

## **PAQLF - PROGRAMA DE ANÁLISE DE QUALIDADE DE LABORATÓRIOS DE FERTILIDADE QUE USAM O MÉTODO EMBRAPA: RESULTADOS DE 2002**

**A.C.C. Bernardi**

*Embrapa Solos – R. Jardim Botânico, 1024, 22460-000 Rio de Janeiro – RJ,*

*alberto@cnps.embrapa.br.*

*Projeto Embrapa 18.2002.723*

O Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) é um programa de âmbito nacional, voluntário e coordenado pela Embrapa Solos, do qual fazem parte os laboratórios de fertilidade de solo de 4 regiões brasileiras (CO, NE, N e SE), que utilizam o chamado método Embrapa. Este conjunto de metodologias inclui as extrações de P e K, com a solução Mehlich-1, de Al, Ca e Mg com o KCl, as determinações do pH em água e do carbono ou da matéria orgânica por método colorimétrico, calibrado com o método Walkey-Black. É um dos cinco Programas de Qualidade de análise de solo existentes atualmente no Brasil.

Inicialmente, na implantação do PAQLF em 1992, o objetivo foi o de proporcionar um meio de avaliação e de correção da qualidade analítica dos laboratórios participantes. Com a adoção do Selo de Qualidade a partir de 1998, o PAQLF, também passou a funcionar como um meio de atestar o desempenho satisfatório dos participantes perante aos seus clientes externos. Este papel do PAQLF tem sido reconhecido tanto pelos laboratórios participantes, quanto pelos principais interessados nas análises de solo, os produtores (Bernardi et al, 2002). E, mais recentemente, as amostras do utilizadas durante o ano anterior passaram a ser oferecidas aos laboratórios interessados, como amostras de referência.

Deste modo, atualmente pode-se considerar o PAQLF como o gerador de uma base tecnológica e gerencial para os laboratórios participantes. Além disso, possibilita o aprimoramento e a competitividade destes no agronegócio, uma vez que funciona com um diferencial para os laboratórios que obtêm o Selo de Qualidade.

O objetivo deste trabalho foi os resultados do Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) no ano de 2002.

A avaliação da qualidade dos laboratórios ocorreu durante o ano de 2002, através da análise trimestral de 3 amostras de solo para fertilidade, num total de 12 amostras no ano. Das amostras, 8 eram diferentes entre si e 2 delas apresentava 3 repetições, sendo identificadas com números de 83 a 94 (Tabela 1). Os resultados analíticos foram enviados à Embrapa Solos, e a partir deste foram emitidos relatórios (4 parciais e 1 final).

A metodologia de avaliação baseou-se na análise obrigatória de: P e K (Mehlich-1); pH (água); Ca, Mg e Al (KCl); H+Al (acetato de Ca ou SMP); e, facultativa, de matéria orgânica (método colorimétrico ou Walkey-Black). Analisou-se também, facultativamente, as determinações dos micronutrientes: B (água quente), Cu, Fe Mn e Zn (Mehlich-1 na relação 1:5), e de granulometria (pipeta eudensímetro).

A metodologia da avaliação do desempenho utilizada no PAQLF baseia-se no cálculo do Índice de Excelência. Para obtê-lo, os laboratórios são avaliados em função da exatidão (acerto) e da precisão (reprodutibilidade) dos resultados analíticos das amostras enviadas.

A precisão dos resultados baseia-se no coeficiente de variação (CV). São rejeitados e recebem asteriscos os resultados que estiverem fora dos limites de tolerância, estabelecidos a partir da expressão:  $\text{média} \pm \alpha S$ ; onde, S = desvio padrão;  $\alpha = 1$ , para  $CV > 50\%$ ;  $\alpha = 1,5$ , para  $20\% < CV < 50\%$ ; e  $\alpha = 2,0$ , para  $CV < 20\%$ . São realizadas três rodadas até a obtenção de CV menor que 20% para cada parâmetro analisado. Daí, são obtidos o número total de asteriscos no ano e a média da amostra com repetição. Da soma dos asteriscos do ano e, da média resultaram os asteriscos ponderados.

A Inexatidão é obtida pela divisão do número de asteriscos ponderados pelo número de determinações avaliadas no ano. Em 2002, foram avaliados 7 parâmetros obrigatórios em 12 amostras e duas médias das amostras com repetição, resultando num total de 108 determinações e consequentemente 324 asteriscos no máximo para cada laboratório. A Imprecisão é encontrada pelo CV médio dos resultados das 2 amostras com repetição.

A partir da inexatidão e da imprecisão estimada, obtém-se o Índice de Excelência – IE através da fórmula:  $IE = 100 - (Inexatidão + Imprecisão)/2$ . O IE serve como base para a classificação dos laboratórios uma vez que, a partir dele, são atribuídos conceitos da seguinte maneira: A para  $IE > 91$ ; B para  $71 > IE < 91$ ; e C para  $IE < 71$ .

Na Tabela 1 são apresentados a estatística básica, com média, desvio padrão, coeficiente de variação, e intervalo de confiança (valores mínimo e máximo) dos resultados analíticos (rotina de fertilidade, micronutrientes, e granulometria) das amostras utilizadas em 2002. Verifica-se que as amostras escolhidas procuraram abranger amplas faixas dos parâmetros avaliados, para ser o mais representativa das condições de fertilidade dos solos do Brasil.

Na Figura 1, estão apresentadas as informações por determinações indicando o número de asteriscos totais e médios por parâmetros analisados. Como os valores fora dos limites de tolerância são os que recebem os asteriscos, é possível detectarem-se os parâmetros onde ocorreram as maiores variações. A ordem decrescente do número total de asteriscos nas análises de rotina foi:  $P > \text{matéria orgânica} > K > Mg > H+Al > Ca > pH > Al$ . Para os micronutrientes a ordem foi:  $Fe > Mn > Zn > Cu > B$ , e para granulometria,  $\text{silte} > \text{argila} > \text{areia}$ .

Na Figura 2, observam-se os altos valores dos coeficientes de variação dos parâmetros analisados, nas 12 amostras do ano, pelos participantes, indicando a existência de altas, discrepâncias entre os resultados, que podem ser reduzidas a partir da exclusão dos resultados fora das faixas de tolerância. Os valores do coeficiente de variação (CV) na primeira rodada ficaram na faixa de 185 a 14% sendo em ordem decrescente correspondente a:  $Al > K > H+Al > Mg > Ca > \text{matéria orgânica} > P > pH$ . Após a terceira e última rodada, com os valores discrepantes já excluídos, a faixa de valores reduziu-se para valores entre 158 a 4%. Então, a ordem decrescente passou a ser:  $Al > Mg > Ca > K > H+Al > P > \text{matéria orgânica} > pH$ . Para os micronutrientes, a faixa inicial de variação foi de 212 a 55%, sendo que a ordem decrescente foi:  $B > Zn > Cu > Fe > Mn$ . E, do mesmo modo, após a eliminação dos resultados discrepantes houve uma redução no CV médio para a faixa de 162 a 16%, e a ordem decrescente correspondeu a  $B > Zn > Cu > Fe > Mn$ . O mesmo procedimento foi adotado para a granulometria, sendo que os valores inicialmente obtidos para silte, argila e areia foram respectivamente: 84, 81 e 60%, e após a eliminação dos valores discrepantes, os valores foram: 43, 29, e 12%.

Bernardi, A.C.C.; Silva, C.A.; Pérez, D.V.; Meneguelli, N.A. Analytical quality program of soil fertility laboratories that adopt Embrapa methods in Brazil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.33, n.15-18, p. 2661-2672, 2002.

Tabela 1: Resultados médios, desvio padrão, coeficientes de variação e valores máximos e mínimos das amostras utilizadas no PAQLF 2002.

| LAB               | P<br>mg dm <sup>-3</sup> | MO<br>g dm <sup>-3</sup> | pH<br>água | K     | Ca<br>cmol, dm <sup>-3</sup> | Mg<br>cmol, dm <sup>-3</sup> | H+Al | B     | Cu    | Fe<br>mg dm <sup>-3</sup> | Mn     | Zn    | Al<br>cmol, dm <sup>-3</sup> | Argila | Silte | Areia |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|------------|-------|------------------------------|------------------------------|------|-------|-------|---------------------------|--------|-------|------------------------------|--------|-------|-------|
|                   |                          |                          |            |       |                              |                              |      |       |       |                           |        |       |                              |        |       |       |
| <b>83</b>         |                          |                          |            |       |                              |                              |      |       |       |                           |        |       |                              |        |       |       |
| MED               | 9,6                      | 24,9                     | 4,65       | 0,64  | 1,7                          | 1,4                          | 8,9  | 0,438 | 0,17  | 244,8                     | 19,91  | 1,57  | 2,5                          | 521,9  | 202,4 | 247,9 |
| DP                | 1,9                      | 5,9                      | 0,24       | 0,1   | 0,2                          | 0,2                          | 1,7  | 0,512 | 0,38  | 78,4                      | 3,44   | 0,5   | 0,6                          | 40,1   | 44,4  | 41    |
| CV%               | 19,6                     | 23,7                     | 5,1        | 15,5  | 13,4                         | 16,6                         | 19,2 | 117,1 | 223   | 32                        | 17,3   | 32,1  | 24                           | 7,7    | 21,9  | 16,5  |
| MIN               | 6                        | 16                       | 4,2        | 0,4   | 1                            | 1                            | 5    | -0,07 | -0,2  | 127                       | 13     | 0,8   | 2                            | 442    | 136   | 166   |
| MAX               | 13                       | 34                       | 5,1        | 0,8   | 2                            | 2                            | 12   | 0,95  | 0,6   | 362                       | 26,8   | 2,3   | 3                            | 602    | 269   | 330   |
| <b>84, 88, 92</b> |                          |                          |            |       |                              |                              |      |       |       |                           |        |       |                              |        |       |       |
| MED               | 9,3                      | 53,6                     | 3,74       | 0,04  | 0,4                          | 0,3                          | 13,4 | 0,273 | 0,27  | 184,9                     | 5,52   | 0,81  | 5,6                          | 740,2  | 68    | 70,8  |
| DP                | 1,7                      | 8,7                      | 0,69       | 0,27  | 0,5                          | 0,5                          | 3,2  | 0,456 | 0,45  | 50,9                      | 1,24   | 0,59  | 4,5                          | 108,7  | 19    | 12,7  |
| CV%               | 18,5                     | 16,3                     | 18,5       | 606,4 | 113,8                        | 162,8                        | 23,6 | 167,1 | 168,7 | 27,5                      | 22,4   | 72,9  | 81,7                         | 14,7   | 28    | 17,9  |
| MIN               | 6                        | 36                       | 2,4        | -0,2  | 0                            | 0                            | 9    | -0,18 | 0,1   | 109                       | 3,7    | 0,2   | 1                            | 523    | 39    | 45    |
| MAX               | 13                       | 71                       | 5,1        | 0,3   | 1                            | 1                            | 18   | 0,73  | 0,7   | 261                       | 7,4    | 1,4   | 10                           | 958    | 97    | 96    |
| <b>85, 89, 93</b> |                          |                          |            |       |                              |                              |      |       |       |                           |        |       |                              |        |       |       |
| MED               | 32,4                     | 7,3                      | 5,3        | 0,03  | 0,6                          | 0,3                          | 1,7  | 0,176 | 0,03  | 30,8                      | 8,32   | 9,68  | 13,2                         | 13,3   | 4,9   | 960,6 |
| DP                | 10,9                     | 2,8                      | 0,27       | 0,03  | 0,2                          | 0,2                          | 0,7  | 0,393 | 0,18  | 7,1                       | 2,27   | 1,95  | 4,4                          | 7,8    | 5,8   | 29,3  |
| CV%               | 33,5                     | 38,4                     | 5,1        | 93,6  | 39,1                         | 54,6                         | 41,6 | 222,7 | 547,7 | 23,1                      | 27,3   | 20,2  | 33,1                         | 58,7   | 120   | 3     |
| MIN               | 16                       | 3                        | 4,8        | 0     | 0                            | 0                            | 1    | -0,22 | -0,1  | 20                        | 4,9    | 6,8   | 7                            | 6      | -1    | 902   |
| MAX               | 49                       | 12                       | 5,8        | 0,1   | 1                            | 1                            | 2    | 0,57  | 0,2   | 41                        | 11,7   | 12,6  | 20                           | 21     | 11    | 1019  |
| <b>86</b>         |                          |                          |            |       |                              |                              |      |       |       |                           |        |       |                              |        |       |       |
| MED               | 65,5                     | 14,5                     | 5,93       | 0,07  | 10,3                         | 8,5                          | 4    | 0,158 | 0,67  | 119,7                     | 48,36  | 6,22  | 0,1                          | 324    | 203,9 | 418,7 |
| DP                | 15,6                     | 2,7                      | 0,23       | 0,02  | 1,6                          | 1,5                          | 0,9  | 0,375 | 0,48  | 26,7                      | 12,04  | 1,86  | 0,4                          | 31,9   | 30    | 46,3  |
| CV%               | 23,8                     | 19                       | 3,9        | 26    | 15,7                         | 17,3                         | 22,3 | 237,3 | 72,1  | 22,3                      | 24,9   | 30    | 429,3                        | 9,8    | 14,7  | 11,1  |
| MIN               | 42                       | 9                        | 5,5        | 0     | 7                            | 6                            | 3    | -0,22 | 0,2   | 80                        | 30,3   | 3,4   | 0                            | 260    | 144   | 326   |
| MAX               | 89                       | 20                       | 6,4        | 0,1   | 14                           | 11                           | 5    | 0,53  | 1,1   | 160                       | 66,4   | 9     | 0                            | 388    | 264   | 511   |
| <b>87</b>         |                          |                          |            |       |                              |                              |      |       |       |                           |        |       |                              |        |       |       |
| MED               | 24                       | 20,4                     | 4,95       | 0,42  | 2                            | 0,8                          | 3,9  | 0,316 | 3,33  | 106,7                     | 15,15  | 1,91  | 0                            | 388,2  | 81,1  | 525,9 |
| DP                | 6                        | 4,2                      | 0,26       | 0,07  | 0,4                          | 0,2                          | 0,8  | 0,478 | 0,49  | 15,1                      | 2,25   | 0,29  | 0,3                          | 28,7   | 19,8  | 36,5  |
| CV%               | 25                       | 20,5                     | 5,3        | 16,2  | 17,8                         | 24,8                         | 20   | 151,2 | 14,6  | 14,1                      | 14,9   | 15,1  | 597,2                        | 7,4    | 24,4  | 6,9   |
| MIN               | 15                       | 14                       | 4,4        | 0,3   | 1                            | 0                            | 2    | -0,16 | 2,4   | 77                        | 10,6   | 1,3   | 0                            | 331    | 51    | 453   |
| MAX               | 33                       | 27                       | 5,5        | 0,6   | 3                            | 1                            | 5    | 0,79  | 4,3   | 137                       | 19,7   | 2,5   | 0                            | 446    | 111   | 599   |
| <b>90</b>         |                          |                          |            |       |                              |                              |      |       |       |                           |        |       |                              |        |       |       |
| MED               | 1,9                      | 7,5                      | 5,24       | 0,27  | 1,5                          | 0,7                          | 2,5  | 0,25  | 1,04  | 44,3                      | 16,1   | 2,4   | 0,1                          | 168,9  | 89,3  | 722,9 |
| DP                | 0,7                      | 1,8                      | 0,25       | 0,04  | 0,2                          | 0,2                          | 0,7  | 0,444 | 0,45  | 11,3                      | 3,3    | 0,5   | 0,3                          | 24,3   | 24,6  | 55,8  |
| CV%               | 38,3                     | 24,2                     | 4,8        | 15    | 15,4                         | 32,7                         | 29,5 | 177,7 | 43,7  | 25,6                      | 20,5   | 20,9  | 411,2                        | 14,4   | 27,5  | 7,7   |
| MIN               | 1                        | 5                        | 4,7        | 0,2   | 1                            | 0                            | 1    | -0,19 | 0,6   | 27                        | 11,1   | 1,6   | 0                            | 120    | 52    | 611   |
| MAX               | 3                        | 10                       | 5,7        | 0,3   | 2                            | 1                            | 4    | 0,69  | 1,5   | 61                        | 21     | 3,2   | 0                            | 217    | 126   | 834   |
| <b>91</b>         |                          |                          |            |       |                              |                              |      |       |       |                           |        |       |                              |        |       |       |
| MED               | 5,6                      | 53,8                     | 6,05       | 0,72  | 6,5                          | 1                            | 4,3  | 0,524 | 2,43  | 127,4                     | 163,58 | 7,25  | 0                            | 277,4  | 122,5 | 538   |
| DP                | 1,3                      | 10,5                     | 0,23       | 0,15  | 0,8                          | 0,7                          | 1    | 0,512 | 0,51  | 60,1                      | 30,19  | 1,07  | 0,3                          | 48,9   | 46,6  | 74,5  |
| CV%               | 22,9                     | 19,6                     | 3,8        | 21,6  | 12,8                         | 77,1                         | 24   | 97,7  | 21,1  | 47,2                      | 18,5   | 14,8  | 793,7                        | 17,6   | 38,1  | 13,8  |
| MIN               | 4                        | 33                       | 5,6        | 0,5   | 5                            | 0                            | 3    | 0,01  | 1,7   | 67                        | 103,2  | 5,1   | 0                            | 180    | 53    | 389   |
| MAX               | 7                        | 75                       | 6,5        | 0,9   | 8                            | 2                            | 6    | 1,04  | 3,2   | 188                       | 224    | 9,4   | 0                            | 375    | 192   | 687   |
| <b>94</b>         |                          |                          |            |       |                              |                              |      |       |       |                           |        |       |                              |        |       |       |
| MED               | 5,8                      | 23,6                     | 5,08       | 0,13  | 1,6                          | 0,4                          | 4,5  | 0,167 | 0,36  | 158                       | 95     | 24,33 |                              | 236,7  | 104,7 | 637,2 |
| DP                | 1,3                      | 3,8                      | 0,2        | 0,02  | 0,2                          | 0,2                          | 0,6  | 0,383 | 0,49  | 62,7                      | 19,46  | 3,18  |                              | 38,1   | 27,9  | 45,4  |
| CV%               | 21,8                     | 16,1                     | 3,9        | 13,1  | 13,4                         | 65,4                         | 14,2 | 230,1 | 136,1 | 39,7                      | 20,5   | 13,1  |                              | 16,1   | 26,6  | 7,1   |
| MIN               | 4                        | 16                       | 4,7        | 0,1   | 1                            | 0                            | 3    | -0,22 | -0,1  | 64                        | 65,8   | 18    |                              | 161    | 63    | 546   |
| MAX               | 8                        | 31                       | 5,5        | 0,2   | 2                            | 1                            | 6    | 0,55  | 0,8   | 252                       | 124,2  | 30,7  |                              | 313    | 146   | 728   |

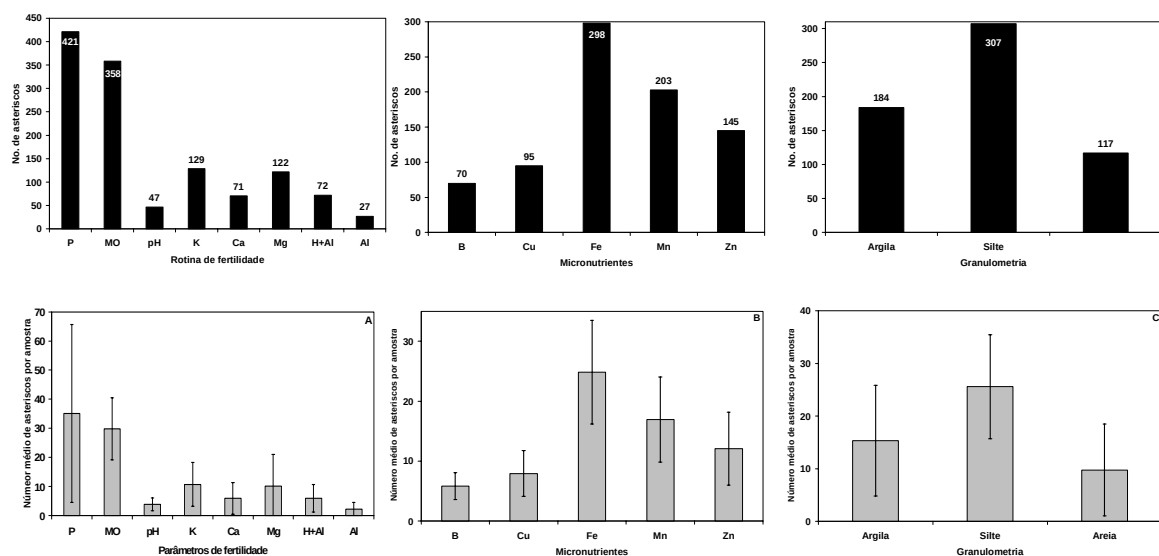


Figura 1: Número médio de asteriscos dos parâmetros de rotina de fertilidade do solo, micronutrientes e granulometria referentes às amostras de 2002 do PAQLF.

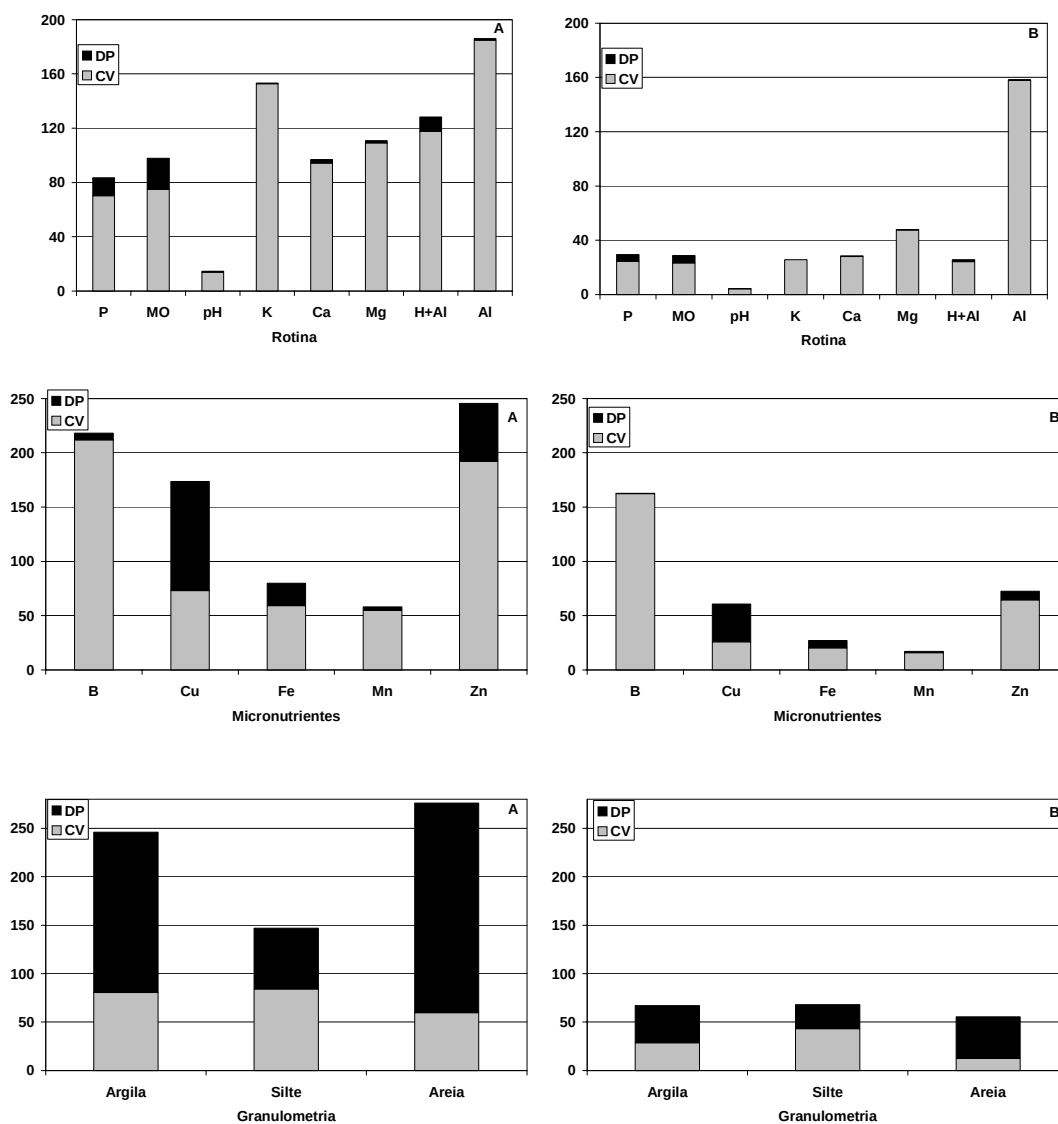


Figura 2: Média dos coeficientes de variação (CV) e desvio padrão (DP) para todos os resultados (A) e após a exclusão dos resultados discrepantes (B) dos parâmetros de rotina de fertilidade do solo, micronutrientes e granulometria referentes às amostras de 2002 do PAQLF.