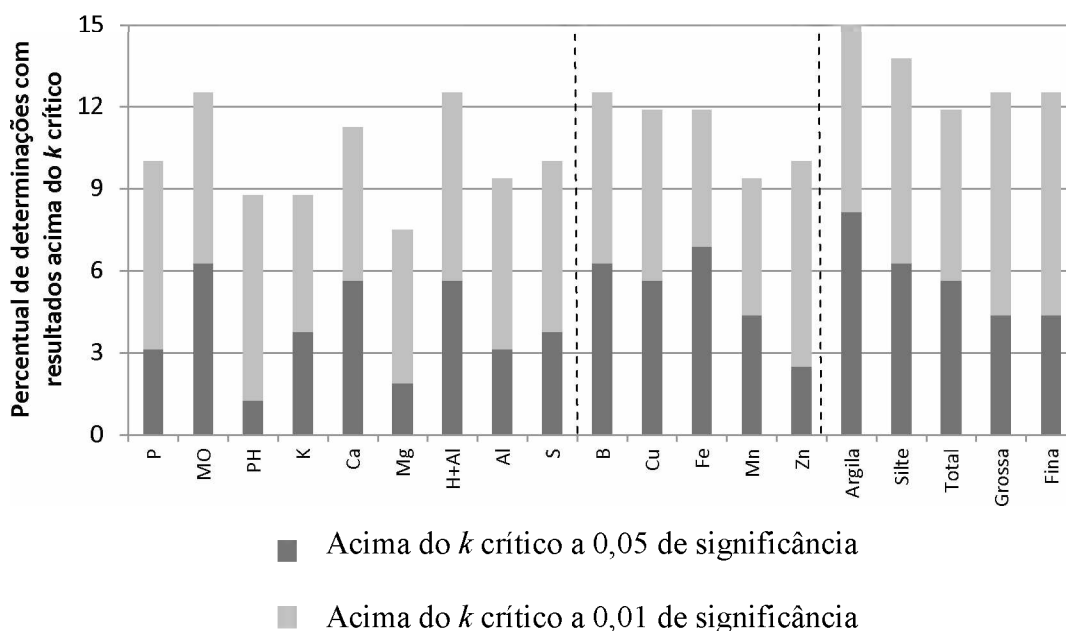


Figura 5. Porcentagem de determinações com resultados acima do k crítico a 0,05 e a 0,01 de significância.

Um fator que pode diminuir a precisão entre repetições (maiores percentuais de resultados acima do k crítico) é a qualidade das soluções ou reagentes utilizados. De acordo com Raij et al. (2001), atualmente no mercado brasileiro muitos reagentes disponíveis podem não ser de alta qualidade. Além disso, segundo Pérez e Meneguelli (1997) a grande maioria dos laboratórios prepara soluções e as estoca. Isto traz uma grande vantagem no que concerne à rotina de análise, porém alguns reagentes orgânicos e soluções preparadas podem sofrer alterações em um curto período de tempo (ASSUNÇÃO; SILVA, 2013).

As principais conseqüências do armazenamento de soluções padronizadas por longo período podem ser assim enumeradas: mudança do título da solução, por evaporação, carbonatação ou desenvolvimento de fungos; formação de depósitos; perda de eficiência do indicador por degradação química; contaminação da solução pelo recipiente de armazenamento, entre outros problemas (PÉREZ; MENEGUELLI, 1997).

Assim, para garantir o título das soluções, essas precisam ser testadas antes de entrar em uso (RAIJI et al., 2001). Além disso, devem ser estocadas por no máximo uma semana quando em temperatura ambiente, ou, se armazenadas por períodos maiores, devem ser mantidas em refrigeradores (PÉREZ; MENEGUELLI, 1997). Também, devem ser registradas informações sobre quando cada solução e reagente entrou em uso e observar sempre o período de validade destes (RAIJ et al., 2001).

Outra causa provável de resultados sem repetitividade diz respeito às flutuações de leitura no espectrofotômetro ou no colorímetro, no agitador mecânico ou na centrífuga. Segundo Pérez e Meneguelli (1997) os espectrofotômetros, ou colorímetros, podem apresentar flutuações de leitura em função do tempo de uso, da conservação e das variações de corrente elétrica ou da intensidade luminosa que incide na cubeta.

Como descrito anteriormente, a quantidade de resultados acima do h crítico foi menor do que a quantidade de resultados acima do k crítico a 0,05 de significância. Assim, era de se esperar que o percentual de erros graves também fosse menor na estatística h de Mandel. De fato isso ocorreu. O maior percentual de resultados acima do h crítico a 0,01 de significância, 4% de discrepantes graves, ocorreu para a determinação do teor de alumínio. Entretanto, a maioria das determinações (determinações dos teores de matéria orgânica, fósforo, cálcio, potássio, H+Al, dos micronutrientes manganês e zinco, e dos teores de argila e areia total) apresentou menos de 1% de erros de reprodutibilidade graves. Além disso, as determinações dos teores dos micronutrientes boro e cobre não apresentaram nenhum resultado acima do h crítico a 0,01 de significância.

Provavelmente, a maior porcentagem de erros graves de reprodutibilidade na determinação do teor de alumínio se dá pela diferença no tipo de indicador utilizado nos laboratórios. Todos os laboratórios determinam o alumínio por titulação ácido-base em KCl 1 mol L⁻¹. Porém, são usados dois tipos de indicador nos laboratórios: o azul de bromotimol ou a fenolftaleína. A principal diferença entre os dois está na faixa de pH em que ocorre o ponto de equivalência. No caso do primeiro, a faixa de viragem ocorre próxima à neutralidade 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 (PÉREZ; MENEGUELLI, 1997).

A maioria dos erros graves de reprodutibilidade foi superestimada. Não ocorreram resultados acima do h crítico a 0,01 de significância subestimados para as determinações de pH, dos teores de matéria orgânica, fósforo, potássio, enxofre, H+Al, dos micronutrientes boro, cobre, manganês e zinco, e dos teores de silte e areia total. Dessas, somente nas determinações de boro e cobre não foram encontrados erros graves superestimados, todas as demais apresentaram resultados acima do h crítico superestimados gravemente. Em contrapartida, somente as determinações dos teores de cálcio, argila e areia fina não apresentaram valores de h superestimados acima do crítico

a 0,01 de significância, mas apresentaram valores subestimados nessa mesma significância.

Sendo assim, em algumas determinações foram observadas tendências em superestimar ou subestimar os resultados discrepantes em reprodutibilidade. A determinação do teor de fósforo apresentou 7% dos discrepantes superestimados a 0,05 de significância, e apenas 1% subestimados. As determinações dos teores de enxofre, zinco e de areia grossa apresentaram 6% dos resultados acima do h crítico superestimados a 0,05 de significância, e apenas 1% subestimados. A determinação do teor de silte apresentou 5%, e de potássio 4% dos discrepantes em h superestimados nessa mesma significância, e ambos apenas 1% subestimados. Para essas determinações (fósforo, potássio, enxofre, zinco, silte e areia grossa) foi constatado que existe a tendência de superestimar os resultados quando ocorrem erros de determinações.

Urosevic et al. (2012) não constataram tendência em superestimar ou subestimar os resultados da distribuição granulométrica de areia e cascalho. Nesse estudo, para a determinação da areia total também não foi encontrado tendência em superestimar ou subestimar os resultados. Porém, quando a análise foi feita de maneira fracionada, foi observada a tendência de subestimar os resultados das determinações do teor de areia fina. Para essa determinação, 1% dos discrepantes foi superestimado e 4% foram subestimados na estatística h de Mandel a 0,05 de significância (Figura 6).

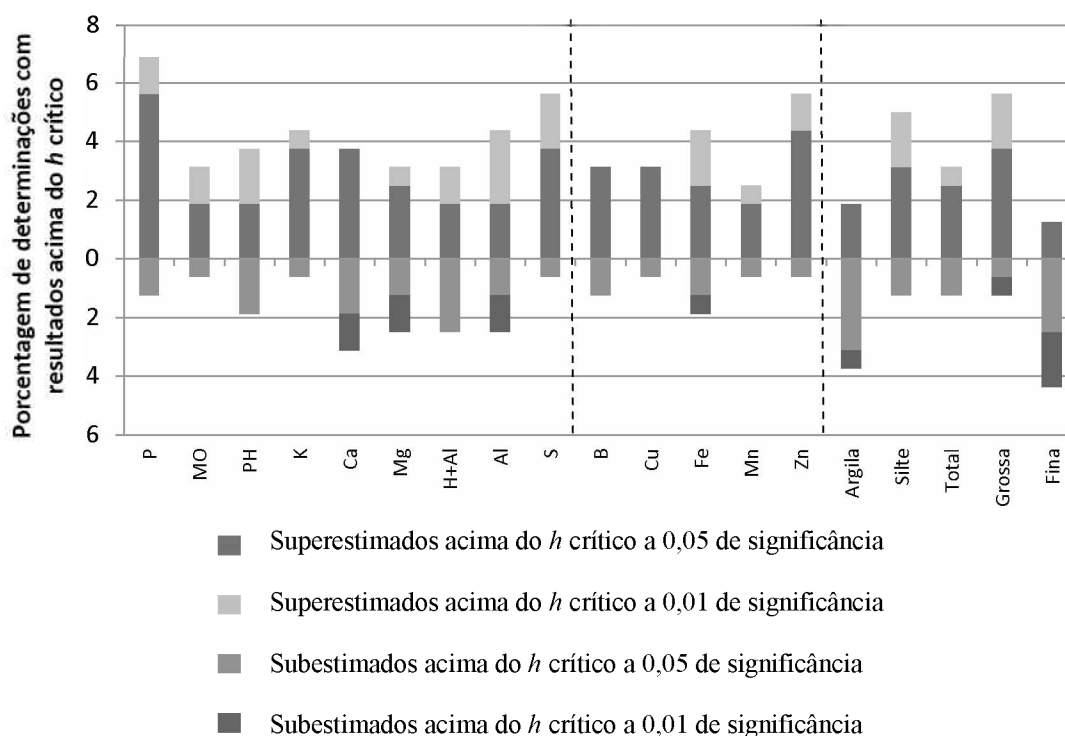


Figura 6. Porcentagem de determinações com resultados acima do h crítico a 0,05 e a 0,01 de significância.

A subestimação dos resultados do teor de areia fina talvez seja consequência da superestimação dos teores de areia grossa, uma vez que a determinação de um ou outro pode ser feita pela diferença com o teor total de areia. Assim, um resultado superestimado de areia grossa resultaria em resultados subestimados de areia fina. Além disso, quaisquer variações (ou erros) nas determinações de argila e areia são refletidas também no teor de silte, sendo que esta variável também não é determinada diretamente e sim, calculada (BERNARDI, 2004).

Para as demais determinações, outros fatores podem estar contribuindo para a falta de reprodutibilidade. Segundo Thattil e Wijesuriya (1999), causas de variabilidade nos resultados do teste, são: o analista, o equipamento utilizado, a calibração do equipamento, condições ambientais e o tempo decorrido entre medições. Além destes, Pérez e Meneguelli (1997) também citam a qualidade da água utilizada nas determinações, diferenças entre os lotes de reagentes, diferenças nos preparos das soluções, no tipo de indicador e do modo de leitura.

Segundo Pérez e Meneguelli (1997), 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. A grande maioria dos laboratórios utiliza algum

método de purificação (destilação e/ou de deionização). Porém, é comum que os destiladores e os deionizadores sejam contaminados com bactérias (PINTO et al., 2003; ALLEN et al., 2013) e a destilação não é suficiente se o solo da região onde localiza-se o laboratório for 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 (PÉREZ; MENEGUELLI, 1997).

Além disso, em determinações de pH alguns laboratórios utilizam potenciômetros analógicos. Contudo, o mercado de equipamentos de laboratórios tem dado preferência ao desenvolvimento e venda de modelos digitais. Também, com respeito ao modo de leitura, muitos laboratórios empregam o método clássico da titulação, porém, outros utilizam técnicas mais modernas (principalmente espectrometria de absorção atômica) que permitem maior precisão dos resultados. Quanto aos laboratórios que adotam a titulação, dividem-se em função do tipo de indicador empregado. A principal diferença entre os indicadores refere-se à nitidez ou ao valor de pH no ponto de equivalência (PÉREZ; MENEGUELLI, 1997).

3.3 Resultados por laboratórios

Foi constatado que, com exceção da análise dos teores de micronutrientes, no mesmo conjunto analítico, os laboratórios que apresentaram baixos percentuais de determinações com resultados acima do k crítico a 0,05 de significância, ou seja, eram repetitivos, também apresentaram baixos percentuais de resultados acima do h crítico nessa mesma significância, sendo também reprodutivos.

Segundo Cools et al. (2004), nas Comparações Interlaboratorial do Centro de Coordenação dos Solos Florestais (FSCC), todos os laboratórios que foram excluídos com base na variabilidade interlaboratorial (estatística k de Mandel) também foram excluídos com base na variabilidade intralaboratorial (estatística h de Mandel). Também, no estudo de distribuição granulométrica de areia e cascalho realizada por Urosevic et al. (2012), os laboratórios que não apresentaram resultados com k acima do crítico também não apresentaram resultados acima do h crítico nessa mesma significância.

Além disso, segundo Cantarella (2012) no Ensaio de Proficiência IAC, de modo geral, laboratórios que têm desempenho satisfatório em um conjunto analítico também o têm nos demais. Essa relação também foi percebida na estatística k de Mandel em que,

com exceção do laboratório de número 7, os laboratórios que apresentaram ótima repetitividade na análise básica de solo, também apresentaram ótima repetitividade na análise dos teores de micronutrientes, e os que apresentaram um desempenho ruim na primeira, também o apresentaram na segunda.

Porém, na estatística h de Mandel esse comportamento foi mais exceção do que regra. Desempenho ótimo de reprodutibilidade na análise básica, não implicou necessariamente em desempenho ótimo de reprodutibilidade na análise de micronutrientes, e vice versa (Tabela 3). Quanto à análise granulométrica, essa relação não pôde ser verificada porque os laboratórios participantes nos dois primeiros grupos analíticos não foram os mesmos participantes neste último.

Tabela 3. Classificação dos laboratórios de acordo com o desempenho de repetitividade (estatística k de Mandel) e de reprodutibilidade (estatística h de Mandel) em cada conjunto analítico.

	Análise Básica		Análise de Micronutrientes			Análise Granulométrica	
	k	h	k	h		k	h
L1	Ótimo	Ótimo	Ótimo	Ótimo	L09	Ótimo	Ótimo
L2	Ótimo	Bom	Ótimo	Ótimo	L10	Ótimo	Ótimo
L3	Ruim	Bom	Ruim	Ótimo	L11	Bom	Bom
L4	Ótimo	Ótimo	Ótimo	Bom	L12	Ótimo	Bom
L5	Ruim	Bom	Ruim	Ótimo	L13	Bom	Bom
L6	Bom	Bom	Ótimo	Ruim	L14	Bom	Ótimo
L7	Ótimo	Ótimo	Bom	Ótimo	L15	Ruim	Ruim
L8	Ótimo	Ótimo	Ótimo	Bom	L16	Ótimo	Ótimo

Para Cools et al. (2004), laboratórios que apresentaram mais de 20% dos resultados acima do h ou k crítico a 0,05 de significância foram considerados ruins, necessitando grandemente melhorar a qualidade de suas análises e serem inseridos em programas de qualidade. Nesse estudo, foram considerados ruins laboratórios com mais de 15% dos resultados sem repetitividade ou com mais de 10% dos resultados sem reprodutibilidade.

Os laboratórios de número 1, 2, 4 e 8 apresentaram desempenho de repetitividade ótimo tanto na análise básica como na análise dos teores de micronutrientes (Tabela 3), com menos de 10% dos resultados com valores de k acima do crítico a 0,05 de significância para ambos os conjuntos analíticos (Figura 7). Diferentemente destes, os laboratórios de número 3 e 5 apresentaram desempenho de

repetitividade ruim em ambas as análises (Tabela 3), tendo mais de 15% das determinações com resultados discrepantes pela estatística k de Mande (Figura 7).

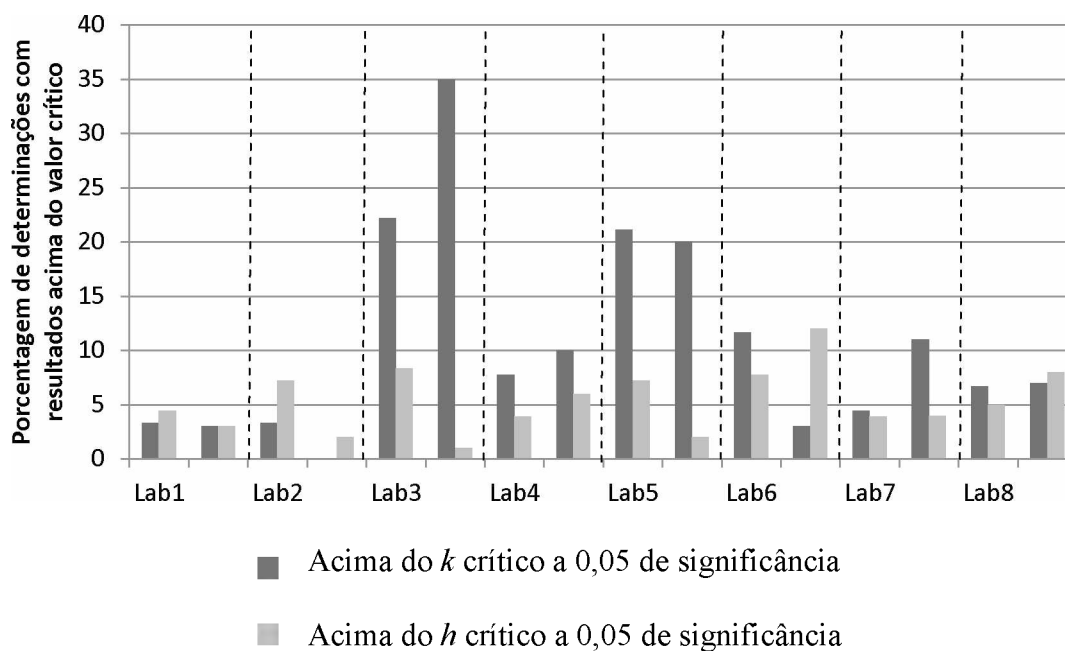


Figura 7. Porcentagem de determinações com resultados acima do k e do h crítico a 0,05 de significância. Para cada laboratório, as duas colunas da esquerda são referentes ao desempenho do laboratório na análise básica de solo, e as duas colunas da direita, ao desempenho desse na análise dos teores de micronutrientes.

Os laboratórios de número 6 e 7 apresentaram desempenhos de repetitividade ótimos em grupos analíticos diferentes. O laboratório de número 6 teve 12% das determinações discrepantes pela estatística k a 0,05 de significância nas análises básica de solo (Figura 7), e por isso foi classificado como tendo um bom desempenho (Tabela 3); em contrapartida, apresentou desempenho ótimo para as determinações dos micronutrientes (Tabela 3), com apenas 3% de discrepantes nessa mesma estatística (Figura 7). O laboratório de número 7 teve um ótimo desempenho nas análises básicas de solo (Tabela 3), com apenas 4% dos resultados com valores acima do k crítico a 0,05 de significância (Figura 7). Por outro lado, apresentou desempenho bom nas determinações de micronutrientes (Tabela 3), tendo 11% de suas determinações com valores discrepantes (Figura 7).

Na análise granulométrica quatro laboratórios tiveram desempenho ótimo, com menos de 10% de seus resultados discrepantes pela estatística k de Mandel. Foram estes: laboratórios de número 9, 10, 12 e 16 (Tabela 3). Os laboratórios de números 11, 13 e 14 apresentaram desempenho bom (Tabela 3), com menos de 15% de discrepantes nessa estatística (Figura 7), e apenas o laboratório de número 15 apresentou um

desempenho ruim (Tabela 3), com cerca de 40% de seus resultados identificados como discrepantes pela estatística k de Mandel (Figura 7).

Ao contrário do observado na estatística k de Mandel, em que apresentar ótima repetitividade na análise básica implicou, em geral, em apresentar ótima repetitividade na análise de micronutrientes, na estatística h de Mandel, com exceção do laboratório de números 1 e 7, os laboratórios com ótima reprodutibilidade na primeira não foram os mesmos na segunda. Dos oito laboratórios, somente o laboratório de número 1 apresentou ótimo desempenho, tanto de repetitividade quanto de reprodutibilidade nos dois conjuntos analíticos (Tabela 3).

Na análise básica, além dos laboratórios citados (laboratórios de números 1 e 7), os laboratórios de números 4 e 8 também apresentaram ótimos desempenhos de reprodutibilidade. Porém, esses últimos apresentaram bom desempenho de reprodutibilidade na análise de micronutrientes. Além disso, o laboratório de número 6, que teve desempenho bom no primeiro conjunto analítico, teve desempenho ruim no segundo. Já na análise de micronutrientes, além dos laboratórios de números 1 e 7, também apresentaram desempenho de reprodutibilidade ótimos os laboratórios de número 2, 3 e 5 (Tabela 3).

Nota-se que os laboratórios de números 3 e 5, que foram classificados como tendo um desempenho ruim em repetitividade tanto para a análise básica quanto para a análise de micronutrientes, apresentaram boa reprodutibilidade na análise básica e ótima reprodutibilidade na análise de micronutrientes (Tabela 3). Sendo assim, ambos os laboratórios, apesar de apresentarem diferenças entre repetições, apresentam uma boa exatidão (proximidade do valor médio ao valor verdadeiro), indicando a necessidade de melhorar somente os procedimentos de padronização internos para atingirem a qualidade desejada.

Na análise granulométrica, os laboratórios de número 9, 10 e 16, que apresentaram desempenho ótimo em repetitividade, também apresentaram desempenho ótimo em reprodutibilidade (Tabela 3), tendo menos de 5% de suas determinações com resultados acima do h crítico a 0,05 de significância (Figura 8). Além destes, o laboratório de número 14 também apresentou ótima reprodutibilidade, mas teve desempenho bom em repetitividade (Tabela 3). O laboratório de número 15, que apresentou desempenho ruim de repetitividade, também apresentou desempenho ruim em reprodutibilidade (Tabela 3), tendo 16% de seus resultados com valores acima do h crítico a 0,05 de significância (Figura 8).

Análise Granulométrica

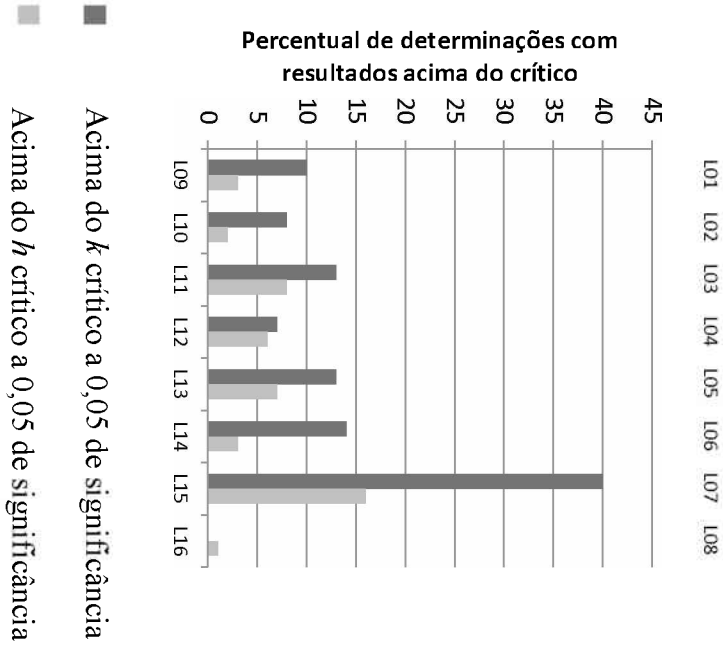
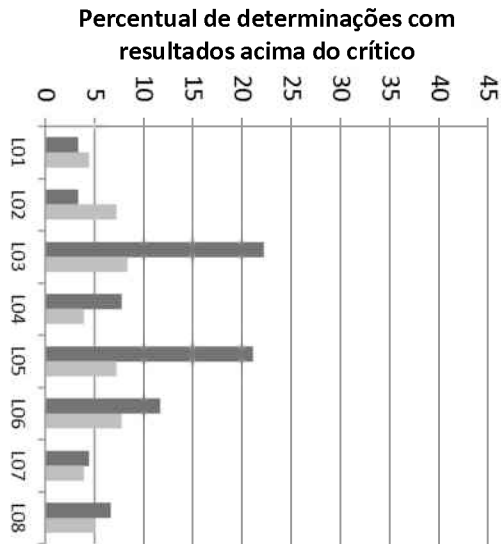


Figura 8. Porcentagem de determinações com resultados acima do k e do h crítico a 0,05 de significância.

Análise de Micronutrientes



Análise Básica



A maior parte dos laboratórios apresentou mais erros de repetitividade graves (valores acima do k crítico a 0,01 de significância) do que moderados (valores de k entre o crítico a 0,05 e 0,01 de significância) ao executarem as análises de solo. Porém, em cada conjunto analítico, somente três laboratórios apresentaram porcentagens maiores do que 5% de resultados acima do k crítico a 0,01 de significância. Além disso, os laboratórios que apresentaram as maiores porcentagens de erros de repetitividade graves nas análises básicas de solo também apresentam as maiores porcentagens de erros graves nas determinações da análise dos teores de micronutrientes (Figura 9).

Na análise básica os laboratórios de números 3 e 5, classificados com desempenho ruim pela estatística k de Mandel (Tabela 3), apresentaram ambos 14% de discrepantes a 0,01 de significância (Figura 9). Além destes, o laboratório de número 6, que apresentou desempenho bom (Tabela 3), teve 7% de discrepantes graves (Figura 9). Na análise de micronutrientes, os laboratórios de números 3, 5 e 7 apresentaram 17, 12 e 7% de seus resultados acima do k crítico a 0,01 de significância (Figura 9), sendo os dois primeiros classificados com desempenho ruim também nesse conjunto analítico (Tabela 3).

Na análise granulométrica, o laboratório que foi classificado como não repetitivo, laboratório de número 16 (Tabela 3), também apresentou o maior percentual de erros graves, 24% de seus resultados estavam acima do k crítico a 0,01 de significância (Figura 9). Além deste, os laboratórios de número 13 e 14 apresentaram, respectivamente, 8 e 10% de erros considerados graves. Todos os demais (laboratórios 9, 10, 11, 12 e 16) erraram gravemente em menos de 5% das determinações (Figura 9).

Todos os laboratórios cometeram erros de repetitividade moderados e graves ao executarem a análise básica de solo (Figura 9). Porém, nas análises dos teores de micronutrientes e nas análises granulométricas alguns laboratórios não cometeram erros graves e/ou moderados de repetitividade. Os laboratórios de números 2 e 16 não apresentaram valores acima do k crítico a 0,05 de significância para as análises de micronutrientes e para as análises granulométricas, respectivamente (não tiveram, portanto, nem erros graves nem moderados). O laboratório de número 6 não apresentou erros moderados na análise básica, mas apresentou 3% de erros graves nesse mesmo conjunto analítico. Todos os demais laboratórios erraram tanto a 0,05 quanto a 0,01 de significância (Figura 9).

Análise Granulométrica

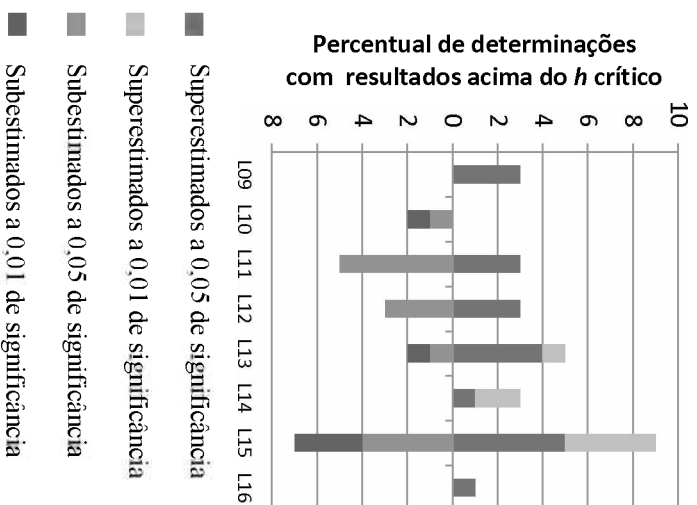
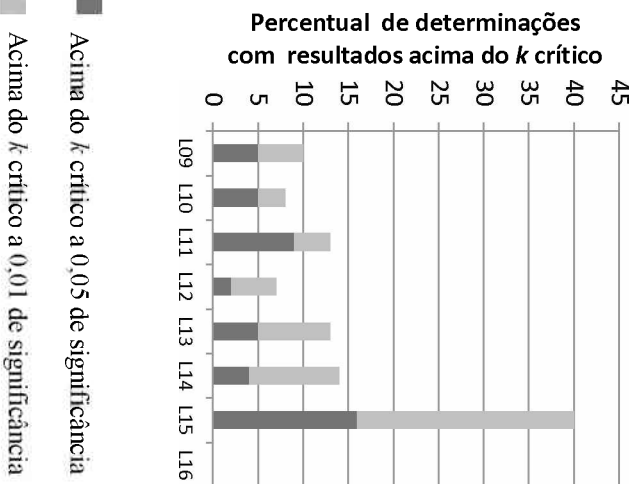
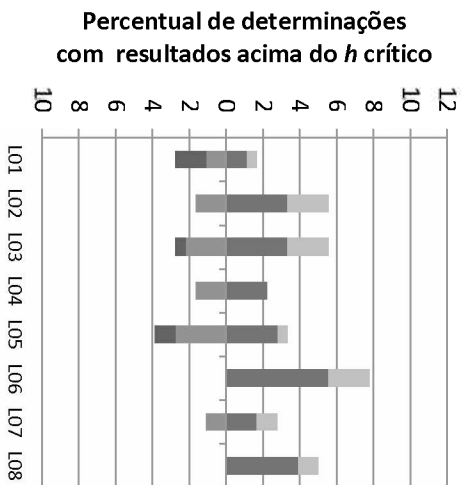
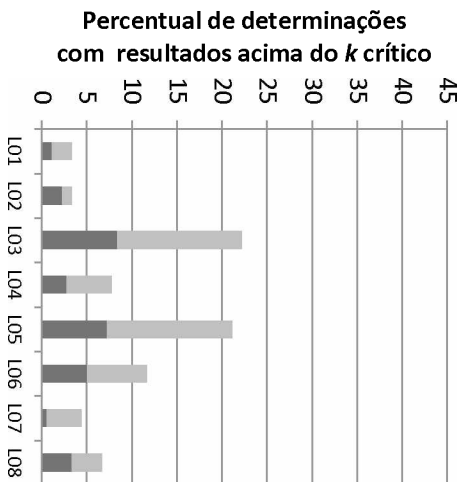


Figura 9. Porcentagem de determinações com resultados acima do k e do h crítico a 0,01 e a 0,05 de significância.

Análise de Micronutrientes



Análise Básica



Estadística k de Mandel

Estadística h de Mandel

Apesar dos laboratórios, ao executarem as análises de solo, terem cometido com maior frequência erros de repetitividade graves do que erros moderados, na estatística h de Mandel a quantidade de erros graves foi menor do que o de erros moderados para os três conjuntos analíticos (Figura 9). Além disso, com exceção do laboratório de número 15, que teve 7% das determinações da análise granulométrica com resultados acima do h crítico a 0,01 de significância, todos os demais laboratórios apresentaram no máximo 3% de erros graves de reprodutibilidade para cada conjunto analítico.

Porém, a quantidade de laboratórios que cometeram esse tipo de erro variou entre os tipos de análise. Existiu uma divisão maior dos erros graves entre os laboratórios quando esses executaram a análise básica de solo, porém, tanto na análise dos teores de micronutrientes, como na análise granulométrica, a maior parte dos resultados acima do h crítico a 0,01 de significância ficou concentrada em apenas poucos laboratórios (Figura 9).

Na análise básica de solo, com exceção do laboratório de número 4 que não apresentou resultados acima do h crítico a 0,01 de significância, todos os demais laboratórios apresentaram resultados superestimados gravemente e três destes (laboratórios de número 1, 3 e 5) subestimaram gravemente (Figura 9). Além disso, o percentual de erro de reprodutibilidade total variou entre 4% e 8%, ou seja, houve um desempenho padrão entre os laboratórios. Isso não foi observado na análise dos teores de micronutrientes e na análise granulométrica.

Na análise dos teores de micronutrientes, três dos oito laboratórios (laboratórios de números 1, 2 e 3) não apresentaram discrepantes a 0,01 de significância pela estatística h de Mandel, nem superestimados, nem subestimados. Quatro laboratórios (laboratórios de números 4, 5, 6 e 8) superestimaram gravemente em no máximo 2% de suas determinações, e apenas um laboratório (laboratório de número 6) apresentou 1% de suas determinações com valores subestimados. Além disso, a porcentagem de erros de reprodutibilidade total variou entre 1%, para o laboratório de número 3, e no máximo 12%, para o laboratório de número 6, sendo que esse último foi responsável por quase 1/3 dos resultados discrepantes dessa análise (Figura 9).

Na análise granulométrica, quatro laboratórios (laboratórios de números 9, 11, 12 e 16) não apresentaram valores acima do h crítico a 0,01 de significância, superestimado ou subestimado. Outros três laboratórios, de números 13, 14 e 15, superestimaram gravemente em 1, 2 e 4% de suas determinações, respectivamente. Destes, os laboratórios de números 13 e 15, juntamente com o laboratório de número

10, também subestimaram 2, 7 e 1% de seus resultados, respectivamente, a 0,01 de significância. E assim como na análise de micronutrientes, um único laboratório (laboratório de número 15) foi responsável por 1/3 dos resultados discrepantes dessa análise (Figura 9).

Sendo o critério adotado para julgar a tendência de superestimar como quatro resultados superestimados para cada subestimado, ou vice e versa, quatro laboratórios foram considerados tendenciosos, sendo todos por superestimar os resultados das análises. Foram eles: os laboratórios de números 6 e 8, que apresentaram tendência de superestimar determinações tanto da análise básica quanto da análise dos teores de micronutrientes, e os laboratórios de números 2 e 4 que apresentaram tendência de subestimar determinações da análise básica e da análise dos teores de micronutrientes, respectivamente. Na análise granulométrica não foram encontradas tendências em superestimar ou subestimar os erros analíticos (Figura 9).

Laboratórios que apresentam a tendência de superestimar ou subestimar os resultados das análises podem estar cometendo erros sistemáticos. Esses podem ocorrer devido a limitações de equipamentos, calibração inadequada de buretas e pipetas e erros pessoais como verificação da mudança de cor de um indicador (RAIJ et al., 1987). Além disso, um laboratório que está acostumado a receber amostras de uma mesma região normalmente estará habituado com certos valores, o que pode levar a predisposição do analista ou do equipamento (PÉREZ; MENEGUELLI, 1997).

Mesmo assim, Cantarella et al. (2006), utilizando 20 amostras analisadas por 84 laboratórios comerciais, estimaram as discrepâncias entre laboratórios e simularam as implicações dessas para a recomendação de fertilizantes. Em 74% dos casos, a recomendação de calagem calculada com os resultados analíticos dos 84 laboratórios atingiu o objetivo de elevar a saturação por bases para 70% ($\pm 8\%$). Em cerca de 90% dos casos as recomendações de adubação com fósforo e potássio foram próximas dos resultados esperados. Em apenas 5% dos casos as doses de fósforo e potássio calculadas a partir de resultados com erros laboratoriais afetariam a produtividade e o retorno econômico para a cultura do milho.

Sendo assim, é possível que os erros considerados graves e moderados pela estatística k e h de Mandel se enquadrem nos restantes 26% dos casos em que a recomendação de calagem calculada não atingiu o objetivo desejado, e nos 5% dos casos em que as recomendações de adubação com fósforo e potássio não seriam satisfatórias economicamente. Mesmo assim, essa pequena porcentagem de erros pode

gerar prejuízos significativos tanto economicamente como ambientalmente. Portanto, visto que os resultados mostraram ter melhor reprodutibilidade do que repetitividade e a análise do solo representa uma pequena parcela dos custos do ciclo agrícola, é recomendado ao laboratório, e ao solicitante, requerer que as análises de solo sejam feitas em duplicadas. Os resultados das análises de solo devem, assim, serem compostos pelo valor médio ou pelo resultado de menor valor, uma vez que foi constatado a tendência por parte dos laboratórios em superestimar os erros analíticos.

4 CONCLUSÕES

As determinações de pH e dos teores de fósforo, potássio, magnésio, alumínio, enxofre, manganês e zinco apresentam desempenho ótimo de repetitividade (menos de 10% dos resultados com valores acima do k crítico a 0,05 de significância).

Desempenho ótimo de reprodutibilidade (menos de 5% dos resultados com valores de h acima do crítico a 0,05 de significância) ocorre para as determinações de matéria orgânica, potássio, boro, cobre, manganês e areia total.

Nas determinações de fósforo, potássio, enxofre, zinco, silte e areia grossa constata-se a tendência dos laboratórios em superestimar os resultados quando ocorrem erros de determinações. Na determinação do teor de areia fina ocorre a tendência de subestimar os resultados.

Com exceção da análise dos teores de micronutrientes no mesmo conjunto analítico, em geral, os laboratórios que são repetitivos também são reprodutivos. Além disso, os laboratórios que apresentam ótima repetitividade na análise básica de solo também apresentam ótima repetitividade na análise dos teores de micronutrientes, e os que apresentam um desempenho de repetitividade ruim no primeiro conjunto analítico também o apresentam no segundo.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, L. V. J. R.; POPOVICH, N. G.; ANSEL, H. C. **Formas Farmacêuticas e Sistemas de Liberação de Fármacos**. Porto Alegre: Artmed, 2013.
- ASSUNÇÃO, D. B.; SILVA, F. A. N. Análises químicas do solo e o controle de qualidade dos laboratórios. **Revista Trópica: Ciências Agrárias e Biológicas**, v. 6, n. 3, 2013.
- BERNARDI, A. C. C. **Programa de análise de qualidade de laboratórios de fertilidade (PAQLF) que usam o método Embrapa**: resultados de 2001. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. (Comunicado Técnico, n. 11)
- BERNARDI, A. C. C. **Programa de análise de qualidade de laboratórios de fertilidade (PAQLF) que usam o método Embrapa**: resultados de 2002. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. (Comunicado Técnico, n. 14)
- BERNARDI, A. C. C. **Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) que usam o Método EMPRAPA**: resultados de 2003. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2004. (Comunicado Técnico, n. 23)
- BRANDÃO, N. A. L. **Repetitividade e reprodutibilidade na validação de métodos para testes de germinação de sementes de espécies florestais**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- CANTARELLA, H. Qualidade analítica e a rastreabilidade dos resultados para fertilidade do solo. In: IV Simpósio sobre Procedimentos Analíticos e a Rastreabilidade dos Resultados na Agropecuária, v.1, p.65-76, 2012, Pirassununga. **Anais...** Pirassununga: 5D Editoria, 2012.
- CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas**: Relatório Anual. São Paulo: Instituto Agrônomo de Campinas, 2012.
- CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas**: Relatório Anual. São Paulo: Instituto Agrônomo de Campinas, 2013.
- CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas**: Relatório Anual. São Paulo: Instituto Agrônomo de Campinas, 2014.
- CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ZAMBROSI, F. C. B.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solos para Fins Agrícolas**: Relatório Anual. São Paulo: Instituto Agrônomo de Campinas, 2015.
- CANTARELLA, H.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A. R.; ZAMBROSI, F. C. B.; ABRAMIDE, P. L. G. **Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de**

Solos para Fins Agrícolas: Relatório Anual. São Paulo: Instituto Agronômico de Campinas, 2016.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van; ABREU, M. F. Variability of soil analysis in commercial laboratories: implications for lime and fertilizer recommendations. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Nova York, n. 37, p. 2213-2225, 2006.

COOLS, N.; DELANOTE, V.; SCHELDAMAN, X.; QUATAERT, P.; VOS, B.; ROSKAMS, P. Quality assurance and quality control in forest soil analyses: a comparison between European soil laboratories. **Accreditation and quality assurance**, Nova York, v. 9, n. 11-12, p. 688-694, 2004.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 5725-2. **Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.** Geneva: International Organization for Standardization. 1994.

LISCHER, P. Sources, propagation and control of errors in soil monitoring. **Soil Monitoring**, Birkhäuser Basel, p. 277-294, 1993.

MANDEL, J. The validation of measurement through interlaboratory studies. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, Gaithersburg, n. 11, p. 109-119, 1991.

PÉREZ, D. V.; MENEGUELLI, N. A. **Programa de análise de qualidade dos laboratórios de fertilidade (PAQLF) que usam o método da Embrapa-CNPQ: Biênio 1994/95.** Rio de Janeiro: Embrapa-CNPQ, 1997.

PINTO, T. J. A.; TELMA M. K.; MITSUKO T. O. **Controle biológico de qualidade de produtos farmacêuticos correlatos e cosméticos.** São Paulo: Atheneu, ed. 2, 2003.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais.** Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2001.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade.** Campinas: Fundação Cargill, ed. 1, 1987.

THATTIL, R. O; WIJESURIYA, W. Evaluation of ISO recommendation on analysis of precision experiments for statistical quality control. **Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka**, Agalawatta, v. 82, p. 31-46, 1999.

UROŠEVIĆ, D.; VUKIĆEVIĆ, M.; DAVIDOVIĆ, N. Statistical processing the results of interlaboratory testing the grain-size distribution of sand and gravel from the western part of the Kostolac basin. **Rudarski radovi**, Bor, n. 3, p. 255-266, 2012.

ANEXOS

ANEXO A

Página

Tabela 1A. Desvio padrão de repetitividade (σ_r) e de reprodutibilidade (σ_R) das determinações da análise básica de solo em função da amostra analisada e do teor médio do elemento.....	130
Tabela 2A. Coeficiente de variação de repetitividade (cv_r) e de reprodutibilidade (cv_R) das determinações da análise básica de solo em função da amostra analisada e do teor médio do elemento.....	131
Tabela 3A. Desvio padrão de repetitividade (σ_r) e de reprodutibilidade (σ_R) das determinações do teor de micronutrientes em solo em função da amostra analisada e do teor médio do elemento.....	132
Tabela 4A. Coeficiente de variação de repetitividade (cv_r) e de reprodutibilidade (cv_R) das determinações do teor de micronutrientes em solo em função da amostra analisada e do teor médio do elemento.....	132
Tabela 5A. Desvio padrão de repetitividade (σ_r) e de reprodutibilidade (σ_R) das determinações da análise granulométrica de solos em função da amostra analisada e do teor médio do elemento.....	133
Tabela 6A. Coeficiente de variação de repetitividade (cv_r) e de reprodutibilidade (cv_R) das determinações da análise granulométrica de solos em função da amostra analisada e do teor médio do elemento.....	133

ANEXO B**Página**

Tabela 1B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise básica de solo.....	135
Tabela 2B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo.....	139
Tabela 3B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise básica de solo.....	143
Tabela 4B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo.....	147

ANEXO A

Tabela 1A. Desvio padrão de repetitividade (σ_r) e de reprodutibilidade (σ_R) das determinações da análise básica de solo em função da amostra analisada e do teor médio do elemento.

Amostra	P			MO			pH			K			Ca			Mg			H+Al			Al			S		
	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R
	mg dm ⁻³			g dm ⁻³						mmol _c dm ⁻³			mmol _c dm ⁻³			mmol _c dm ⁻³			mmol _c dm ⁻³			mmol _c dm ⁻³			mg dm ⁻³		
Solo 01	24	2	2	35	2	2	5,1	0,2	0,2	3,0	0,5	0,5	32	2	2	16	1	1	40	2	2	0	1	1	7	1	1
Solo 02	5	1	1	31	2	2	4,4	0,2	0,3	1,5	0,3	0,3	22	1	2	9	1	1	58	3	3	5	1	1	29	2	2
Solo 03	15	1	2	41	2	2	4,1	0,2	0,3	1,0	0,3	0,3	13	1	1	4	1	1	82	2	3	10	1	1	19	1	2
Solo 04	13	1	1	29	1	2	4,8	0,3	0,3	1,1	0,2	0,3	27	1	2	6	1	1	43	2	2	1	1	1	6	1	1
Solo 05	8	1	1	20	1	1	4,6	0,2	0,3	1,6	0,3	0,4	10	1	1	5	1	1	28	1	1	2	1	1	5	1	1
Solo 06	10	1	1	30	1	1	4,4	0,2	0,3	3,3	0,4	0,5	11	1	1	7	1	1	49	2	2	5	1	1	9	1	1
Solo 07	13	1	1	14	1	1	4,4	0,2	0,3	1,2	0,4	0,4	11	1	1	5	1	1	39	2	2	4	1	1	8	1	1
Solo 08	11	1	1	32	1	1	4,8	0,2	0,3	1,8	0,3	0,4	21	1	2	12	1	1	47	1	1	1	1	1	9	1	1
Solo 09	13	1	1	14	1	1	4,4	0,3	0,3	1,2	0,2	0,3	11	1	1	6	1	1	38	1	2	4	1	1	8	1	1
Solo 10	17	1	1	24	1	1	4,2	0,3	0,2	2,0	0,3	0,4	11	1	1	5	1	1	56	1	2	8	1	1	7	1	1
Solo 11	5	1	1	25	1	1	4,4	0,2	0,2	0,9	0,3	0,4	10	1	1	5	1	1	43	2	2	4	1	1	8	1	1
Solo 12	9	1	1	38	2	2	4,3	0,2	0,2	0,9	0,3	0,4	18	1	2	5	1	1	66	2	2	6	1	1	18	2	2
Solo 13	30	1	2	31	1	2	6,3	0,3	0,4	4,9	0,5	0,7	52	2	3	27	2	2	14	1	1	0	0	0	5	1	1
Solo 14	277	8	9	26	1	2	5,4	0,2	0,3	6,9	0,8	1,0	44	2	2	13	1	1	30	1	1	0	1	1	4	1	1
Solo 15	6	1	1	21	1	1	4,4	0,2	0,2	1,1	0,3	0,4	12	1	1	8	1	1	31	1	1	2	1	1	4	1	1
Solo 16	12	2	2	47	1	2	4,6	0,2	0,2	1,8	0,4	0,4	17	1	1	8	1	1	59	2	2	2	1	1	12	1	1
Solo 17	5	1	1	29	1	2	4,7	0,2	0,3	0,7	0,3	0,3	20	1	2	17	1	2	40	2	2	1	1	1	19	2	2
Solo 18	54	2	3	32	1	1	5,0	0,2	0,3	3,2	0,4	0,5	29	2	2	12	1	1	40	1	2	0	0	1	7	1	1
Solo 19	10	1	1	36	2	2	5,2	0,2	0,3	3,3	0,5	0,6	50	1	2	12	1	1	33	1	1	0	1	1	11	1	1
Solo 20	13	1	2	33	1	2	4,8	0,2	0,2	8,4	0,5	1,0	15	1	1	10	1	1	39	1	1	2	1	1	10	1	1

Tabela 2A. Coeficiente de variação de repetitividade (*cvr*) e de reprodutibilidade (*cvR*) das determinações da análise básica de solo em função da amostra analisada e do teor médio do elemento*.

Amostra	P			MO			pH			K			Ca			Mg			H+Al			Al			S		
	Teor	<i>cvr</i>	<i>cvR</i>	Teor	<i>cvr</i>	<i>cvR</i>	Teor	<i>cvr</i>	<i>cvR</i>	Teor	<i>cvr</i>	<i>cvR</i>	Teor	<i>cvr</i>	<i>cvR</i>	Teor	<i>cvr</i>	<i>cvR</i>	Teor	<i>cvr</i>	<i>cvR</i>	Teor	<i>cvr</i>	<i>cvR</i>	Teor	<i>cvr</i>	<i>cvR</i>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Solo 01	24	7	7	35	6	6	5,1	4	5	3,0	16	17	32	5	5	16	7	8	40	5	6	0	143	190	7	18	18
Solo 02	5	17	19	31	5	6	4,4	6	6	1,5	17	21	22	6	7	9	9	11	58	5	5	5	17	19	29	6	7
Solo 03	15	9	11	41	5	5	4,1	5	7	1,0	32	32	13	7	8	4	16	17	82	3	4	10	8	10	19	7	8
Solo 04	13	8	11	29	5	6	4,8	6	6	1,1	19	28	27	5	7	6	14	14	43	4	4	1	66	66	6	14	16
Solo 05	8	13	13	20	5	7	4,6	4	6	1,6	19	23	10	10	10	5	12	14	28	4	5	2	39	53	5	18	19
Solo 06	10	13	13	30	4	4	4,4	4	6	3,3	13	15	11	9	9	7	11	13	49	3	4	5	22	23	9	11	14
Solo 07	13	8	9	14	7	9	4,4	5	6	1,2	31	36	11	10	10	5	10	13	39	4	4	4	21	21	8	18	18
Solo 08	11	8	8	32	4	4	4,8	5	5	1,8	18	22	21	6	7	12	8	12	47	3	3	1	53	65	9	13	13
Solo 09	13	8	9	14	7	9	4,4	6	6	1,2	19	28	11	8	12	6	12	14	38	3	4	4	18	22	8	12	14
Solo 10	17	5	7	24	5	5	4,2	6	6	2,0	16	18	11	9	12	5	16	16	56	3	4	8	10	11	7	12	12
Solo 11	5	14	17	25	5	6	4,4	4	5	0,9	34	39	10	11	13	5	11	13	43	4	4	4	14	17	8	11	13
Solo 12	9	11	14	38	5	5	4,3	5	5	0,9	31	38	18	7	9	5	12	13	66	3	3	6	14	18	18	9	10
Solo 13	30	3	5	31	3	5	6,3	4	6	4,9	9	14	52	4	5	27	6	7	14	8	9	0			5	21	24
Solo 14	277	3	3	26	4	6	5,4	4	5	6,9	12	15	44	5	6	13	7	9	30	4	4	0	767	767	4	21	21
Solo 15	6	15	16	21	4	6	4,4	5	6	1,1	25	34	12	7	8	8	11	12	31	4	4	2	33	41	4	28	30
Solo 16	12	17	17	47	2	4	4,6	5	5	1,8	21	22	17	8	9	8	9	11	59	3	3	2	28	33	12	9	10
Solo 17	5	15	18	29	4	5	4,7	5	5	0,7	35	43	20	7	8	17	7	10	40	4	4	1	59	66	19	10	10
Solo 18	54	3	5	32	3	4	5,0	4	5	3,2	14	16	29	6	8	12	9	11	40	4	4	0	99	159	7	15	15
Solo 19	10	10	11	36	4	5	5,2	4	5	3,3	15	18	50	3	4	12	7	8	33	3	5	0	215	270	11	11	13
Solo 20	13	10	12	33	4	5	4,8	4	5	8,4	7	11	15	5	7	10	10	10	39	3	3	2	42	43	10	10	11

*Os resultados das determinações de P e S foram expressos em mg dm^{-3} , MO em g dm^{-3} , K, Ca, Mg, H+Al e Al em $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$.

Tabela 3A. Desvio padrão de repetitividade (σ_r) e de reprodutibilidade (σ_R) das determinações do teor de micronutrientes em solo em função da amostra analisada e do teor médio do elemento.

Amostra	B			Cu			Fe			Mn			Zn		
	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R
	mg dm ⁻³			mg dm ⁻³			mg dm ⁻³			mg dm ⁻³			mg dm ⁻³		
Solo 01	0,27	0,22	0,24	3,9	0,5	0,6	10	1	1	20,6	1,3	1,8	1,7	0,4	0,4
Solo 02	0,32	0,20	0,23	1,8	0,4	0,5	22	1	2	41,3	2,0	2,6	1,1	0,4	0,4
Solo 03	0,33	0,18	0,21	5,1	0,7	0,8	27	2	2	13,4	1,1	1,4	1,3	0,3	0,4
Solo 04	0,23	0,15	0,16	3,7	0,4	0,5	10	1	1	12,6	1,2	1,2	1,4	0,3	0,4
Solo 05	0,19	0,17	0,18	1,8	0,3	0,4	24	1	2	38,3	1,8	2,3	2,2	0,3	0,3
Solo 06	0,27	0,19	0,20	1,4	0,3	0,4	60	2	3	8,8	0,7	1,0	1,8	0,4	0,4
Solo 07	0,20	0,17	0,20	0,6	0,2	0,2	33	2	3	10,7	1,0	1,2	4,4	0,5	0,7
Solo 08	0,25	0,15	0,17	3,6	0,4	0,6	11	1	1	17,3	1,2	1,5	1,4	0,8	0,8
Solo 09	0,20	0,14	0,18	0,6	0,3	0,3	33	1	2	11,9	0,9	1,2	4,4	0,6	0,8
Solo 10	0,21	0,13	0,17	6,8	0,6	0,8	147	3	5	8,3	0,7	0,9	1,7	0,4	0,4
Solo 11	0,28	0,18	0,18	1,9	0,3	0,4	46	2	2	5,6	0,5	0,7	1,0	0,3	0,3
Solo 12	0,35	0,17	0,24	5,5	0,5	0,7	29	1	2	10,5	0,9	1,1	1,9	0,3	0,3
Solo 13	0,37	0,22	0,28	1,6	0,4	0,4	17	1	2	10,3	0,8	1,1	6,5	0,6	0,8
Solo 14	0,28	0,16	0,16	2,2	0,4	0,4	44	2	2	6,7	1,0	1,1	7,8	0,7	1,0
Solo 15	0,25	0,15	0,18	0,3	0,2	0,3	41	2	2	9,4	0,9	1,1	0,9	0,2	0,3
Solo 16	0,25	0,15	0,18	2,7	0,5	0,6	36	1	2	10,6	0,8	1,1	1,6	0,4	0,4
Solo 17	0,18	0,16	0,18	10,2	0,8	0,8	38	2	2	14,4	0,9	1,5	2,2	0,3	0,4
Solo 18	0,25	0,16	0,20	5,3	0,5	0,6	21	1	2	21,4	1,8	1,9	0,9	0,2	0,3
Solo 19	0,45	0,22	0,27	3,1	0,4	0,5	15	1	1	40,6	1,5	2,6	3,9	0,4	0,5
Solo 20	0,25	0,20	0,22	1,7	0,3	0,4	61	2	2	9,4	0,8	1,3	3,2	0,4	0,5

Tabela 4A. Coeficiente de variação de repetitividade (c_{vr}) e de reprodutibilidade (c_{vR}) das determinações do teor de micronutrientes em solo em função da amostra analisada e do teor médio do elemento*.

Amostra	B			Cu			Fe			Mn			Zn		
	Teor	c_{vr}	c_{vR}	Teor	c_{vr}	c_{vR}	Teor	c_{vr}	c_{vR}	Teor	c_{vr}	c_{vR}	Teor	c_{vr}	c_{vR}
	%			%			%			%			%		
Solo 01	0,27	79	89	3,9	13	16	10	10	10	20,6	6	9	1,7	20	24
Solo 02	0,32	61	71	1,8	22	26	22	6	8	41,3	5	6	1,1	34	37
Solo 03	0,33	57	63	5,1	13	15	27	7	8	13,4	8	11	1,3	23	32
Solo 04	0,23	68	72	3,7	12	13	10	8	11	12,6	9	10	1,4	22	25
Solo 05	0,19	90	95	1,8	19	21	24	6	7	38,3	5	6	2,2	15	16
Solo 06	0,27	70	75	1,4	23	26	60	3	4	8,8	8	12	1,8	23	23
Solo 07	0,20	83	102	0,6	31	38	33	7	8	10,7	9	11	4,4	12	15
Solo 08	0,25	58	68	3,6	12	16	11	9	11	17,3	7	9	1,4	59	59
Solo 09	0,20	71	89	0,6	41	46	33	4	6	11,9	8	11	4,4	14	18
Solo 10	0,21	65	84	6,8	9	11	147	2	4	8,3	9	10	1,7	22	25
Solo 11	0,28	63	65	1,9	17	23	46	4	4	5,6	9	13	1,0	29	29
Solo 12	0,35	48	68	5,5	9	12	29	4	6	10,5	9	10	1,9	16	17
Solo 13	0,37	60	77	1,6	23	24	17	7	9	10,3	8	10	6,5	9	12
Solo 14	0,28	56	58	2,2	17	19	44	4	4	6,7	15	17	7,8	9	12
Solo 15	0,25	58	73	0,3	66	76	41	5	5	9,4	9	12	0,9	26	33
Solo 16	0,25	58	72	2,7	17	22	36	4	6	10,6	7	10	1,6	24	26
Solo 17	0,18	88	101	10,2	7	8	38	5	5	14,4	7	10	2,2	13	17
Solo 18	0,25	67	81	5,3	10	12	21	6	8	21,4	8	9	0,9	25	35
Solo 19	0,45	50	61	3,1	13	14	15	6	8	40,6	4	6	3,9	10	14
Solo 20	0,25	79	88	1,7	17	22	61	3	3	9,4	8	14	3,2	12	14

*O teor dos micronutrientes B, Cu, Fe, Mn e Zn foram expressos em mg dm⁻³.

Tabela 5A. Desvio padrão de repetitividade (σ_r) e de reprodutibilidade (σ_R) das determinações da análise granulométrica de solos em função da amostra analisada e do teor médio do elemento.

Amostra	Argila			Silte			Areia								
							Total			Grossa			Fina		
	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R	Teor	σ_r	σ_R
	g kg ⁻¹			g kg ⁻¹			g kg ⁻¹			g kg ⁻¹			g kg ⁻¹		
Solo 01	503	4	4	130	4	4	370	3	3	214	3	3	156	3	3
Solo 02	572	4	5	170	4	5	257	3	3	96	3	3	161	3	3
Solo 03	541	3	4	133	3	4	325	3	3	218	3	3	108	2	3
Solo 04	497	4	4	141	4	4	361	2	3	205	2	3	156	2	3
Solo 05	178	3	3	61	3	3	760	2	3	363	4	6	397	4	6
Solo 06	363	3	4	82	3	4	556	2	2	423	3	4	132	3	4
Solo 07	267	3	3	82	3	3	651	2	3	419	4	4	232	4	4
Solo 08	494	3	4	109	3	3	397	2	3	249	3	4	148	2	4
Solo 09	269	3	4	80	3	3	651	2	3	423	4	5	229	3	4
Solo 10	225	3	4	105	4	4	670	3	3	541	4	5	128	4	4
Solo 11	300	2	3	79	3	3	621	2	3	402	3	5	219	3	5
Solo 12	556	4	4	125	4	4	319	3	4	210	3	4	109	2	2
Solo 13	268	3	4	80	3	4	652	3	4	411	5	6	241	5	5
Solo 14	368	3	4	102	3	4	530	2	4	364	4	5	166	3	4
Solo 15	114	2	2	43	2	2	843	2	3	363	4	7	481	4	7
Solo 16	446	6	6	170	5	6	385	5	7	177	6	7	208	4	5
Solo 17	552	3	5	195	3	4	253	2	4	163	2	3	90	2	3
Solo 18	467	4	6	336	4	5	197	3	5	94	1	5	103	3	4
Solo 19	468	3	3	100	3	4	432	3	3	288	3	3	144	2	3
Solo 20	370	2	3	100	2	3	530	2	3	380	3	4	150	3	4

Tabela 6A. Coeficiente de variação de repetitividade (cvr) e de reprodutibilidade (cvR) das determinações da análise granulométrica de solos em função da amostra analisada e do teor médio do elemento*.

Amostra	Argila			Silte			Areia								
							Total			Grossa			Fina		
	Teor	cvr	cvR	Teor	cvr	cvR	Teor	cvr	cvR	Teor	cvr	cvR	Teor	cvr	cvR
	%			%			%			%			%		
Solo 01	503	1	1	130	3	3	370	1	1	214	1	2	156	2	2
Solo 02	572	1	1	170	2	3	257	1	1	96	3	3	161	2	2
Solo 03	541	1	1	133	3	3	325	1	1	218	1	1	108	1	2
Solo 04	497	1	1	141	3	3	361	1	1	205	1	1	156	1	2
Solo 05	178	2	2	61	5	5	760	0	0	363	1	2	397	1	2
Solo 06	363	1	1	82	4	5	556	0	0	423	1	1	132	2	3
Solo 07	267	1	1	82	3	4	651	0	0	419	1	1	232	2	2
Solo 08	494	1	1	109	3	3	397	1	1	249	1	1	148	2	2
Solo 09	269	1	1	80	4	4	651	0	0	423	1	1	229	1	2
Solo 10	225	1	2	105	3	4	670	1	1	541	1	1	128	3	3
Solo 11	300	1	1	79	4	4	621	0	0	402	1	1	219	1	2
Solo 12	556	1	1	125	3	4	319	1	1	210	1	2	109	1	2
Solo 13	268	1	1	80	4	5	652	0	1	411	1	1	241	2	2
Solo 14	368	1	1	102	3	4	530	0	1	364	1	1	166	2	2
Solo 15	114	2	2	43	5	5	843	0	0	363	1	2	481	1	1
Solo 16	446	1	1	170	3	3	385	1	2	177	4	4	208	2	2
Solo 17	552	1	1	195	2	2	253	1	1	163	1	2	90	2	4
Solo 18	467	1	1	336	1	2	197	2	3	94	2	5	103	3	4
Solo 19	468	1	1	100	3	4	432	1	1	288	1	1	144	1	2
Solo 20	370	1	1	100	2	3	530	0	0	380	1	1	150	2	3

*O teor médio de argila, silte e areia total, grossa e fina foram expressos em g kg⁻¹.

ANEXO B

Tabela 1B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise básica de solo. Valores hachurados indicam resultados acima do k crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Laboratório	P	MO	PH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	0,05	0,01
Solo 01	Lab 1	0,20	0,13	0,00	0,43	0,00	0,41	0,00	0,00	0,36		
Solo 01	Lab 2	1,29	0,89	0,00	0,25	0,00	0,41	0,14	0,00	2,16		
Solo 01	Lab 3	0,52	0,38	1,26	1,39	1,59	0,41	0,73	2,00	0,36		
Solo 01	Lab 4	0,71	0,46	1,26	1,64	0,24	0,71	0,24	0,00	0,72	1,67	1,97
Solo 01	Lab 5	0,86	0,25	1,26	1,64	2,22	2,55	1,27	0,00	1,24		
Solo 01	Lab 6	2,13	2,58	1,26	0,43	0,64	0,41	0,37	2,00	0,95		
Solo 01	Lab 7	0,39	0,25	0,00	0,25	0,24	0,41	2,36	0,00	0,00		
Solo 01	Lab 8	0,34	0,25	1,26	0,43	0,00	0,41	0,28	0,00	0,36		
Solo 02	Lab 1	0,91	0,83	0,00	0,00	0,00	1,02	0,00	0,00	1,85		
Solo 02	Lab 2	1,97	1,63	0,00	0,85	0,93	0,83	0,19	0,00	1,44		
Solo 02	Lab 3	0,74	1,79	2,00	0,85	0,70	0,83	2,66	1,41	1,06		
Solo 02	Lab 4	0,74	0,68	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	1,63	0,00	1,67	1,97
Solo 02	Lab 5	0,74	0,00	1,00	0,85	2,10	2,21	0,53	1,41	0,84		
Solo 02	Lab 6	0,74	0,98	1,00	1,71	0,70	0,00	0,07	0,82	0,55		
Solo 02	Lab 7	0,74	0,00	1,00	1,48	1,22	0,83	0,72	0,82	0,26		
Solo 02	Lab 8	0,74	0,23	1,00	0,85	0,35	0,00	0,32	0,00	0,52		
Solo 03	Lab 1	2,22	0,15	0,00	0,70	0,00	1,48	0,28	1,07	1,09		
Solo 03	Lab 2	0,52	0,12	1,26	0,57	0,65	1,21	0,30	0,87	0,00		
Solo 03	Lab 3	1,21	0,74	1,26	0,57	1,12	0,00	1,99	1,51	2,23		
Solo 03	Lab 4	0,00	0,12	1,26	0,57	0,00	0,00	1,14	0,87	0,00	1,67	1,97
Solo 03	Lab 5	0,52	0,44	1,26	2,06	1,30	1,21	0,00	1,51	0,78		
Solo 03	Lab 6	0,60	2,68	0,00	1,51	1,72	1,21	0,41	0,00	1,07		
Solo 03	Lab 7	0,60	0,12	0,00	0,00	1,12	1,21	1,43	0,00	0,30		
Solo 03	Lab 8	0,60	0,12	1,26	0,00	0,65	0,00	0,59	0,87	0,00		
Solo 04	Lab 1	0,77	0,38	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00	1,12		
Solo 04	Lab 2	0,62	0,82	0,00	1,41	0,52	1,00	0,42	1,26	0,00		
Solo 04	Lab 3	1,08	1,65	2,26	1,41	1,32	1,00	1,06	0,00	0,92		
Solo 04	Lab 4	0,00	0,31	0,85	0,00	0,30	0,00	2,31	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 04	Lab 5	0,62	0,00	0,85	0,00	2,12	1,73	0,84	0,00	0,92		
Solo 04	Lab 6	0,62	1,89	0,85	1,41	0,52	1,00	0,64	0,00	0,92		
Solo 04	Lab 7	0,62	0,62	0,85	0,00	0,60	1,00	0,00	1,26	0,92		
Solo 04	Lab 8	2,16	0,62	0,00	1,41	0,80	1,00	0,49	2,19	1,84		
Solo 05	Lab 1	1,18	0,53	0,00	0,65	0,49	1,63	0,00	0,00	0,00		
Solo 05	Lab 2	1,18	1,41	0,00	0,65	0,98	0,00	1,09	1,63	1,71		
Solo 05	Lab 3	1,02	0,53	1,41	0,65	1,30	0,00	0,41	1,63	0,85		
Solo 05	Lab 4	0,59	0,53	0,00	0,00	1,30	1,63	0,41	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 05	Lab 5	0,59	1,41	0,00	2,34	1,30	0,00	0,00	0,00	1,48		
Solo 05	Lab 6	1,77	1,07	1,41	0,65	0,85	1,63	2,06	0,00	0,85		
Solo 05	Lab 7	0,00	1,07	1,41	0,65	0,85	0,00	0,00	1,63	0,85		
Solo 05	Lab 8	0,59	0,93	1,41	0,65	0,49	0,00	1,49	0,00	0,85		

Continuação...

Tabela 1B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise básica de solo. Valores hachurados indicam resultados acima do k crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Laboratório	P	MO	pH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	0,05	0,01
Solo 06	Lab 1	2,04	0,40	0,00	0,30	0,00	1,15	0,42	0,50	1,07		
Solo 06	Lab 2	0,00	0,40	0,00	0,80	0,00	0,00	1,71	1,00	0,53		
Solo 06	Lab 3	1,02	0,80	0,00	0,30	0,65	1,15	1,46	0,50	1,41		
Solo 06	Lab 4	0,00	0,00	0,00	1,98	1,95	1,15	0,21	0,00	0,53	1,67	1,97
Solo 06	Lab 5	1,02	1,83	2,00	0,90	0,65	1,15	0,83	2,50	1,07		
Solo 06	Lab 6	0,68	0,80	0,00	1,09	1,72	1,15	1,27	0,00	0,93		
Solo 06	Lab 7	0,68	1,06	2,00	0,30	0,00	0,00	0,63	0,00	1,41		
Solo 06	Lab 8	0,90	1,39	0,00	1,09	0,65	1,15	0,21	0,50	0,53		
Solo 07	Lab 1	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,82	0,31		
Solo 07	Lab 2	0,96	0,00	1,26	0,47	0,00	0,00	1,53	0,82	0,31		
Solo 07	Lab 3	0,96	1,89	1,26	1,25	0,50	0,00	1,51	2,45	1,12		
Solo 07	Lab 4	0,55	1,05	1,26	0,94	2,00	2,00	0,50	0,00	0,62	1,67	1,97
Solo 07	Lab 5	1,47	0,91	1,26	0,00	1,32	0,00	1,00	0,00	0,54		
Solo 07	Lab 6	1,11	0,53	0,00	2,16	1,00	2,00	1,15	0,00	2,34		
Solo 07	Lab 7	1,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	0,62		
Solo 07	Lab 8	1,11	1,39	1,26	0,82	1,00	0,00	0,75	0,00	0,00		
Solo 08	Lab 1	0,67	0,30	0,00	0,53	0,32	0,60	0,00	1,07	0,49		
Solo 08	Lab 2	0,67	0,30	0,00	0,53	0,32	0,60	0,00	0,00	0,00		
Solo 08	Lab 3	1,15	0,30	2,00	1,93	0,85	0,60	2,47	1,85	1,48		
Solo 08	Lab 4	0,00	0,00	1,15	0,53	0,85	1,81	0,00	1,07	0,49	1,67	1,97
Solo 08	Lab 5	1,15	1,90	0,00	1,41	2,32	1,60	0,71	1,07	0,49		
Solo 08	Lab 6	0,00	0,53	1,15	1,07	0,64	0,60	0,94	0,00	2,15		
Solo 08	Lab 7	0,67	1,52	0,00	0,00	0,32	0,60	0,00	1,07	0,49		
Solo 08	Lab 8	2,00	1,22	1,15	0,53	0,64	0,60	0,71	0,00	0,49		
Solo 09	Lab 1	0,00	0,71	0,00	1,15	0,00	1,41	0,75	1,15	1,09		
Solo 09	Lab 2	0,00	0,71	0,00	0,00	0,69	0,00	0,00	1,15	0,00		
Solo 09	Lab 3	0,60	1,87	1,55	0,00	1,19	1,41	0,75	1,15	1,44		
Solo 09	Lab 4	1,21	0,00	0,89	1,15	0,69	1,41	0,00	1,15	1,63	1,67	1,97
Solo 09	Lab 5	2,09	1,41	1,79	1,15	0,69	1,41	1,12	1,15	0,54		
Solo 09	Lab 6	1,21	0,71	0,00	1,15	1,19	0,00	0,99	0,00	0,54		
Solo 09	Lab 7	0,60	0,71	0,89	1,15	0,69	0,00	1,30	1,15	0,54		
Solo 09	Lab 8	0,00	0,71	0,89	1,15	1,81	0,00	1,72	0,00	1,09		
Solo 10	Lab 1	0,94	0,78	0,00	0,58	0,59	1,00	0,00	0,89	0,82		
Solo 10	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82		
Solo 10	Lab 3	1,89	1,18	1,63	2,52	1,02	1,00	1,77	0,00	1,63		
Solo 10	Lab 4	0,94	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	1,79	0,00	1,67	1,97
Solo 10	Lab 5	0,00	2,18	0,94	0,58	1,18	2,00	0,28	1,79	0,82		
Solo 10	Lab 6	0,94	0,68	1,63	0,58	2,13	0,00	1,77	0,89	1,41		
Solo 10	Lab 7	0,94	0,39	0,94	0,58	0,59	1,00	0,00	0,00	0,82		
Solo 10	Lab 8	0,94	0,78	0,94	0,58	0,59	0,00	1,30	0,00	0,82		

Continuação...

Tabela 1B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise básica de solo. Valores hachurados indicam resultados acima do k crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Laboratório	P	MO	PH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	0,05	0,01
Solo 11	Lab 1	1,15	0,42	0,00	0,62	0,53	0,00	0,48	1,63	0,85		
Solo 11	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 11	Lab 3	1,15	1,91	2,00	0,62	0,91	1,63	2,30	0,00	1,71		
Solo 11	Lab 4	0,00	0,00	0,00	1,07	1,58	0,00	0,00	0,00	0,85	1,67	1,97
Solo 11	Lab 5	1,15	1,82	0,00	1,23	0,91	0,00	1,20	1,63	0,00		
Solo 11	Lab 6	0,00	0,72	0,00	1,63	1,82	0,00	0,24	0,00	0,85		
Solo 11	Lab 7	0,00	0,42	2,00	0,62	0,53	1,63	0,48	1,63	0,85		
Solo 11	Lab 8	2,00	0,42	0,00	1,23	0,00	1,63	0,87	0,00	1,48		
Solo 12	Lab 1	0,62	0,69	0,00	1,93	0,72	0,00	1,17	0,94	0,21		
Solo 12	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 12	Lab 3	1,63	0,50	1,41	0,73	1,25	0,00	1,82	1,89	1,44		
Solo 12	Lab 4	0,62	0,95	0,00	0,00	0,42	1,63	0,00	0,94	0,41	1,67	1,97
Solo 12	Lab 5	0,62	2,14	1,41	1,46	1,10	1,63	1,64	0,94	2,03		
Solo 12	Lab 6	1,63	0,33	0,00	0,73	1,67	0,00	0,39	0,00	0,62		
Solo 12	Lab 7	0,00	0,33	1,41	0,73	1,10	1,63	0,44	0,94	0,21		
Solo 12	Lab 8	1,23	1,25	1,41	0,00	0,72	0,00	0,53	0,94	1,09		
Solo 13	Lab 1	0,53	0,49	0,00	0,28	0,80	0,22	0,46		0,52		
Solo 13	Lab 2	0,00	0,00	0,94	0,00	0,40	0,22	0,00		2,07		
Solo 13	Lab 3	1,07	2,56	2,49	2,43	1,35	1,03	0,46		0,89		
Solo 13	Lab 4	1,60	0,00	0,00	0,00	0,27	0,22	0,92		1,03	1,67	1,97
Solo 13	Lab 5	1,41	0,98	0,94	0,57	0,40	1,03	1,21		1,03		
Solo 13	Lab 6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,81	1,03	0,00		0,52		
Solo 13	Lab 7	0,00	0,00	0,00	0,00	2,12	2,02	2,29		0,00		
Solo 13	Lab 8	1,41	0,49	0,00	1,30	0,13	0,78	0,00		0,52		
Solo 14	Lab 1	1,66	0,44	0,00	0,17	0,13	0,00	0,83	0,00	0,82		
Solo 14	Lab 2	1,27	0,00	0,00	0,09	1,03	0,00	0,00	0,00	0,82		
Solo 14	Lab 3	0,67	1,59	1,85	2,24	1,19	1,87	1,91	2,83	1,41		
Solo 14	Lab 4	0,29	0,88	1,07	0,44	1,29	0,00	1,67	0,00	1,63	1,67	1,97
Solo 14	Lab 5	0,46	2,02	0,00	1,17	1,75	1,22	0,00	0,00	0,82		
Solo 14	Lab 6	1,70	0,00	1,07	0,53	0,13	0,71	0,72	0,00	0,00		
Solo 14	Lab 7	0,02	0,44	1,07	0,00	0,65	1,41	0,42	0,00	0,82		
Solo 14	Lab 8	0,03	0,44	1,07	1,06	0,59	0,71	0,42	0,00	0,82		
Solo 15	Lab 1	0,00	1,07	1,26	0,85	0,71	0,78	0,86	0,00	0,60		
Solo 15	Lab 2	0,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	1,15	1,81		
Solo 15	Lab 3	0,89	1,07	1,26	1,48	0,71	0,78	0,86	2,00	1,21		
Solo 15	Lab 4	1,55	1,07	0,00	0,85	0,00	0,00	1,73	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 15	Lab 5	0,89	1,85	1,26	0,85	2,12	2,08	1,56	1,15	1,21		
Solo 15	Lab 6	0,00	0,00	1,26	1,71	1,41	1,36	0,00	0,00	1,04		
Solo 15	Lab 7	1,55	0,00	1,26	0,00	0,71	0,00	0,86	0,00	0,00		
Solo 15	Lab 8	0,89	1,07	0,00	0,85	0,00	0,78	0,43	1,15	0,60		

Continuação...

Tabela 1B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise básica de solo. Valores hachurados indicam resultados acima do k crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Laboratório	P	MO	PH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	0,05	0,01
Solo 16	Lab 1	0,26	0,45	0,00	0,40	0,30	0,94	0,70	1,41	0,45		
Solo 16	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 16	Lab 3	0,26	1,36	2,00	1,21	0,81	1,63	1,86	1,41	2,52		
Solo 16	Lab 4	0,00	0,00	0,00	1,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 16	Lab 5	0,15	1,97	0,00	0,40	2,50	1,63	0,00	0,00	0,45		
Solo 16	Lab 6	2,80	1,36	2,00	1,46	0,30	0,94	0,41	1,41	0,78		
Solo 16	Lab 7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	0,00	1,64	1,41	0,00		
Solo 16	Lab 8	0,15	0,45	0,00	1,21	0,30	0,94	1,08	0,00	0,78		
Solo 17	Lab 1	0,85	0,38	1,00	0,94	0,00	0,38	1,01	0,00	0,17		
Solo 17	Lab 2	0,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,07	0,00		
Solo 17	Lab 3	1,48	0,66	1,00	0,94	0,49	0,76	0,87	0,00	0,78		
Solo 17	Lab 4	0,00	0,38	2,00	0,94	1,30	2,27	0,25	1,07	1,53	1,67	1,97
Solo 17	Lab 5	0,85	2,32	1,00	0,94	1,85	1,36	1,97	1,85	1,96		
Solo 17	Lab 6	0,00	0,66	0,00	0,00	0,28	0,38	0,00	1,07	0,17		
Solo 17	Lab 7	0,85	0,66	0,00	1,89	1,41	0,00	0,00	0,00	0,29		
Solo 17	Lab 8	1,71	1,01	1,00	0,94	0,75	0,38	1,51	1,07	1,03		
Solo 18	Lab 1	0,61	0,53	0,00	0,31	0,00	0,51	0,60	0,00	0,00		
Solo 18	Lab 2	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 18	Lab 3	0,84	1,58	0,00	1,64	1,48	0,88	1,30	2,83	1,56		
Solo 18	Lab 4	1,17	0,00	1,63	1,55	1,48	1,52	2,09	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 18	Lab 5	0,61	1,89	1,63	0,93	1,48	1,34	1,03	0,00	2,13		
Solo 18	Lab 6	0,50	1,05	0,00	0,62	1,12	1,02	0,30	0,00	0,00		
Solo 18	Lab 7	2,10	0,00	0,00	0,00	0,42	1,02	0,60	0,00	0,00		
Solo 18	Lab 8	0,73	0,53	1,63	1,24	0,21	0,88	0,30	0,00	1,02		
Solo 19	Lab 1	0,60	0,25	0,00	0,25	0,29	0,73	0,89	2,00	0,43		
Solo 19	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43		
Solo 19	Lab 3	1,04	0,42	0,00	0,66	0,87	1,46	0,45	2,00	2,37		
Solo 19	Lab 4	1,21	2,10	0,00	1,09	0,00	0,00	0,45	0,00	1,28	1,67	1,97
Solo 19	Lab 5	0,60	1,49	2,83	1,53	1,61	0,73	2,32	0,00	0,00		
Solo 19	Lab 6	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00	0,43		
Solo 19	Lab 7	0,60	0,00	0,00	0,00	1,15	1,46	0,00	0,00	0,00		
Solo 19	Lab 8	2,09	0,85	0,00	1,99	1,80	1,46	1,18	0,00	0,43		
Solo 20	Lab 1	2,35	0,38	1,41	0,20	1,07	0,67	0,00	0,00	0,53		
Solo 20	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 20	Lab 3	0,59	1,02	1,41	1,03	1,07	1,15	2,26	1,26	2,10		
Solo 20	Lab 4	0,59	0,00	0,00	1,95	1,07	2,00	0,00	0,00	0,53	1,67	1,97
Solo 20	Lab 5	0,78	2,52	1,41	1,37	0,00	0,67	0,00	1,26	0,91		
Solo 20	Lab 6	0,00	0,67	0,00	0,70	0,00	0,67	0,45	1,26	0,00		
Solo 20	Lab 7	0,78	0,00	0,00	0,00	1,07	0,00	0,00	1,26	0,53		
Solo 20	Lab 8	0,78	0,00	1,41	0,85	1,85	1,15	1,63	1,26	1,39		

Tabela 2B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo. Valores hachurados indicam acima do k crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Labor	Micronutrientes					Granulométrica					Sig	
		B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia				
									Total	Grossa	Fina	0,05	0,01
Solo 01	Lab 1	0,12	0,39	0,00	0,10	0,48	1,75	1,55	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 01	Lab 2	0,33	0,23	0,59	0,89	0,00	0,19	0,00	0,35	0,12	0,51		
Solo 01	Lab 3	0,64	0,39	1,02	2,43	0,83	0,95	0,86	0,35	0,21	0,22		
Solo 01	Lab 4	2,17	2,09	0,00	0,41	1,91	1,70	1,37	0,43	0,12	0,30		
Solo 01	Lab 5	1,52	0,68	2,13	0,26	0,48	0,12	0,60	1,40	2,51	2,10		
Solo 01	Lab 6	0,12	0,46	1,18	0,76	0,96	0,65	0,79	0,64	0,37	1,08		
Solo 01	Lab 7	0,65	1,27	0,59	0,37	0,48	0,82	1,42	2,28	1,14	1,30		
Solo 01	Lab 8	0,12	0,99	0,59	0,57	1,43	0,00	0,00	0,00	0,42	0,58		
Solo 02	Lab 1	0,80	0,75	0,30	0,39	0,40	0,52	0,65	1,29	0,15	1,47	1,67	1,97
Solo 02	Lab 2	1,09	0,37	0,61	0,53	0,00	0,15	0,18	0,66	0,38	0,34		
Solo 02	Lab 3	1,97	1,12	1,39	1,33	1,44	1,65	1,70	1,58	0,92	0,80		
Solo 02	Lab 4	0,15	1,87	1,52	1,22	1,60	2,09	2,10	0,65	1,82	1,07		
Solo 02	Lab 5	0,15	0,37	0,80	1,16	1,44	0,06	0,15	0,24	1,81	1,47		
Solo 02	Lab 6	0,15	0,65	0,00	1,16	0,40	0,13	0,12	0,54	0,38	0,41		
Solo 02	Lab 7	0,66	0,99	1,09	0,99	0,69	0,79	0,43	1,62	0,49	1,27		
Solo 02	Lab 8	1,34	0,99	1,21	0,81	0,69	0,06	0,03	0,07	0,00	0,07		
Solo 03	Lab 1	0,17	0,13	0,33	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 03	Lab 2	1,55	0,46	0,44	0,36	1,19	1,09	0,97	0,48	0,44	0,00		
Solo 03	Lab 3	1,11	0,83	1,03	0,81	1,37	0,72	0,40	0,96	1,13	0,86		
Solo 03	Lab 4	0,17	0,35	1,82	2,08	1,37	0,05	0,05	0,14	0,14	0,71		
Solo 03	Lab 5	0,89	1,54	1,32	0,32	1,19	0,53	1,08	1,66	1,24	0,95		
Solo 03	Lab 6	1,50	0,71	0,17	0,90	0,69	0,40	0,41	0,08	0,19	0,47		
Solo 03	Lab 7	1,11	2,00	1,25	1,13	0,69	2,42	2,36	2,00	2,21	2,26		
Solo 03	Lab 8	0,17	0,27	0,00	0,26	0,69	0,09	0,13	0,29	0,19	0,71		
Solo 04	Lab 1	0,49	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 04	Lab 2	1,61	0,82	0,00	0,25	1,07	1,26	1,65	1,40	0,40	1,00		
Solo 04	Lab 3	1,92	1,60	1,71	1,91	1,07	0,83	0,48	1,76	0,76	1,00		
Solo 04	Lab 4	0,65	0,62	0,00	0,08	0,00	0,09	0,08	0,15	0,15	0,24		
Solo 04	Lab 5	0,74	1,41	0,00	1,63	1,63	0,04	0,16	0,63	1,34	1,74		
Solo 04	Lab 6	0,25	1,07	1,48	0,30	1,07	1,59	1,35	1,54	2,12	1,28		
Solo 04	Lab 7	0,43	0,62	1,71	0,42	0,62	1,79	1,78	0,38	0,94	1,11		
Solo 04	Lab 8	0,49	0,93	0,00	1,16	1,23	0,00	0,05	0,15	0,26	0,14		
Solo 05	Lab 1	0,84	0,00	0,29	0,25	0,53	1,63	1,46	0,00	0,91	0,86	1,67	1,97
Solo 05	Lab 2	0,75	0,51	1,06	1,34	0,00	1,18	0,44	1,55	1,11	1,44		
Solo 05	Lab 3	1,86	2,21	1,55	1,86	1,39	0,37	0,50	0,30	1,75	1,60		
Solo 05	Lab 4	0,21	0,00	0,59	0,05	0,00	0,46	0,56	1,63	0,14	0,50		
Solo 05	Lab 5	1,31	0,51	1,28	1,06	0,53	0,74	0,23	0,83	0,55	0,72		
Solo 05	Lab 6	0,72	0,51	0,59	0,96	0,91	0,50	0,63	0,41	1,37	1,28		
Solo 05	Lab 7	0,84	0,00	0,51	0,46	1,89	1,68	2,16	1,41	0,81	0,43		
Solo 05	Lab 8	0,55	1,52	1,34	0,66	1,05	0,00	0,06	0,11	0,03	0,03		

Continuação...

Tabela 2B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo. Valores hachurados indicam acima do k crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Labor	Micronutrientes					Granulométrica					Sig	
		B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia				
									Total	Grossa	Fina		
Solo 06	Lab 1	0,16	0,00	0,30	0,22	0,35	1,85	2,11	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 06	Lab 2	0,41	0,58	1,12	0,67	0,71	0,31	0,10	0,59	0,87	0,50		
Solo 06	Lab 3	1,38	2,00	1,87	1,24	2,21	0,37	0,77	1,19	1,24	0,63		
Solo 06	Lab 4	2,11	1,00	0,26	0,11	0,35	0,59	0,33	0,58	0,48	0,33		
Solo 06	Lab 5	0,68	0,00	0,26	1,29	1,27	0,83	0,10	1,69	0,67	2,08		
Solo 06	Lab 6	0,71	1,15	0,45	1,59	0,71	1,80	1,58	1,47	2,24	1,49		
Solo 06	Lab 7	0,41	0,58	1,04	0,29	0,35	0,29	0,58	0,93	0,00	0,83		
Solo 06	Lab 8	0,56	1,00	1,32	1,29	0,35	0,05	0,15	0,16	0,07	0,09		
Solo 07	Lab 1	0,42	1,63	0,20	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 07	Lab 2	0,00	0,00	0,10	0,97	0,21	1,43	1,03	1,69	1,47	1,12		
Solo 07	Lab 3	2,44	1,63	0,53	2,43	0,37	0,81	0,32	1,15	0,56	0,44		
Solo 07	Lab 4	0,42	0,00	0,20	0,06	0,21	0,49	1,14	0,94	0,39	0,34		
Solo 07	Lab 5	0,64	0,00	0,66	0,54	0,74	0,89	1,35	0,64	0,76	0,72		
Solo 07	Lab 6	0,64	0,00	0,46	0,39	2,26	1,05	1,60	0,72	1,55	1,98		
Solo 07	Lab 7	0,56	1,63	2,61	0,59	1,13	1,78	1,08	1,41	1,31	1,04		
Solo 07	Lab 8	0,73	0,00	0,44	0,51	0,93	0,09	0,09	0,18	0,82	0,95		
Solo 08	Lab 1	0,27	0,32	0,62	0,74	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 08	Lab 2	1,42	0,85	0,00	1,43	0,00	2,39	1,91	0,33	1,06	1,78		
Solo 08	Lab 3	1,94	1,67	0,62	1,44	0,15	0,98	1,19	0,66	1,53	1,95		
Solo 08	Lab 4	0,27	0,64	0,00	0,36	0,09	0,64	0,65	0,43	0,19	0,59		
Solo 08	Lab 5	0,00	1,48	0,62	0,00	2,81	0,16	1,35	1,71	1,06	0,29		
Solo 08	Lab 6	1,23	0,85	0,62	0,87	0,00	0,21	0,38	0,53	0,07	0,49		
Solo 08	Lab 7	0,27	0,97	2,47	1,05	0,26	0,86	0,74	1,98	1,83	0,51		
Solo 08	Lab 8	0,71	0,32	0,62	1,16	0,00	0,32	0,00	0,38	0,14	0,34		
Solo 09	Lab 1	0,77	0,85	0,96	0,60	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 09	Lab 2	0,58	0,85	0,00	0,68	0,00	1,03	0,91	0,11	1,38	1,78		
Solo 09	Lab 3	1,77	0,00	0,36	1,86	1,21	0,79	0,49	1,84	1,75	1,39		
Solo 09	Lab 4	0,00	0,00	1,09	1,37	0,64	0,91	0,54	0,72	0,09	0,29		
Solo 09	Lab 5	1,17	2,26	1,81	1,28	1,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 09	Lab 6	0,29	0,85	1,25	0,24	1,99	0,19	0,55	1,24	1,06	0,82		
Solo 09	Lab 7	1,46	0,85	0,63	0,34	0,70	2,33	2,52	1,59	1,38	1,46		
Solo 09	Lab 8	0,58	0,00	0,72	0,25	0,58	0,05	0,05	0,11	0,09	0,06		
Solo 10	Lab 1	0,65	0,75	0,13	0,80	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 10	Lab 2	0,00	0,16	0,59	0,00	0,00	0,66	0,48	0,00	0,32	0,33		
Solo 10	Lab 3	2,04	1,85	1,35	1,87	1,15	1,11	0,63	1,10	2,36	1,43		
Solo 10	Lab 4	0,00	0,00	0,47	0,11	0,00	0,56	0,24	0,67	0,60	0,40		
Solo 10	Lab 5	0,57	1,85	2,08	1,35	1,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 10	Lab 6	0,33	0,43	0,70	0,38	1,57	0,82	2,50	2,44	0,86	2,29		
Solo 10	Lab 7	1,50	0,43	0,88	0,92	1,15	2,31	1,04	0,64	1,09	0,62		
Solo 10	Lab 8	0,86	0,43	0,08	1,01	0,44	0,06	0,05	0,05	0,24	0,22		

Continuação...

Tabela 2B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo. Valores hachurados indicam acima do k crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Labor	Micronutrientes					Granulométrica					Sig	
		B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia				
									Total	Grossa	Fina		
Solo 11	Lab 1	0,67	0,57	0,58	1,18	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 11	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,73	1,42	0,45	1,44	1,43		
Solo 11	Lab 3	2,27	0,57	1,70	1,06	2,00	0,57	1,06	1,52	1,14	0,31		
Solo 11	Lab 4	0,19	0,00	1,53	0,00	0,76	0,34	0,42	0,89	0,52	0,33		
Solo 11	Lab 5	0,86	0,57	1,00	0,56	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 11	Lab 6	0,00	0,00	0,44	0,93	0,76	0,89	1,00	1,51	0,81	0,38		
Solo 11	Lab 7	0,99	0,57	1,09	0,93	0,00	1,94	1,92	1,56	1,75	2,25		
Solo 11	Lab 8	0,81	2,59	0,22	1,85	1,31	0,09	0,00	0,11	0,79	0,72		
Solo 12	Lab 1	1,83	0,61	0,63	0,82	1,22	0,86	0,35	2,04	1,98	0,00	1,67	1,97
Solo 12	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45	0,64	0,54	0,73	0,95		
Solo 12	Lab 3	0,55	0,46	0,37	0,35	0,71	0,20	0,59	0,92	0,86	1,43		
Solo 12	Lab 4	1,44	0,46	0,37	0,12	0,00	1,40	1,60	1,00	0,63	1,15		
Solo 12	Lab 5	0,62	2,12	1,67	1,11	0,71	1,73	1,40	0,00	0,00	0,00		
Solo 12	Lab 6	0,55	0,70	0,63	0,68	2,12	1,09	1,43	1,16	1,39	1,88		
Solo 12	Lab 7	0,62	0,84	0,63	2,12	0,71	0,94	0,74	0,59	0,69	0,38		
Solo 12	Lab 8	1,09	1,23	1,93	1,00	0,71	0,09	0,00	0,14	0,11	0,22		
Solo 13	Lab 1	0,61	0,41	0,38	0,22	0,36	1,13	1,26	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 13	Lab 2	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	0,29	0,65	0,36	0,17		
Solo 13	Lab 3	2,21	1,49	1,31	0,91	2,03	2,30	1,72	1,14	0,56	0,51		
Solo 13	Lab 4	0,00	0,00	1,51	1,08	0,00	0,20	0,11	0,38	0,16	0,05		
Solo 13	Lab 5	1,21	1,49	0,65	2,42	0,48	0,56	0,33	0,36	2,37	2,54		
Solo 13	Lab 6	0,23	0,41	0,38	0,17	0,00	0,70	0,53	1,46	1,18	1,12		
Solo 13	Lab 7	0,69	0,00	1,51	0,00	1,80	0,17	1,72	1,96	0,70	0,08		
Solo 13	Lab 8	0,80	1,80	1,00	0,29	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 14	Lab 1	0,71	0,44	0,20	0,16	0,12	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	1,67	1,97
Solo 14	Lab 2	0,00	0,44	0,00	0,19	0,50	0,61	0,60	1,07	0,53	0,32		
Solo 14	Lab 3	1,56	1,17	1,60	1,37	2,11	1,79	1,79	0,27	0,40	0,65		
Solo 14	Lab 4	1,71	1,33	1,37	0,27	0,00	0,30	0,20	0,37	0,32	0,22		
Solo 14	Lab 5	1,32	1,77	1,37	1,50	1,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 14	Lab 6	0,41	0,00	0,00	0,69	0,43	0,90	0,77	1,85	1,88	1,57		
Solo 14	Lab 7	0,00	0,00	0,00	1,25	0,00	1,87	1,95	1,80	1,98	2,23		
Solo 14	Lab 8	0,47	1,17	1,28	1,31	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 15	Lab 1	1,72	1,15	0,40	1,12	0,00	1,58	0,00	1,74	2,00	1,90	1,67	1,97
Solo 15	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,15	0,13	0,31	0,34		
Solo 15	Lab 3	1,72	2,00	1,84	1,32	1,85	0,34	0,39	0,27	0,72	0,83		
Solo 15	Lab 4	0,53	1,15	1,51	0,00	1,07	0,59	0,97	0,35	0,19	0,14		
Solo 15	Lab 5	0,91	0,00	0,84	1,54	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 15	Lab 6	0,91	0,00	0,26	1,14	1,07	0,90	1,50	1,97	0,88	0,77		
Solo 15	Lab 7	0,26	0,00	0,00	0,76	0,00	2,05	2,15	0,94	1,61	1,72		
Solo 15	Lab 8	0,26	1,15	1,18	0,86	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		

Continuação...

Tabela 2B. Estatística k de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo. Valores hachurados indicam acima do k crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Labor	Micronutrientes					Granulométrica					Sig	
		B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia				
									Total	Grossa	Fina		
Solo 16	Lab 1	1,48	0,29	0,53	0,20	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 16	Lab 2	0,00	0,29	0,00	0,00	0,39	0,54	0,35	0,27	0,11	0,30		
Solo 16	Lab 3	0,46	1,77	2,18	0,69	2,08	2,34	2,49	0,42	0,06	0,87		
Solo 16	Lab 4	1,06	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45	1,20	2,76	2,81	2,40		
Solo 16	Lab 5	2,08	1,62	1,16	2,35	1,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 16	Lab 6	0,27	0,00	0,53	1,09	0,39	0,11	0,20	0,12	0,25	0,79		
Solo 16	Lab 7	0,00	1,16	0,00	0,00	1,18	0,36	0,42	0,33	0,19	0,87		
Solo 16	Lab 8	0,27	0,87	1,16	0,88	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 17	Lab 1	0,70	0,20	0,19	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 17	Lab 2	0,93	0,00	0,00	0,53	0,00	2,09	2,06	1,23	0,89	0,37		
Solo 17	Lab 3	0,40	0,70	0,97	1,35	0,71	0,41	0,21	0,49	1,00	1,57		
Solo 17	Lab 4	1,63	0,10	0,00	0,07	0,71	0,15	0,27	1,12	1,55	0,64		
Solo 17	Lab 5	1,85	2,43	2,03	0,40	1,41	0,57	0,00	1,36	0,89	2,08		
Solo 17	Lab 6	0,62	0,52	0,19	0,29	0,00	0,77	0,34	0,98	1,25	0,49		
Solo 17	Lab 7	0,00	0,00	0,00	0,00	2,12	1,59	1,88	1,48	1,21	0,66		
Solo 17	Lab 8	0,23	1,14	1,69	2,37	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 18	Lab 1	0,78	0,61	0,32	0,30	0,00	1,48	1,07	1,01	0,53	0,89	1,67	1,97
Solo 18	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,15	0,17	1,06	0,17		
Solo 18	Lab 3	1,49	2,25	0,64	1,88	1,07	0,24	0,09	0,33	0,53	0,26		
Solo 18	Lab 4	1,62	0,81	0,00	0,16	0,00	0,09	0,06	0,22	0,70	0,17		
Solo 18	Lab 5	1,55	1,32	0,85	0,30	1,07	1,14	0,00	2,33	0,00	2,36		
Solo 18	Lab 6	0,22	0,20	0,00	0,24	0,00	0,89	1,10	0,55	1,15	0,84		
Solo 18	Lab 7	0,22	0,00	2,58	1,83	2,14	1,91	2,37	1,04	2,12	0,89		
Solo 18	Lab 8	0,22	0,35	0,32	0,93	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 19	Lab 1	0,30	0,34	0,00	0,88	0,71	2,14	1,86	0,00	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 19	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,22	0,29	0,56	0,77		
Solo 19	Lab 3	0,34	1,56	0,00	1,57	1,65	0,26	0,17	0,22	0,41	0,51		
Solo 19	Lab 4	0,11	0,00	1,95	0,05	0,41	0,34	0,42	0,47	0,34	0,92		
Solo 19	Lab 5	1,73	1,77	1,12	0,45	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 19	Lab 6	0,00	0,68	0,00	0,63	1,24	0,97	0,61	0,42	0,68	0,65		
Solo 19	Lab 7	0,00	0,00	1,30	1,50	0,83	1,45	1,98	2,73	2,64	2,42		
Solo 19	Lab 8	2,19	1,36	1,12	1,38	1,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 20	Lab 1	0,45	0,69	0,30	0,18	1,98	1,07	0,00	0,44	0,00	0,00	1,67	1,97
Solo 20	Lab 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,19	0,88	0,37	0,07		
Solo 20	Lab 3	0,65	0,00	0,45	1,61	1,56	0,77	1,08	0,78	0,29	0,32		
Solo 20	Lab 4	2,39	0,00	0,15	0,31	0,43	1,09	1,41	0,67	0,35	0,19		
Solo 20	Lab 5	1,17	1,81	2,31	2,06	1,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Solo 20	Lab 6	0,15	0,69	0,45	0,62	0,00	2,20	2,08	2,16	0,53	0,80		
Solo 20	Lab 7	0,00	1,37	1,30	0,00	0,00	0,11	0,67	1,15	2,71	2,69		
Solo 20	Lab 8	0,54	1,37	0,69	0,81	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		

Tabela 3B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise básica de solo. Valores hachurados indicam resultados subestimados (valores negativos) ou superestimados (valores positivos) acima do h crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Laboratório	P	MO	PH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	0,05	0,01
Solo 01	Lab 1	-0,81	0,00	-0,83	-1,30	0,10	0,94	0,70	-0,83	0,44		
Solo 01	Lab 2	1,44	1,38	-0,83	-0,35	-1,47	0,42	0,22	1,38	2,22		
Solo 01	Lab 3	-1,70	-1,54	0,65	1,34	1,93	0,42	-0,84	0,65	-0,62		
Solo 01	Lab 4	-0,36	0,92	-0,09	0,78	0,62	-1,65	-1,33	1,38	-0,27	1,75	2,06
Solo 01	Lab 5	0,39	0,46	-0,09	0,21	-0,69	1,46	1,28	-0,83	0,09		
Solo 01	Lab 6	-0,21	0,46	-0,09	-1,30	-0,16	-0,62	-0,27	-0,09	-0,62		
Solo 01	Lab 7	0,99	-0,77	-0,83	-0,35	-0,43	-0,62	1,18	-0,83	-0,98		
Solo 01	Lab 8	0,24	-0,92	2,12	0,97	0,10	-0,36	-0,94	-0,83	-0,27		
Solo 02	Lab 1	-2,06	1,00	-0,38	-1,36	1,06	1,04	-0,06	-1,37	1,03		
Solo 02	Lab 2	0,12	0,55	-0,38	0,14	-1,24	0,79	0,61	0,20	-0,30		
Solo 02	Lab 3	0,12	-0,76	1,15	-0,61	0,49	-0,22	-1,97	-1,37	-0,69		
Solo 02	Lab 4	0,52	-0,76	-0,38	0,89	-1,67	-1,22	-0,49	1,24	0,23	1,75	2,06
Solo 02	Lab 5	1,31	0,02	1,15	1,64	0,63	0,79	0,71	0,20	1,69		
Solo 02	Lab 6	0,52	1,72	-1,15	-0,98	0,05	0,28	0,75	1,24	-1,22		
Solo 02	Lab 7	0,12	-0,76	-1,15	-0,23	-0,23	-1,73	1,04	-0,33	-0,96		
Solo 02	Lab 8	-0,67	-1,02	1,15	0,52	0,92	0,28	-0,59	0,20	0,23		
Solo 03	Lab 1	-1,30	-0,07	0,48	-0,89	-0,19	0,58	-0,17	-0,51	1,21		
Solo 03	Lab 2	0,04	1,33	-0,07	0,43	-0,56	0,16	1,08	-0,75	0,48		
Solo 03	Lab 3	-0,11	0,47	1,59	-1,16	0,94	-0,68	-1,10	0,21	-1,97		
Solo 03	Lab 4	-0,41	-1,47	-0,07	-0,63	0,94	1,83	-1,34	0,69	-0,01	1,75	2,06
Solo 03	Lab 5	0,04	1,33	-0,62	2,02	-2,06	-1,52	0,68	1,64	0,81		
Solo 03	Lab 6	2,12	-0,17	-1,18	0,43	0,56	0,16	0,84	0,21	-0,34		
Solo 03	Lab 7	0,34	-0,61	-1,18	-0,10	-0,19	0,16	0,92	0,21	-0,66		
Solo 03	Lab 8	-0,71	-0,82	1,04	-0,10	0,56	-0,68	-0,90	-1,70	0,48		
Solo 04	Lab 1	-1,34	0,16	-0,29	0,00	1,32	1,21	-0,36	-0,15	-0,32		
Solo 04	Lab 2	-0,08	-0,22	-0,29	-0,39	-0,74	0,24	0,83	2,25	0,38		
Solo 04	Lab 3	-0,47	-0,83	1,58	-0,78	1,09	-0,72	-0,23	-0,15	2,25		
Solo 04	Lab 4	-0,47	0,54	1,58	0,00	-1,10	1,21	-1,82	-0,15	-1,02	1,75	2,06
Solo 04	Lab 5	0,30	0,39	-0,76	2,34	-1,37	-1,69	1,62	-0,15	-0,56		
Solo 04	Lab 6	2,05	1,92	-0,76	-0,78	0,36	-0,72	0,17	-0,15	-0,56		
Solo 04	Lab 7	0,50	-1,29	-0,76	0,00	-0,10	0,24	-0,36	-1,35	-0,09		
Solo 04	Lab 8	-0,47	-0,68	-0,29	-0,39	0,54	0,24	0,17	-0,15	-0,09		
Solo 05	Lab 1	1,87	-0,24	0,05	-0,07	-0,20	-1,25	-0,05	0,74	-1,05		
Solo 05	Lab 2	-0,62	-0,63	0,05	-0,07	-1,83	-0,42	1,41	1,29	-0,45		
Solo 05	Lab 3	0,62	2,09	1,80	-1,81	-0,20	-0,42	-1,50	-1,42	-1,65		
Solo 05	Lab 4	0,00	0,34	-1,25	-0,65	0,34	0,42	-0,77	0,74	0,75	1,75	2,06
Solo 05	Lab 5	-0,62	-0,24	0,05	0,80	0,34	-0,42	-0,05	-0,88	0,75		
Solo 05	Lab 6	-1,25	-0,83	0,93	0,80	0,88	0,42	-0,41	0,74	0,15		
Solo 05	Lab 7	0,62	0,53	-0,82	-0,36	-0,74	-0,42	-0,05	-0,34	0,15		
Solo 05	Lab 8	-0,62	-1,02	-0,82	1,38	1,42	2,09	1,41	-0,88	1,35		

Continuação...

Tabela 3B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise básica de solo. Valores hachurados indicam resultados subestimados (valores negativos) ou superestimados (valores positivos) acima do h crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Laboratório	P	MO	pH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	0,05	0,01
Solo 06	Lab 1	1,06	-0,80	-0,64	-1,26	-1,37	-0,07	-0,66	-0,70	-1,24		
Solo 06	Lab 2	-0,10	0,68	-0,64	-0,92	0,06	0,51	1,77	0,90	-0,32		
Solo 06	Lab 3	-0,10	-0,55	2,17	-0,92	0,54	-0,07	-1,27	-0,30	-0,32		
Solo 06	Lab 4	1,06	0,43	-0,64	-0,25	0,06	-1,81	-0,96	0,10	0,14	1,75	2,06
Solo 06	Lab 5	-1,25	-1,05	-0,18	1,43	-0,89	-0,65	0,66	-1,91	-0,55		
Solo 06	Lab 6	-1,63	1,66	0,76	0,59	1,96	-0,07	-0,05	1,30	1,99		
Solo 06	Lab 7	0,67	0,68	-0,18	0,25	0,06	0,51	-0,15	0,10	0,84		
Solo 06	Lab 8	0,29	-1,05	-0,64	1,09	-0,42	1,66	0,66	0,50	-0,55		
Solo 07	Lab 1	-0,70	0,16	-0,85	-0,33	-0,14	-0,64	-0,55	0,76	-0,94		
Solo 07	Lab 2	0,29	-0,87	0,20	-0,57	-1,24	-0,64	1,22	0,76	-0,94		
Solo 07	Lab 3	1,27	1,96	1,76	-1,54	0,23	-0,64	0,63	-2,29	-0,34	1,75	2,06
Solo 07	Lab 4	-1,35	0,93	0,20	1,60	1,33	0,21	-1,73	0,00	-1,24		
Solo 07	Lab 5	-1,03	-0,87	-1,37	0,39	-0,51	-0,64	0,33	0,00	0,26		
Solo 07	Lab 6	0,94	-0,61	0,72	1,12	1,33	1,07	1,07	0,00	1,17		
Solo 07	Lab 7	0,94	-0,10	-0,85	-0,33	-1,24	-0,64	-0,26	0,76	0,87		
Solo 07	Lab 8	-0,37	-0,61	0,20	-0,33	0,23	1,93	-0,70	0,00	1,17		
Solo 08	Lab 1	-0,77	-0,09	-0,33	-0,57	0,24	0,02	0,04	-0,06	-1,05		
Solo 08	Lab 2	-1,46	-0,85	-0,33	-1,06	-0,72	0,41	1,12	0,96	-0,68		
Solo 08	Lab 3	-0,09	-0,85	1,65	-1,06	0,43	0,02	-0,67	-0,57	0,41		
Solo 08	Lab 4	1,97	0,16	0,99	-0,33	-1,30	-1,52	1,12	1,98	-0,32	1,75	2,06
Solo 08	Lab 5	-0,09	0,16	-0,33	0,88	-0,72	-1,13	0,76	-1,08	-0,32		
Solo 08	Lab 6	-0,09	0,16	0,33	0,39	0,24	0,02	-0,67	-0,57	2,23		
Solo 08	Lab 7	0,60	2,18	-0,33	-0,09	-0,14	0,41	0,04	-0,06	-0,32		
Solo 08	Lab 8	-0,09	-0,85	-1,65	1,84	1,98	1,76	-1,74	-0,57	0,05		
Solo 09	Lab 1	0,31	-0,64	1,16	-0,90	-0,58	0,25	0,58	-1,08	-0,08		
Solo 09	Lab 2	-0,62	-0,64	-1,37	-1,62	-1,38	-1,08	0,22	2,16	-0,38		
Solo 09	Lab 3	0,00	1,31	1,16	-0,54	0,03	0,25	-1,56	-0,54	-0,08		
Solo 09	Lab 4	0,92	0,34	-0,53	1,26	0,83	-0,42	1,29	-0,54	-1,28	1,75	2,06
Solo 09	Lab 5	-0,62	1,31	-0,53	0,18	-0,78	-1,74	0,76	-0,54	-0,08		
Solo 09	Lab 6	1,85	-1,61	1,16	1,26	1,84	0,91	-0,13	0,00	1,13		
Solo 09	Lab 7	-1,23	-0,15	-0,53	0,18	0,23	0,91	0,22	0,54	-0,98		
Solo 09	Lab 8	-0,62	0,09	-0,53	0,18	-0,18	0,91	-1,38	0,00	1,73		
Solo 10	Lab 1	1,54	-0,76	-0,20	-1,37	-0,74	-0,54	0,46	-1,91	-0,98		
Solo 10	Lab 2	-0,18	1,26	-0,20	-0,15	-1,24	0,54	0,46	0,92	0,44		
Solo 10	Lab 3	0,80	-1,16	-0,20	-0,76	0,25	-0,54	-1,76	-0,78	-0,98		
Solo 10	Lab 4	0,80	1,26	-0,20	1,67	0,25	-0,54	0,46	0,35	-0,27	1,75	2,06
Solo 10	Lab 5	-0,92	0,45	-1,76	0,15	-0,74	-1,62	0,54	-0,21	-0,98		
Solo 10	Lab 6	0,06	-1,16	-0,20	0,15	1,98	0,54	1,35	-0,21	1,86		
Solo 10	Lab 7	-1,42	0,45	1,37	-0,76	0,50	1,62	-0,87	0,92	0,44		
Solo 10	Lab 8	-0,68	-0,35	1,37	1,06	-0,25	0,54	-0,65	0,92	0,44		

Continuação...

Tabela 3B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise básica de solo. Valores hachurados indicam resultados subestimados (valores negativos) ou superestimados (valores positivos) acima do h crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Laboratório	P	MO	PH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	0,05	0,01
Solo 11	Lab 1	0,41	-0,91	0,76	0,20	-0,76	-0,78	2,07	-1,25	1,91		
Solo 11	Lab 2	-1,77	-0,08	0,76	-1,08	-1,22	-0,78	-0,36	2,09	-0,76		
Solo 11	Lab 3	0,96	-0,08	0,00	-1,40	0,17	0,11	-0,58	-0,42	0,00		
Solo 11	Lab 4	1,50	0,55	-1,53	0,84	0,87	-0,78	-1,02	-0,42	0,76	1,75	2,06
Solo 11	Lab 5	-0,68	2,00	-1,53	1,16	-1,22	-0,78	0,74	0,42	-0,76		
Solo 11	Lab 6	-0,14	-1,33	0,76	1,16	1,57	1,89	-0,14	-0,42	-0,38		
Solo 11	Lab 7	-0,14	-0,29	0,00	-0,44	0,41	0,11	-0,80	0,42	-1,15		
Solo 11	Lab 8	-0,14	0,13	0,76	-0,44	0,17	1,00	0,08	-0,42	0,38		
Solo 12	Lab 1	0,91	-0,46	1,25	0,47	0,02	0,00	1,31	-2,30	0,73		
Solo 12	Lab 2	-1,25	-0,57	-1,25	-1,42	-0,42	0,00	0,82	0,56	-0,81		
Solo 12	Lab 3	0,10	-1,14	0,42	-0,79	0,90	0,00	0,08	-0,26	1,35		
Solo 12	Lab 4	0,64	1,37	-1,25	0,79	-1,01	1,08	0,82	0,97	-1,12	1,75	2,06
Solo 12	Lab 5	-0,71	1,59	-0,42	0,47	-1,60	-2,16	-0,54	0,15	-0,19		
Solo 12	Lab 6	1,45	-0,57	1,25	1,42	1,49	0,00	0,20	0,56	-0,81		
Solo 12	Lab 7	-1,25	-0,57	-0,42	0,16	0,17	1,08	-1,40	0,15	-0,50		
Solo 12	Lab 8	0,10	0,34	0,42	-1,11	0,46	0,00	-1,28	0,15	1,35		
Solo 13	Lab 1	-0,60	-0,87	-0,23	-1,46	-2,13	-1,41	-0,41		0,97		
Solo 13	Lab 2	1,81	0,74	1,59	-0,27	1,18	1,00	0,32		1,77		
Solo 13	Lab 3	-0,60	-1,19	-1,36	0,22	-0,34	-0,10	-0,41		-0,90		
Solo 13	Lab 4	-0,75	0,26	-0,23	-0,69	-0,03	-1,51	-0,05		0,43	1,75	2,06
Solo 13	Lab 5	-0,04	1,87	-0,45	-0,55	-0,08	-0,10	-1,14		-0,37		
Solo 13	Lab 6	-1,17	-0,70	0,45	0,78	0,76	0,50	-0,77		-1,17		
Solo 13	Lab 7	0,96	0,26	-0,91	0,15	0,60	0,50	2,14		-0,10		
Solo 13	Lab 8	0,39	-0,38	1,13	1,83	0,03	1,10	0,32		-0,64		
Solo 14	Lab 1	0,52	-1,38	0,06	-0,87	-1,30	0,63	0,20	-0,35	0,76		
Solo 14	Lab 2	1,68	-0,26	1,49	0,01	1,58	1,36	0,82	-0,35	-1,53		
Solo 14	Lab 3	-0,67	-0,58	0,06	1,08	0,32	-0,33	-0,12	2,47	0,00		
Solo 14	Lab 4	0,21	0,54	-0,42	-1,60	-1,44	-0,82	-1,37	-0,35	1,53	1,75	2,06
Solo 14	Lab 5	0,17	0,70	0,06	-0,07	0,32	-1,54	0,82	-0,35	0,76		
Solo 14	Lab 6	-1,72	-0,74	-0,42	0,01	0,18	-0,57	-1,05	-0,35	0,00		
Solo 14	Lab 7	-0,53	1,83	-1,85	-0,14	0,67	1,12	1,44	-0,35	-0,76		
Solo 14	Lab 8	0,36	-0,10	1,01	1,58	-0,32	0,15	-0,74	-0,35	-0,76		
Solo 15	Lab 1	-0,85	1,20	1,15	-0,11	-2,12	0,28	-0,44	-0,25	-0,23		
Solo 15	Lab 2	-1,41	-1,20	0,44	0,48	-0,18	0,85	1,78	1,75	2,04		
Solo 15	Lab 3	0,28	0,48	1,15	-1,30	0,30	-0,28	-0,89	-0,25	-0,23		
Solo 15	Lab 4	0,85	-0,96	-1,69	0,19	1,27	-0,85	1,11	-0,25	0,68	1,75	2,06
Solo 15	Lab 5	1,41	0,96	-0,27	-1,00	-0,18	-1,41	-0,44	-0,75	0,23		
Solo 15	Lab 6	-0,85	-0,48	-0,27	1,96	0,79	0,85	-0,67	-0,25	-0,68		
Solo 15	Lab 7	0,85	0,96	-0,98	-0,41	0,30	-0,85	-0,89	1,25	-0,68		
Solo 15	Lab 8	-0,28	-0,96	0,44	0,19	-0,18	1,41	0,44	-1,25	-1,13		

Continuação...

Tabela 3B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise básica de solo. Valores hachurados indicam resultados subestimados (valores negativos) ou superestimados (valores positivos) acima do h crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Laboratório	P	MO	PH	K	Ca	Mg	H+Al	Al	S	0,05	0,01
Solo 16	Lab 1	-0,33	-0,56	-0,35	-0,71	-0,05	0,30	0,08	-1,38	-0,42		
Solo 16	Lab 2	-0,70	0,65	-0,35	-1,03	-0,90	0,79	0,47	1,57	-0,14		
Solo 16	Lab 3	-0,33	-1,30	-0,35	-0,08	1,84	0,79	0,08	0,83	1,83		
Solo 16	Lab 4	-0,33	0,93	-0,35	1,19	-0,26	0,79	-1,86	-0,65	-0,99	1,75	2,06
Solo 16	Lab 5	-0,46	1,58	-0,35	-1,35	0,16	-2,12	-0,31	-0,65	-0,71		
Solo 16	Lab 6	2,34	0,09	2,47	1,19	0,16	-0,18	-0,31	0,09	-0,99		
Solo 16	Lab 7	0,40	-1,02	-0,35	0,87	-1,53	-0,67	1,76	0,83	0,71		
Solo 16	Lab 8	-0,58	-0,37	-0,35	-0,08	0,58	0,30	0,08	-0,65	0,71		
Solo 17	Lab 1	-0,16	-1,07	-0,70	0,21	-0,28	1,18	-1,67	-0,47	0,60		
Solo 17	Lab 2	-1,45	0,13	0,10	-0,21	-0,75	-0,32	-0,53	2,06	-0,66		
Solo 17	Lab 3	0,70	0,13	-0,70	0,21	0,67	0,73	-0,04	-0,47	-0,66		
Solo 17	Lab 4	0,70	0,47	-1,50	1,88	-0,75	-1,22	0,77	0,79	-1,04	1,75	2,06
Solo 17	Lab 5	0,27	1,84	0,90	0,21	-1,54	-1,52	1,10	-0,47	-1,17		
Solo 17	Lab 6	-0,59	-1,41	0,10	-1,46	0,36	0,73	0,45	0,16	0,60		
Solo 17	Lab 7	1,56	-0,38	0,10	-1,05	1,46	-0,32	0,94	-0,47	0,85		
Solo 17	Lab 8	-1,02	0,30	1,70	0,21	0,83	0,73	-1,02	-1,11	1,49		
Solo 18	Lab 1	1,07	0,29	-0,06	-1,21	-0,38	-0,18	-1,36	1,08	-1,14		
Solo 18	Lab 2	-0,84	-1,77	-0,06	-0,42	-0,38	0,06	-0,95	1,08	-1,14		
Solo 18	Lab 3	0,11	0,06	-0,06	1,17	0,70	0,79	0,45	0,42	0,88		
Solo 18	Lab 4	-0,90	0,74	-0,57	0,69	-0,97	-0,67	1,05	1,08	-1,14	1,75	2,06
Solo 18	Lab 5	-0,60	1,20	0,45	-0,42	-1,46	-1,89	0,25	-0,91	1,39		
Solo 18	Lab 6	0,77	-1,09	-0,06	0,38	1,44	1,28	0,65	-0,91	0,38		
Solo 18	Lab 7	1,48	0,74	-1,59	-1,36	0,03	-0,18	1,05	-0,91	0,38		
Solo 18	Lab 8	-1,08	-0,17	1,98	1,17	1,03	0,79	-1,15	-0,91	0,38		
Solo 19	Lab 1	0,00	-0,22	1,37	-0,17	-0,88	-0,98	-0,52	1,07	-0,38		
Solo 19	Lab 2	-0,75	-0,68	-0,20	-0,29	0,64	1,33	1,21	-0,64	1,59		
Solo 19	Lab 3	-0,75	0,01	-0,20	0,68	0,64	-0,98	1,03	0,21	-1,48		
Solo 19	Lab 4	1,12	0,83	-0,20	1,04	-1,51	1,33	0,00	-0,64	-0,60	1,75	2,06
Solo 19	Lab 5	0,75	1,99	-0,20	-0,41	-1,15	-0,52	-0,86	-0,64	-0,60		
Solo 19	Lab 6	1,50	-1,27	-0,20	-1,37	0,64	-0,52	0,17	-0,64	0,27		
Solo 19	Lab 7	-1,12	-0,33	-1,76	-1,01	1,00	0,87	0,69	1,93	0,05		
Solo 19	Lab 8	-0,75	-0,33	1,37	1,52	0,64	-0,52	-1,72	-0,64	1,15		
Solo 20	Lab 1	1,73	0,02	0,09	0,00	-1,12	-0,34	-1,00	1,14	-0,68		
Solo 20	Lab 2	0,33	1,41	0,77	0,64	0,16	0,74	0,92	1,14	0,68		
Solo 20	Lab 3	-0,55	-0,50	-0,60	0,34	-0,16	-0,88	0,60	-0,88	-1,71		
Solo 20	Lab 4	0,51	0,89	-1,29	-1,26	0,80	-0,88	0,92	1,14	-1,02	1,75	2,06
Solo 20	Lab 5	0,15	0,72	1,46	-0,42	-1,76	-1,42	-1,00	0,13	0,68		
Solo 20	Lab 6	0,33	-1,72	0,77	-0,76	1,12	1,29	1,24	-0,88	0,68		
Solo 20	Lab 7	-1,43	-0,15	-1,29	-0,50	0,80	0,74	-1,00	-0,88	0,34		
Solo 20	Lab 8	-1,08	-0,67	0,09	1,97	0,16	0,74	-0,68	-0,88	1,02		

Tabela 4B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo. Valores hachurados indicam resultados subestimados (valores negativos) ou superestimados (valores positivos) acima do h crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Labor	Micronutrientes					Granulométrica					Sig	
		B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia			0,05	0,01
									Total	Grossa	Fina		
Solo 01	Lab 1	-1,03	-0,51	-0,59	-1,02	-0,80	-0,33	-0,53	0,88	-0,58	1,13	1,75	2,06
Solo 01	Lab 2	-0,81	-0,30	0,35	0,51	-1,05	-0,18	0,11	-0,26	-1,55	1,13		
Solo 01	Lab 3	-0,28	-0,81	-2,00	0,67	-0,31	-0,54	1,64	-1,24	-0,05	-0,93		
Solo 01	Lab 4	1,37	1,62	0,82	0,78	1,42	1,07	-1,81	-1,03	-0,10	-0,35		
Solo 01	Lab 5	-1,26	-0,51	0,35	-0,07	-0,55	-1,20	0,62	1,65	1,26	0,08		
Solo 01	Lab 6	0,32	0,61	1,30	-1,54	0,92	-0,77	0,49	0,72	-0,45	0,89		
Solo 01	Lab 7	0,55	-1,22	-0,12	-0,67	-0,80	1,84	-0,23	-0,21	1,57	-1,59		
Solo 01	Lab 8	1,15	1,12	-0,12	1,34	1,17	0,11	-0,28	-0,52	-0,10	-0,35		
Solo 02	Lab 1	-0,80	-0,33	0,12	0,12	0,07	0,54	-0,88	1,56	0,32	1,05	1,75	2,06
Solo 02	Lab 2	-0,80	-1,04	-0,15	0,00	-1,03	0,19	-0,29	0,48	-1,51	1,50		
Solo 02	Lab 3	1,06	-1,21	-0,84	1,17	-0,48	-1,94	2,03	-1,77	0,21	-1,60		
Solo 02	Lab 4	0,41	1,26	1,08	-0,35	1,71	0,81	-0,65	0,04	-0,07	0,09		
Solo 02	Lab 5	-0,31	0,20	-1,38	0,64	-0,75	-0,20	-0,06	0,73	1,76	-0,67		
Solo 02	Lab 6	-0,31	0,90	1,62	-1,06	0,89	-0,84	0,86	-0,69	-1,01	0,17		
Solo 02	Lab 7	-1,04	-0,86	-0,70	-1,64	-1,03	1,20	-0,93	0,04	-0,29	0,21		
Solo 02	Lab 8	1,78	1,08	0,26	1,12	0,62	0,24	-0,08	-0,40	0,60	-0,75		
Solo 03	Lab 1	-0,32	0,43	-0,38	-0,61	-0,35	-1,02	0,43	1,32	0,02	0,96	1,75	2,06
Solo 03	Lab 2	-1,46	-0,30	-0,29	-0,34	-0,35	-0,49	1,21	-1,63	-1,81	0,36		
Solo 03	Lab 3	-0,32	-0,30	-0,21	1,03	0,12	-1,05	1,27	-0,49	0,42	-0,73		
Solo 03	Lab 4	0,61	0,95	1,17	0,56	0,82	-0,43	0,29	0,31	-1,13	1,26		
Solo 03	Lab 5	-0,63	-0,67	-1,03	0,31	-0,35	0,17	-0,70	1,18	0,37	0,56		
Solo 03	Lab 6	-0,32	1,76	1,90	-0,92	1,99	-0,13	0,02	0,24	0,08	0,11		
Solo 03	Lab 7	0,61	-1,41	-0,70	-1,46	-1,29	1,65	-1,23	-0,90	1,11	-1,68		
Solo 03	Lab 8	1,85	-0,45	-0,46	1,43	-0,58	1,29	-1,29	-0,03	0,94	-0,83		
Solo 04	Lab 1	1,18	0,26	0,24	-0,56	-0,04	-0,34	1,00	-1,32	-0,12	-1,08	1,75	2,06
Solo 04	Lab 2	-1,27	-1,25	-0,71	0,84	-0,04	0,26	0,27	-1,18	-2,20	1,07		
Solo 04	Lab 3	-1,08	-0,87	-1,35	0,54	0,96	-0,32	0,56	-0,45	0,64	-1,03		
Solo 04	Lab 4	0,99	0,63	1,19	-0,56	-1,04	-2,00	1,48	1,53	0,64	0,76		
Solo 04	Lab 5	-0,89	0,26	-0,71	-0,41	-0,71	-0,19	-0,21	0,90	0,10	0,72		
Solo 04	Lab 6	-0,14	1,39	1,19	-1,59	1,96	0,62	-0,92	0,51	-0,30	0,76		
Solo 04	Lab 7	0,24	-1,25	0,87	0,12	-0,71	1,43	-1,38	-0,36	1,09	-1,38		
Solo 04	Lab 8	0,99	0,82	-0,71	1,63	-0,38	0,53	-0,80	0,37	0,15	0,19		
Solo 05	Lab 1	-1,35	0,17	0,77	0,56	1,49	1,67	-1,17	-0,47	-0,57	0,47	1,75	2,06
Solo 05	Lab 2	-0,56	-1,18	-0,99	-1,23	-0,89	1,09	-0,74	-0,34	-0,44	0,37		
Solo 05	Lab 3	0,88	-1,18	-0,99	0,17	0,06	-0,84	0,63	0,19	0,24	-0,20		
Solo 05	Lab 4	-0,40	1,18	-0,46	-0,78	-0,89	-0,62	1,41	-1,45	0,18	-0,38		
Solo 05	Lab 5	-1,19	-0,17	0,59	0,46	-0,42	-0,26	0,12	0,19	-0,33	0,34		
Solo 05	Lab 6	1,19	0,84	1,29	-1,01	-0,89	-0,75	-0,43	1,83	0,03	0,23		
Solo 05	Lab 7	0,88	-0,84	-1,16	0,01	0,06	-0,93	1,21	-0,73	2,16	-2,14		
Solo 05	Lab 8	0,56	1,18	0,94	1,82	1,49	0,64	-1,02	0,78	-1,27	1,31		

Continuação...

Tabela 4B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo. Valores hachurados indicam resultados subestimados (valores negativos) ou superestimados (valores positivos) acima do h crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Labor	Micronutrientes					Granulométrica					Sig	
		B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia				
									Total	Grossa	Fina	0,05	0,01
Solo 06	Lab 1	0,09	-0,60	0,18	0,53	0,79	0,82	-0,69	-0,55	-0,97	0,89	1,75	2,06
Solo 06	Lab 2	-0,37	-0,94	-0,97	-0,32	-1,44	0,65	-0,94	1,28	0,35	-0,07		
Solo 06	Lab 3	-0,60	-0,60	-0,36	0,28	0,42	-1,98	1,80	0,67	0,70	-0,57		
Solo 06	Lab 4	1,92	1,46	-0,60	-0,14	0,79	-0,54	0,54	-0,06	0,78	-0,83		
Solo 06	Lab 5	-1,06	0,43	0,12	0,53	0,05	-0,63	0,77	-0,67	-1,54	1,45		
Solo 06	Lab 6	0,89	1,11	1,93	-1,83	1,16	0,13	0,23	-1,53	-0,51	0,19		
Solo 06	Lab 7	-0,95	-1,29	-1,09	-0,63	-1,44	0,96	-0,83	-0,43	1,46	-1,64		
Solo 06	Lab 8	0,09	0,43	0,78	1,58	-0,32	0,59	-0,88	1,28	-0,27	0,58		
Solo 07	Lab 1	-0,38	0,44	0,16	-0,07	-0,35	0,49	0,16	-0,75	0,03	-0,71	1,75	2,06
Solo 07	Lab 2	0,00	-0,27	0,10	-0,55	0,23	0,46	-0,44	-0,10	-1,06	1,01		
Solo 07	Lab 3	1,05	0,44	0,16	-0,53	0,64	-1,35	0,98	0,63	0,89	-0,36		
Solo 07	Lab 4	-1,63	1,86	0,63	0,30	-1,18	-0,77	1,16	-0,23	-0,39	0,19		
Solo 07	Lab 5	-1,15	-0,27	0,45	0,78	0,39	-0,09	0,47	-0,36	-0,50	0,19		
Solo 07	Lab 6	1,15	-0,27	0,93	-1,04	1,80	-0,88	-1,14	2,19	0,89	1,05		
Solo 07	Lab 7	0,38	-1,69	-2,34	-0,87	-1,26	1,79	-1,66	-0,49	1,46	-1,96		
Solo 07	Lab 8	0,57	-0,27	-0,08	1,97	-0,27	0,35	0,47	-0,88	-1,33	0,58		
Solo 08	Lab 1	0,42	-0,05	-0,20	-0,83	-0,41	-0,17	-0,57	0,93	-0,51	1,12	1,75	2,06
Solo 08	Lab 2	-1,13	-0,67	-0,47	-0,45	-0,49	0,79	-0,83	-0,24	-0,51	0,36		
Solo 08	Lab 3	0,00	0,58	-0,20	-0,65	-0,25	-1,54	1,20	0,93	1,28	-0,68		
Solo 08	Lab 4	0,85	-1,93	1,15	-0,76	-0,33	0,25	-0,68	0,41	0,72	-0,43		
Solo 08	Lab 5	-1,83	0,96	-1,56	0,37	2,46	-1,09	0,50	1,05	0,24	0,44		
Solo 08	Lab 6	0,71	1,21	0,61	-0,34	-0,25	0,05	1,39	-1,70	-0,74	-0,37		
Solo 08	Lab 7	0,00	0,20	1,42	0,53	-0,25	1,65	-1,34	-0,93	1,11	-1,72		
Solo 08	Lab 8	0,99	-0,30	-0,74	2,14	-0,49	0,05	0,32	-0,45	-1,58	1,29		
Solo 09	Lab 1	-0,02	0,54	-0,48	0,63	0,14	0,97	-1,06	-0,48	-0,67	0,58	1,75	2,06
Solo 09	Lab 2	-1,28	-1,08	-0,84	-1,61	-0,29	1,11	-1,65	-0,09	-0,78	0,86		
Solo 09	Lab 3	-0,52	1,08	0,70	0,08	0,82	-0,96	0,51	1,08	1,28	-1,05		
Solo 09	Lab 4	-0,27	-0,54	0,79	1,28	-1,46	0,31	-0,03	-0,48	-0,16	0,00		
Solo 09	Lab 5	-0,90	1,62	0,61	1,21	0,57	0,10	0,83	-1,07	-0,87	0,58		
Solo 09	Lab 6	1,88	0,00	1,34	-0,36	1,55	-1,13	0,33	1,57	-0,42	1,08		
Solo 09	Lab 7	0,74	-1,08	-0,57	-0,77	-0,17	-1,30	1,41	0,64	1,82	-1,81		
Solo 09	Lab 8	0,36	-0,54	-1,57	-0,45	-1,15	0,91	-0,34	-1,16	-0,19	-0,23		
Solo 10	Lab 1	-1,22	1,13	0,31	-0,85	-0,91	0,80	-0,63	-0,22	-0,56	0,60	1,75	2,06
Solo 10	Lab 2	0,17	-0,87	-1,63	-0,50	-0,67	1,13	-1,23	0,18	-0,08	0,19		
Solo 10	Lab 3	0,17	1,00	0,79	0,13	0,30	-1,30	0,35	1,38	1,47	-1,18		
Solo 10	Lab 4	0,55	-0,61	1,07	1,34	-0,67	0,49	0,02	-0,75	-0,54	0,33		
Solo 10	Lab 5	-1,34	0,61	0,89	1,51	0,30	-0,57	-0,01	0,85	-0,66	1,21		
Solo 10	Lab 6	1,06	0,68	0,33	-0,22	2,00	-1,45	2,11	-1,01	0,48	-1,05		
Solo 10	Lab 7	1,31	-0,29	-1,01	-1,37	0,54	0,07	-0,72	0,93	1,27	-1,18		
Solo 10	Lab 8	-0,71	-1,64	-0,75	-0,04	-0,91	0,83	0,11	-1,36	-1,39	1,08		

Continuação...

Tabela 4B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo. Valores hachurados indicam resultados subestimados (valores negativos) ou superestimados (valores positivos) acima do h crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Labor	Micronutrientes					Granulométrica					Sig	
		B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia				
									Total	Grossa	Fina	0,05	0,01
Solo 11	Lab 1	-1,61	1,66	0,70	-0,14	-0,08	1,00	-0,60	-0,11	-0,21	0,15	1,75	2,06
Solo 11	Lab 2	-0,81	-1,08	-0,65	1,51	0,56	0,72	-0,57	0,09	-0,26	0,26		
Solo 11	Lab 3	1,09	-0,24	-0,17	-0,36	-0,72	-1,08	0,37	0,49	0,19	-0,03		
Solo 11	Lab 4	0,30	0,18	1,76	-0,65	-0,08	-0,26	-1,28	2,01	0,48	0,18		
Solo 11	Lab 5	-0,81	1,03	0,22	0,79	-0,72	0,01	0,07	-0,11	-0,10	0,05		
Solo 11	Lab 6	0,14	0,18	0,41	-0,79	1,85	-1,02	0,97	-0,37	-1,12	0,90		
Solo 11	Lab 7	0,46	-1,29	-0,84	-1,37	0,56	-0,91	1,76	-1,53	2,06	-2,32		
Solo 11	Lab 8	1,25	-0,45	-1,42	1,01	-1,37	1,54	-0,72	-0,47	-1,05	0,81		
Solo 12	Lab 1	-1,41	0,62	0,07	0,37	-0,63	-1,45	1,34	0,38	0,31	-0,01	1,75	2,06
Solo 12	Lab 2	-0,79	-1,04	-0,35	0,63	-0,63	1,25	-0,50	-1,13	-1,32	1,31		
Solo 12	Lab 3	-0,73	0,62	-0,49	-0,81	-0,17	-0,09	-0,07	0,21	0,47	-1,02		
Solo 12	Lab 4	0,40	-0,96	-0,21	0,06	0,74	0,67	-1,00	0,30	0,68	-1,48		
Solo 12	Lab 5	-0,41	1,70	0,07	1,73	-0,17	-0,13	-1,25	1,72	1,35	0,22		
Solo 12	Lab 6	1,21	0,46	2,19	-0,32	2,10	-0,19	1,14	-1,13	-1,34	1,39		
Solo 12	Lab 7	0,34	-0,96	0,07	-1,65	-0,17	-1,21	0,89	0,58	0,57	-0,24		
Solo 12	Lab 8	1,40	-0,46	-1,34	-0,01	-1,08	1,15	-0,55	-0,93	-0,72	-0,16		
Solo 13	Lab 1	0,96	-0,08	-0,31	1,77	1,43	0,53	-1,45	1,02	-0,23	0,84	1,75	2,06
Solo 13	Lab 2	0,72	-0,39	0,04	-0,30	-1,06	1,00	-0,93	0,01	-0,90	1,02		
Solo 13	Lab 3	-1,55	0,85	0,04	-1,07	0,70	-1,64	-0,12	1,69	1,19	-0,38		
Solo 13	Lab 4	0,15	0,54	0,92	-0,27	0,30	0,37	-0,67	0,34	-0,14	0,36		
Solo 13	Lab 5	0,20	-0,69	-1,53	-0,20	-0,67	-1,34	1,64	-0,41	0,68	-1,00		
Solo 13	Lab 6	-0,37	-0,69	-0,65	-0,90	-0,04	1,02	0,35	-1,34	-1,21	0,61		
Solo 13	Lab 7	-1,27	-1,31	1,79	-0,30	-1,46	-0,09	0,43	-0,38	1,45	-1,85		
Solo 13	Lab 8	1,15	1,77	-0,31	1,28	0,81	0,15	0,76	-0,93	-0,82	0,40		
Solo 14	Lab 1	-1,04	-0,98	-0,56	0,64	0,58	-0,01	-0,53	0,51	0,20	0,30	1,75	2,06
Solo 14	Lab 2	0,18	-1,24	-1,15	1,28	-1,96	1,34	-0,22	-0,68	-0,42	-0,11		
Solo 14	Lab 3	-0,03	-0,46	-0,32	-0,50	0,46	-1,79	-0,16	1,35	1,92	-1,68		
Solo 14	Lab 4	1,60	1,63	2,16	-1,32	0,30	1,28	-1,18	0,28	0,02	0,30		
Solo 14	Lab 5	-1,45	0,59	0,03	-0,91	0,50	-0,29	-1,12	1,27	0,73	0,30		
Solo 14	Lab 6	0,18	-0,72	0,27	-0,85	0,06	-0,35	1,07	-0,79	-1,17	1,06		
Solo 14	Lab 7	-0,43	0,85	0,27	0,96	-1,03	-0,35	1,61	-1,33	-0,21	-1,26		
Solo 14	Lab 8	0,99	0,33	-0,68	0,70	1,10	0,18	0,52	-0,62	-1,07	1,09		
Solo 15	Lab 1	1,47	-0,16	-1,05	1,16	0,05	-0,05	-0,91	0,22	0,38	-0,33	1,75	2,06
Solo 15	Lab 2	-1,19	-0,79	-0,94	0,33	-1,25	0,53	-0,83	0,22	-0,60	0,60		
Solo 15	Lab 3	-0,72	-0,79	0,12	-1,26	0,05	-1,26	0,07	1,08	-0,34	0,46		
Solo 15	Lab 4	-0,26	0,47	2,10	0,50	0,93	-1,64	-0,08	1,57	0,14	0,07		
Solo 15	Lab 5	-0,84	-0,79	0,23	0,35	0,93	0,46	-0,23	-0,16	-0,23	0,20		
Solo 15	Lab 6	1,24	-0,79	-0,58	-1,74	-1,69	0,84	0,52	-1,03	-0,64	0,48		
Solo 15	Lab 7	-0,38	1,11	-0,23	-0,09	0,05	-0,11	2,16	-1,40	2,24	-2,31		
Solo 15	Lab 8	0,66	1,74	0,35	0,74	0,93	1,23	-0,68	-0,49	-0,93	0,83		

Continuação...

Tabela 4B. Estatística h de Mandel para as determinações da análise do teor de micronutrientes e da análise granulométrica do solo. Valores hachurados indicam resultados subestimados (valores negativos) ou superestimados (valores positivos) acima do h crítico nas significâncias estabelecidas (0,05 e 0,01).

Amostra	Labor	Micronutrientes					Granulométrica					Sig	
		B	Cu	Fe	Mn	Zn	Argila	Silte	Areia				
									Total	Grossa	Fina	0,05	0,01
Solo 16	Lab 1	-1,64	-0,44	-0,07	1,24	-0,28	-0,56	-0,19	0,58	-0,37	1,43	1,75	2,06
Solo 16	Lab 2	-1,17	-0,88	-0,81	0,42	-1,41	1,03	-0,27	-0,56	-0,55	-0,02		
Solo 16	Lab 3	0,23	-0,88	-0,72	0,07	-0,56	0,00	1,27	-0,85	-0,37	-0,72		
Solo 16	Lab 4	0,70	1,64	1,13	-1,19	0,85	-0,68	-1,82	1,71	1,90	-0,24		
Solo 16	Lab 5	-0,35	0,11	-0,16	0,83	0,00	-1,04	-0,40	1,00	0,23	1,21		
Solo 16	Lab 6	0,12	-0,33	0,21	-1,54	0,56	0,43	0,77	-0,85	-1,07	0,33		
Solo 16	Lab 7	0,94	1,42	1,69	-0,53	1,69	-0,92	1,02	-0,05	1,01	-1,65		
Solo 16	Lab 8	1,17	-0,66	-1,27	0,70	-0,85	1,75	-0,40	-0,99	-0,78	-0,33		
Solo 17	Lab 1	-1,88	-0,02	-1,30	1,30	-0,44	0,28	-0,79	0,22	1,90	-0,75	1,75	2,06
Solo 17	Lab 2	1,31	-0,76	-0,93	-1,44	-0,44	0,12	0,54	-0,67	-0,37	-0,60		
Solo 17	Lab 3	-0,35	0,46	0,37	-0,66	-0,17	1,39	-0,68	-1,76	-1,25	-1,42		
Solo 17	Lab 4	0,93	-0,22	0,74	-0,76	-0,99	0,35	-0,48	-0,18	-0,86	0,22		
Solo 17	Lab 5	0,41	-1,37	-1,11	0,35	-0,99	-2,12	2,11	1,75	0,52	1,81		
Solo 17	Lab 6	0,16	0,25	0,00	-0,43	0,38	0,19	-0,25	-0,10	-0,20	-0,01		
Solo 17	Lab 7	-0,73	-0,36	1,30	0,29	2,01	0,31	-0,85	0,22	0,68	-0,10		
Solo 17	Lab 8	0,16	2,02	0,93	1,35	0,65	-0,51	0,40	0,52	-0,42	0,84		
Solo 18	Lab 1	-1,29	0,73	-0,28	1,64	-0,26	-0,03	0,16	-0,11	0,27	-0,71	1,75	2,06
Solo 18	Lab 2	-1,09	1,05	1,18	-0,90	-1,29	1,11	-0,41	-0,90	-0,55	-1,13		
Solo 18	Lab 3	-0,79	1,59	0,25	0,02	1,11	1,35	-0,88	-0,76	-0,46	-0,96		
Solo 18	Lab 4	1,34	-0,68	-0,02	-0,99	-0,26	-0,22	-0,10	0,34	0,28	0,28		
Solo 18	Lab 5	0,63	-1,11	-1,48	0,23	-0,60	-1,86	0,83	1,40	0,74	1,95		
Solo 18	Lab 6	0,03	-0,14	-0,02	-1,26	0,77	0,36	0,12	-0,52	-0,99	0,51		
Solo 18	Lab 7	1,14	-0,89	1,45	0,77	1,46	-0,17	-1,49	1,53	1,87	0,31		
Solo 18	Lab 8	0,03	-0,57	-1,08	0,51	-0,94	-0,53	1,76	-0,96	-1,15	-0,24		
Solo 19	Lab 1	-0,80	0,79	-0,95	1,16	1,19	-1,01	1,85	-1,28	-1,20	-0,12	1,75	2,06
Solo 19	Lab 2	-0,74	1,93	1,01	-0,85	-0,31	0,80	0,10	-1,04	-0,34	-0,70		
Solo 19	Lab 3	0,08	-0,79	-0,30	-0,71	-0,19	1,22	-0,93	-0,17	-1,40	1,17		
Solo 19	Lab 4	-0,85	-0,79	1,01	-0,83	-1,70	1,33	-1,47	0,42	-0,22	0,58		
Solo 19	Lab 5	1,06	-0,79	-0,95	1,07	-0,82	-1,08	-0,17	1,44	0,27	1,17		
Solo 19	Lab 6	-0,25	0,34	-0,30	-1,11	1,19	-0,35	-0,11	0,54	0,39	0,16		
Solo 19	Lab 7	-0,42	-0,79	1,44	0,12	0,69	-0,03	0,71	-0,88	1,00	-1,79		
Solo 19	Lab 8	1,93	0,11	-0,95	1,15	-0,06	-0,87	0,01	0,97	1,49	-0,47		
Solo 20	Lab 1	-1,05	0,21	0,06	0,30	1,85	1,80	-1,42	-0,32	1,04	-0,92	1,75	2,06
Solo 20	Lab 2	-0,49	0,79	0,58	-0,74	0,07	0,48	0,15	-1,15	0,70	-1,03		
Solo 20	Lab 3	-1,14	-0,07	0,27	-1,13	-0,91	0,80	-0,79	-0,05	-0,73	0,58		
Solo 20	Lab 4	1,56	1,65	0,47	-0,74	-0,72	-0,09	-1,08	2,00	-0,25	0,99		
Solo 20	Lab 5	1,28	-1,22	-0,35	1,27	-0,72	-0,97	0,46	0,84	0,41	-0,01		
Solo 20	Lab 6	-0,40	0,50	1,50	-0,78	0,67	-0,06	0,34	-0,55	-0,81	0,45		
Solo 20	Lab 7	0,35	-1,22	-1,89	0,36	0,67	-1,00	1,40	-0,77	1,23	-1,37		
Solo 20	Lab 8	-0,12	-0,64	-0,65	1,47	-0,91	-0,97	0,93	0,01	-1,58	1,30		