

JANILSON GONÇALVES DA ROCHA

**ESTIMATIVA DAS INCERTEZAS PARA OS TEORES DOS NUTRIENTES
OBTIDOS PELO PROCEDIMENTO MEHLICH-1**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R672e
2014
Rocha, Janilson Gonçalves, 1976-
Estimativa das incertezas para os teores dos nutrientes
obtidos pelo procedimento Mehlich-1 / Janilson Gonçalves
Rocha. – Viçosa, MG, 2014.
ix, 76f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Renildes Lúcio Ferreira Fontes.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.74-76.

1. Química do solo. 2. Solos - Composição. 3. Solos -
Nutrientes. 4. Incerteza. 5. Mehlich-. 6. Robustez.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.
Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas.
II. Título.

CDD 22. ed. 631.41

JANILSON GONÇALVES DA ROCHA

**ESTIMATIVA DAS INCERTEZAS PARA OS TEORES DOS NUTRIENTES
OBTIDOS PELO PROCEDIMENTO MEHLICH-1**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 13 de fevereiro de 2014.

José Ivo Ribeiro Júnior

Welington Ferreira de Magalhães

Reinaldo Bertola Cantarutti
(Coorientador)

Walter Antônio Pereira Abrahão

Renildes Lucio Ferreira Fontes
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde, paz e sabedoria nas tomadas de decisões.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Solos, pela liberação para o estudo.

À minha esposa Iteane, pela motivação, pelo companheirismo e pela compreensão.

Ao meu filho Gabriel, pela alegria.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo, pelo apoio incondicional e pela motivação.

A todos os outros familiares, pela motivação, pela torcida e pelo apoio.

Ao professor Renildes Lucio Ferreira Fontes, pela paciência, confiança, pelo ensinamento e pelo incentivo.

Aos professores Reinaldo Bertola Cantarutti e Júlio César Lima Neves, pela amizade, pelas sugestões, pelo apoio e pela confiança.

Ao professor Victor Hugo Alvarez, pela disponibilidade em ajudar.

Ao professor Welington Ferreira de Magalhães, pelas sugestões e correções, que enriqueceram e melhoraram o trabalho.

Ao Walter Antônio Pereira Abrahão, pela amizade, pelo incentivo e pelos ensinamentos.

Ao professor José Ivo Ribeiro Júnior, pelos ensinamentos, pela atenção e pelo auxílio sempre que necessário.

Ao companheiro de laboratório Írio Fernando, pela amizade, compreensão e motivação.

Aos demais colegas de laboratório, Helderson, Ciro, André, Edilson e Rafael, pela compreensão.

Aos demais colegas do Departamento de Solos, Cláudio, José Francisco, Mário, Edinaldo, Carlos Fonseca, Carlinhos, Zélia, Jorge Orlando, Sônia, Leiliane, José Alberto, José Roberto e Geraldo Robésio, pelas contribuições e pelo auxílio.

À colega Luciana, pela amizade, pela paciência e pelo auxílio sempre que necessário.

Aos demais professores do Departamento de Solos, pelos ensinamentos e pelas contribuições para a minha formação profissional.

BIOGRAFIA

JANILSON GONÇALVES ROCHA, filho de José Benedito Gonçalves e Maria de Fátima Gonçalves Rocha, nasceu em Felisburgo-MG, em 23 de outubro de 1976.

Em 1998, iniciou o curso de Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em março de 2003. No mesmo ano, iniciou o curso de mestrado em Fitopatologia na Universidade Federal de Viçosa, o qual concluiu em abril de 2005.

Em setembro de 2004, tomou posse como Engenheiro-Agrônomo pela Universidade Federal de Viçosa, no Departamento de Solos, ao qual permanece vinculado até o presente.

Em março de 2010, iniciou o curso de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em fevereiro de 2014.

SUMÁRIO

Resumo	vi
Abstract	viii
1. Introdução	1
2. Vocabulário	2
3. Revisão de Literatura	6
3.1. Procedimentos de análise química do solo para avaliação da fertilidade	6
3.2. Extrator Mehlich-1	6
3.3. Validação de procedimentos analíticos	8
3.4. Incerteza de medição	9
3.4.1. Fontes de incerteza	10
3.4.2. Quantificação de incerteza	11
3.4.3. Cálculo da incerteza combinada	11
4. Materiais e Métodos	14
4.1. Estudo da robustez no extrator Mehlich-1	14
4.1.1. Seleção dos Solos	14
4.1.2. Procedimentos operacional padrão do Mehlich-1 (POP)	19
4.3. Estudo de incerteza	21
4.3.1. Fósforo disponível extraído por Mehlich-1	21
4.3.1.1. Identificação das fontes de incertezas	23
4.3.2. Potássio disponível extraído por Mehlich-1	27
4.3.3. Ferro, cobre, zinco e manganês disponíveis extraídos por Mehlich-1	29
5. Resultados e discussão	34
5.2. Estudo de Robustez	34
5.2.1. Estudo de Robustez para determinação do P disponível	34
5.2.2. Estudo de robustez para K disponível	36

5.2.3. Estudo de robustez para Cu disponível	37
5.2.4. Estudo de robustez para Mn disponível	39
5.2.5. Estudo de robustez para Fe disponível	41
5.2.6. Estudo de robustez para Zn disponível	43
5.3. Estudo de incerteza	45
5.3.1. Fósforo disponível extraído por Mehlich-1.	45
5.3.2. Potássio disponível extraído por Mehlich-1.	57
5.3.3. Cobre disponível extraído por Mehlich-1.	60
5.3.4. Manganês disponível extraído por Mehlich-1.	64
5.3.5. Ferro disponível extraído por Mehlich-1.	67
5.3.6. Zinco disponível extraído por Mehlich-1.	70
6. Conclusão	73
7. Referências de Literatura	74

RESUMO

ROCHA, Janilson Gonçalves da, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2014. **Estimativa das incertezas para os teores dos nutrientes obtidos pelo procedimento Mehlich-1.** Orientador: Renildes Lúcio Ferreira Fontes. Coorientadores: Reinaldo Bertola Cantarutti e Júlio César Lima Neves.

A incerteza é um parâmetro pertinente ao resultado de uma medição, que caracteriza a variabilidade aleatória do resultado analítico. A incerteza pode ser um desvio-padrão (incerteza-padrão) ou um seu múltiplo (incerteza estendida) ou mesmo a metade de um intervalo de confiança com o nível estabelecido. O objetivo deste trabalho foi determinar a incerteza das estimativas de disponibilidade dos teores de P, K, Cu, Mn, Fe e Zn pelo extrator Mehlich-1. O estudo iniciou-se pelo uso da função de medição e do diagrama de causa e efeito na identificação das fontes de incertezas, tendo como grandezas de entrada do procedimento de medição: os volumes medidos do solo, do extrator, da alíquota e da solução de leitura; o procedimento de diluição; e os coeficientes da curva de calibração do aparelho. Foram quantificadas também as incertezas provenientes das grandezas de influência, que não participam diretamente da função de medição, mas influenciam no resultado. Para isso, foi montado um estudo com um fatorial fracionado, cujos fatores foram as concentrações dos ácidos sulfúrico e clorídrico, o tempo de agitação, a rotação do agitador e o tempo de decantação do solo, utilizando 22 solos. Obtiveram-se equações de regressão capazes de estimar a variabilidade das grandezas de influência para a disponibilidade de P, Cu, Mn, Fe e Zn, tendo efeitos significativos pelo teste t ($p < 0,05$) as grandezas de concentrações dos ácido sulfúrico e clorídrico, o tempo de agitação e rotação do agitador e o tempo de decantação. Já para a disponibilidade de K, observaram-se os mesmos efeitos significativos para as grandezas de influência dos nutrientes anteriores, exceto o tempo de agitação, que não foi significativo ($p > 0,05$) pelo teste t. Calculando-se as incertezas combinadas dos nutrientes disponíveis, as fontes de incertezas que mais contribuiriam foram aquelas

oriundas das grandezas de influência, seguida pela da curva de calibração. Entre as fontes de incerteza das grandezas de influência, a rotação do agitador foi a mais expressiva para todos os nutrientes, exceto para o Mn, que teve o tempo de decantação do solo como a maior fonte. Portanto, para reduzir a incerteza combinada nesses nutrientes, pode-se trabalhar com sistemas de agitação mais precisos (menor incerteza) ou mesmo com curvas de calibração de aparelhos com concentrações menores, em que possa haver menor incerteza nessa fonte.

ABSTRACT

ROCHA, Janilson Gonçalves da, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2014. **Estimates of uncertainty of nutrient contents determined by Mehlich-1 extraction.** Adviser: Renildes Lúcio Ferreira Fontes. Co-advisers: Reinaldo Bertola Cantarutti and Júlio César Lima Neves.

Uncertainty is a parameter pertinent to measurement data that characterize the random variability of an analytical result. Uncertainty can be a standard deviation (standard uncertainty) or a multiple thereof (extended uncertainty) or even half a confidence interval at the established level. The purpose was to determine the uncertainty of the availability of P, K, Cu, Mn, Fe, and Zn extractable by Mehlich-1. The study was initiated by using the measurement function of the cause-effect diagram to identify sources of uncertainties, based on the following input quantities of the measurement procedure: measured volumes of soil, extractor, aliquot and reading solution, and the dilution procedure and the calibration curve coefficients of the device. Uncertainties arising from the influence quantities, which do not participate directly in the measurement function but also affect the results, were determined. To this end, a study with a fractional factorial design was carried out, with the study factors: hydrochloric and sulfuric acid concentrations, stirring time, stirring speed, and settling time of the 22 analyzed soils. Regression equations were calculated for the estimation of the variability of the influence on the availability of P, Cu, Mn, Fe, and Zn, with significant effects by the t test ($p < 0.05$) of the sulfuric acid hydrochloric acid concentrations, stirring time, stirring speed, and settling time. For the availability of K, the same significant effects on the influence quantities of these nutrients were observed, except that the stirring time was not significant ($p > 0.05$) by the t test. The results showed that the sources that contribute most to the combined uncertainty of the available nutrients were those of the influence quantities followed by the calibration curve. Among the uncertainties of the influence quantities stirring speed was the most significant source for all nutrients, except for Mn, for which soil settling time

was the greatest source. Therefore, to reduce the combined uncertainty in these nutrients, one can work with more accurate stirring systems (less uncertainty) or even work with calibration curves of devices at lower concentrations, with a lower uncertainty of this source.

1. Introdução

Têm sido observados ao longo dos anos avanços na produtividade agrícola brasileira. Esse aumento de produtividade foi facilmente obtido em locais com solos de baixa fertilidade. Entretanto, com a agricultura cada vez mais tecnificada, há cada vez mais a necessidade de maior refinamento na recomendação de corretivos e fertilizantes para obtenção de maiores produtividades das culturas. A fim de aperfeiçoar os trabalhos da fertilidade do solo a partir da interpretação dos resultados de análises e lidar com a complexidade das informações obtidas, têm sido desenvolvidos programas computacionais, como NUTRICAL e FERTICAL. Vale destacar que, nesse novo enfoque, na avaliação e interpretação referentes aos estudos da fertilidade visando às recomendações serão utilizados valores contínuos em vez das tabelas atuais, onde se encontram estratificados. Nas tabelas atuais, todos os valores entre 16 e 40 mg/dm³ de K (extração com Mehlich-1) estão inclusos na mesma classe de fertilidade (baixa) (Alvarez V., Novais, *et al.*, 1999), sendo feita a mesma recomendação de adubação para todos os valores dentro da classe; salienta-se que as recomendações são baseadas em tabelas com faixas largas. No entanto, com o novo enfoque, em que a recomendação se baseia em programas computacionais, esses dois extremos da mesma classe de fertilidade estarão relacionados a valores diferentes para a recomendação de fertilizante. Assim, pequenas variações nos resultados de medições encontrados nos laboratórios também poderão proporcionar valores diferentes para as recomendações.

A qualidade dos resultados analíticos advém de serviços de excelência; para prestar esses serviços, a empresa responsável pelas análises tem que demonstrar sua qualidade. Uma forma de a empresa demonstrar sua aptidão é participar de órgãos controladores da qualidade, como a acreditação pelo INMETRO, que logicamente está em conformidade com a ABNT NBR ISSO/IEC 17025. Assim, nos laboratórios de análises de solos, como em qualquer outro laboratório de análise de extratos e amostras, essa acreditação pelo INMETRO está se tornando um requerimento que garante o reconhecimento da competência e qualidade do laboratório, além de permitir a aceitação internacional dos seus resultados.

Deve-se ressaltar que, para obtenção dessa acreditação, o laboratório deve ter controle rigoroso de todas as etapas do procedimento de medição, assim como conhecimento das incertezas geradas.

Nos procedimentos de análises de solo em que não se pode medir a exatidão dos resultados analíticos, já que os métodos são empíricos, faz-se necessário conhecer e identificar os pontos críticos dos procedimentos, para que possam ser controlados com rigor e, assim, evitar os erros sistemáticos e reduzir os erros aleatórios.

O objetivo deste estudo foi determinar a incerteza das estimativas de disponibilidade dos teores de P, K, Cu, Mn, Fe e Zn pelo extrator Mehlich-1.

2. Vocabulário

Conforme as recomendações do Vocabulário Internacional de Metrologia, têm-se as seguintes definições:

Correção: compensação de um efeito sistemático estimado (INMETRO, 2012, §2.53).

Condições de repetibilidade: conjunto de condições que incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, bem como medições no mesmo objeto ou em objetos similares, durante um curto período de tempo (INMETRO, 2012, §2.20).

Condições de precisão intermediária: conjunto de medições em um conjunto de condições, as quais compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou objetos similares, ao longo de um período de tempo, mas pode incluir outras condições que envolvam mudanças. As condições, que podem variar, compreendem novas calibrações, padrões, operadores e sistemas de medição (INMETRO, 2012, §2.22).

Condições de reprodutibilidade: condição de medição em um conjunto de condições, as quais incluem diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medições e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares (INMETRO, 2012, §2.24).

Erro aleatório: componente do erro de medição em que medições repetidas variam de maneira imprevisível (INMETRO, 2012, §2.19).

Erro de medição: diferença entre o valor medido e o valor de referência (INMETRO, 2012, §2.16).

Erro sistemático: componente do erro de medição que, em medições repetidas, permanece constante ou varia de maneira previsível (INMETRO, 2012, §2.17).

Exatidão de medição: grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de um mensurando (INMETRO, 2012, §2.13).

Fator de abrangência: número maior do que 1, pelo qual uma incerteza-padrão combinada é multiplicada para se obter a incerteza de medição expandida (INMETRO, 2012, §2.38).

Função de medição: função de grandezas cujo valor, quando calculado a partir de valores conhecidos das grandezas de entrada em um modelo de medição, é medido a partir da grandeza de saída no modelo de medição (INMETRO, 2012, §2.49).

Grandeza de entrada: grandeza que deve ser medida ou grandeza cujo valor pode ser obtido de outro modo, para calcular um valor medido de um mensurando (INMETRO, 2012, §2.50).

Grandeza de influência: grandeza que, numa medição direta, não altera a grandeza efetivamente medida, porém altera a relação entre a indicação e o resultado de medição (INMETRO, 2012, §2.52).

Grandeza de saída: grandeza cujo valor medido é calculado utilizando-se os valores das grandezas de entrada em um modelo de medição (INMETRO, 2012, §2.51).

Grandeza: propriedade de um fenômeno, de um corpo ou de uma substância, expressa quantitativamente sob a forma de um número e de uma referência (INMETRO, 2012, §1.1).

Heterocedasticidade: antônimo de homocedasticidade.

Homocedasticidade: igualdade estatística das variâncias e dos desvios-padrão de diferentes amostras. Na curva de calibração, é a igualdade estatística dos desvios-padrão das replicações das respostas

instrumentais em diferentes níveis de concentração das soluções-padrão de calibração (MAPA-BRASIL, 2011).

Incerteza de medição ou incerteza: parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas (INMETRO, 2012, §2.26).

Incerteza expandida: produto de uma incerteza-padrão combinada por um fator maior do que o número 1 (INMETRO, 2012, §2.35).

Incerteza-padrão combinada: incerteza-padrão obtida ao se utilizarem incertezas-padrão individuais associadas às grandezas de entrada em um modelo de medição (INMETRO, 2012, §2.31). Incerteza-padrão do resultado de uma medição quando esse resultado é obtido por meio dos valores de várias outras grandezas, sendo igual à raiz quadrada positiva de uma soma de termos, que constituem as variâncias ou covariâncias destas outras grandezas, ponderadas de acordo com o quanto o resultado da medição varia com mudanças nestas grandezas (GUM, 2008, §2.3.4).

Incerteza-padrão: incerteza de medição expressa na forma de um desvio-padrão (INMETRO, 2012, §2.30).

Material de referência certificado: material de referência acompanhado de documentação emitida por uma entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos (INMETRO, 2012, §5.14).

Medição: processo de obtenção experimental de um ou mais valores que podem ser, razoavelmente, atribuídos a uma grandeza (INMETRO, 2012, §2.1).

Mensurando: grandeza que se pretende medir (INMETRO, 2012, §2.3).

Método de medição: descrição genérica de uma organização lógica de operações utilizadas na realização de uma medição (INMETRO, 2012, §2.5).

Metrologia: ciência da medição e suas aplicações (INMETRO, 2012, §2.2).

Modelo de medição: relação matemática entre todas as grandezas que estão envolvidas em uma medição (INMETRO, 2012, §2.48).

Padrão: realização da definição de uma dada grandeza, com valor determinado, e uma incerteza de medição associada, utilizada como referência (INMETRO, 2012, §5.1).

Planilha de incerteza: formulação e apresentação de uma incerteza de medição e de suas componentes, assim como de seu cálculo e combinação (INMETRO, 2012, §2.33).

Precisão de medição: grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas (INMETRO, 2012, §2.15). A precisão de medição é expressa numericamente por indicadores de incerteza, como: dispersão, desvio-padrão, variância ou coeficiente de variação, sob determinadas condições. As condições especificadas podem ser: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

Precisão intermediária ou reprodutibilidade intralaboratorial: precisão de medição sob um conjunto de condições de precisão intermediária (INMETRO, 2012, §2.23).

Princípio de medição: fenômeno que serve como base para uma medição (INMETRO, 2012, §2.4).

Probabilidade de abrangência: probabilidade de que o conjunto de valores verdadeiros de um mensurando esteja contido em um intervalo de abrangência especificado (INMETRO, 2012, §2.37).

Procedimento de medição: descrição detalhada de uma medição, de acordo com um ou mais princípios de medição e com um dado método de medição, baseada em um modelo de medição e incluindo todo cálculo destinado à obtenção de um resultado de medição (INMETRO, 2012, §2.6). Também chamado de Procedimento Operacional Padrão (POP).

Repetibilidade: precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade (INMETRO, 2012, §2.21).

Reprodutibilidade: precisão de medição conforme um conjunto de condições de reprodutibilidade (INMETRO, 2012 §2.25).

Resultado de medição: conjunto de valores atribuídos a um mensurando, juntamente com todas as outras informações pertinentes disponíveis (INMETRO, 2012, §2.9).

Tendência: estimativa de um erro sistemático (INMETRO, 2012, §2.18).

Validação: verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido (INMETRO, 2012, §2.45).

Valor medido: valor de uma grandeza que representa um resultado de medição (INMETRO, 2012, §2.10).

Valor verdadeiro: valor de uma grandeza compatível com a definição da grandeza (INMETRO, 2012, §2.11).

Veracidade: grau de concordância entre a média de um número infinito de valores medidos repetidos e um valor de referência (INMETRO, 2012, §2.14).

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Procedimentos de análise química do solo para avaliação da fertilidade

Os procedimentos de análise química de solo para avaliação quanto à fertilidade são empíricos, sendo os teores dos nutrientes químicos disponíveis no solo determinados por dosagem em extratos, após extração dos nutrientes do solo por meio de um extrator apropriado. Na fase de extração são importantes: o extrator; a relação entre a massa (ou volume) do solo e a da solução extratora; o tempo de agitação; o tempo de reação ou para que se atinja o equilíbrio no sistema; e o tempo necessário para filtração ou decantação dos sólidos na suspensão solo-extrator. Os extratores químicos são soluções ou substâncias que retiram do solo – por dessorção, complexação, troca iônica ou hidrólise – formas químicas disponíveis para as plantas. A dosagem consiste em quantificar o nutriente químico no extrato de acordo com os princípios de medição, ou seja, pelo uso de aparelhos como espectrofotômetro UV-visível, espectrofotômetro de absorção atômica, espectrofotômetro em chama ou mesmo por titulação ácido-base ou de oxirredução, conforme os métodos de extração (Cantarutti *et al.*, 2007).

3.2. Extrator Mehlich-1

O Mehlich-1 é o extrator mais usado no Brasil para avaliar a disponibilidade para as plantas P, K, Na, Fe, Cu, Zn e Mn no solo. Sua formulação é uma mistura ácida de 0,05 mol/L de HCl e 0,0125 mol/L de H₂SO₄.

A ação do Mehlich-1 no solo é diretamente alterada pela quantidade e qualidade da argila nele presente. Inclusive, a Tabela de Recomendação de Corretivos e Fertilizantes de Minas Gerais para a adubação com P é construída levando-se em consideração o teor de argila do solo ou o seu P-remanescente (P-rem), o qual se correlaciona com o teor de argila (Alvarez V., Dias, *et al.*, 1999; Alvarez V., Novais, *et al.*, 1999; Alvarez V. e Ribeiro, 1999). Enquanto o teor de argila expressa a quantidade de argila no solo, o P-rem se correlaciona com a capacidade-tampão de fosfato e a capacidade máxima de adsorção desse nutriente (Alvarez V. *et al.*, 2000). Desse modo, o P-rem é alterado pelas características mineralógicas, principalmente por gibbsita e óxidos de ferro presentes na fração argila (Eberhardt *et al.*, 2008). O P-rem é a concentração de P na solução de equilíbrio após agitação de cinco minutos da terra fina seca ao ar (TFSA) com solução de CaCl₂ (10 mmol/L), contendo 60 mg/L de P, na relação de 1:10 (Solo: Solução) (Alvarez V. *et al.*, 2000). Os valores de P-rem são expressos em mg/L. Genericamente, quanto mais próximo de 1 mg/L for o resultado da medição, significa que todo o P da solução foi adsorvido pelo solo, e mais argiloso ele se torna; caso contrário, quanto mais próximo de 60 mg/L, significa que o solo adsorveu menos P da solução, tornando-se mais arenoso.

Na análise de amostras de solos argilosos, tem-se verificado desgaste do extrator Mehlich-1, que consiste em aumento do pH do extrator ao entrar em contato com o solo, devido ao seu poder-tampão. Além disso, o SO₄²⁻ do extrator, que atua em uma reação de troca substituindo o fosfato adsorvido, é adsorvido em sítios do solo ainda não ocupados pelo P, fazendo com que o extrator perca a capacidade de extrair esse nutriente nesses solos (Novais *et al.*, 2007).

Na interpretação da disponibilidade de K determinada por extração com Mehlich-1 não é considerado o teor de argila presente no

solo, por não haver interferência considerável do fator capacidade do solo na eficiência de extração de K pelo extrator (Cantarutti *et al.*, 2007).

3.3. Validação de procedimentos analíticos

Recomenda-se a validação de um procedimento analítico quando se deseja verificar o desempenho dos parâmetros nos seguintes casos: o procedimento analítico é novo; houve modificações no procedimento analítico ou este foi utilizado para solução de um novo problema; foram observadas mudanças na estabilidade do procedimento analítico ao longo do tempo; ou quando se desejar demonstrar equivalência entre dois procedimentos analíticos (Eurachem, 1998).

Os parâmetros de validação são obtidos durante o desenvolvimento do procedimento analítico, em estudos interlaboratoriais ou seguindo-se protocolos de validação interna. Entre alguns parâmetros para procedimentos analíticos quantitativos, destacam-se: precisão, veracidade, linearidade, limite de detecção, seletividade ou especificidade e robustez ou rugosidade (Eurachem, 1998; Anvisa, 2005; Jcgm, 2008; Eurachem/Citac, 2012).

A precisão de um procedimento analítico é componente fundamental da incerteza total, que pode ser determinado por combinação de variâncias individuais ou pelo estudo do procedimento analítico completo em operação (Eurachem, 1998; Anvisa, 2005; Eurachem/Citac, 2012).

A linearidade consiste em diagnosticar a faixa de concentração em que o procedimento analítico apresenta resultados proporcionais de concentração do analito, ou, de forma geral, obedecendo à função afim (reta), relativamente à resposta instrumental. A linearidade não é quantificada, mas verificada por inspeções ou pelo uso de testes de significância da não linearidade. A falta de linearidade pode ser corrigida pelo uso de funções de calibração não linear ou suprimida pela escolha de uma faixa de operação mais estreita. Algum desvio em relação à linearidade remanescente deve ser estimado e está presente na incerteza associada à calibração (Eurachem/Citac, 2012).

Embora as incertezas próximas ao limite de detecção requeiram tratamentos especiais (Eurachem/Citac, 2012), comumente, o limite de

detecção do procedimento de medição é determinado apenas para se estabelecer o limite inferior da faixa de operação.

A seletividade é a indiferença do procedimento analítico à presença de outras espécies que poderiam interferir na quantificação do analito demandado (Eurachem/Citac, 2012). Nos estudos da seletividade, averiguam-se os efeitos dos prováveis interferentes, comumente pela adição de potenciais interferentes tanto nas amostras do branco quanto naquelas fortificadas. Os resultados são usados para comprovar que os efeitos dos interferentes não são significativos (Eurachem/Citac, 2012).

O teste de robustez ou rugosidade é a avaliação da sensibilidade no procedimento analítico quanto a fatores específicos, proporcionando-se pequenas variações de um ou mais fatores e comparando-se os resultados. Caso o teste de robustez seja significativo, deverá ser feito estudo mais detalhado para aferir o tamanho do efeito e permitir a seleção de um intervalo de operação aceitável (Eurachem/Citac, 2012). Na avaliação da robustez, tem sido sugerido o uso de um experimento fatorial fracionado ou mesmo fatorial com uma repetição, a fim de reduzir o custo e tempo gastos devido à presença de muitos fatores (Reeuwijk e Houba, 1998; Inmetro, 2007; Jornada e Pizzolato, 2007; Neto *et al.*, 2010).

3.4. Incerteza de medição

A palavra incerteza, no contexto da metrologia, é usada para expressar o grau de confiança nos resultados de medição. Assim, a incerteza é um parâmetro pertinente ao resultado de uma medição que caracteriza a variabilidade do resultado analítico (Inmetro, 2012). A incerteza pode ser um desvio-padrão ou um múltiplo, ou mesmo a metade de um intervalo de abrangência (Eurachem/Citac, 2012).

Várias são as fontes da incerteza em um resultado de análise, como exemplificado a seguir: amostragem; efeitos da matriz e interferências; condições ambientais; incertezas das massas e dos equipamentos volumétricos; valores de referência; aproximações e hipóteses incorporadas ao procedimento de medição e ao método de medição; variação aleatória; efeitos de instrumentos; pureza de reagentes; estequiometria assumida; e efeito do laboratorista (Eurachem/Citac, 2012).

Conforme o método usado para estimá-la, a incerteza é classificada como tipo A ou tipo B. A incerteza tipo A é obtida diretamente pela análise estatística de uma série de observações, enquanto a do tipo B é determinada por meio de informações externas ao processo de medição, ou seja, resultados de medições similares realizados anteriormente, dados de fabricantes, referências de manuais de instrução de aparelhos e de experimentos realizados (Rosário e Mendes, 2005; Eurachem/Citac, 2012; Inmetro, 2012).

Para estimar a incerteza total, é necessário decompor as fontes de variações e obter a contribuição individualizada de cada uma, sendo cada fonte designada como fonte de incerteza. A incerteza de uma fonte expressa como um desvio-padrão é denominada de incerteza-padrão, e a incerteza total de todas as fontes, de incerteza combinada (u_c). A incerteza combinada é um desvio-padrão estimado pela raiz quadrada da variância total, da combinação de todas as fontes de incerteza, usando-se a lei de propagação da incerteza (equação 1). Entretanto, em análise química, utiliza-se a incerteza expandida (U), obtida pela multiplicação da incerteza combinada por um fator de abrangência k. O fator k não fornece nenhuma informação adicional, apenas associa-se ao nível de confiança desejado (Rosário e Mendes, 2005; Eurachem/Citac, 2012).

3.4.1. Fontes de incerteza

Na quantificação das fontes de incerteza, deve-se formar uma lista com as principais fontes, iniciando-se com as grandezas de entrada da função de medição usada no cálculo do mensurando. No entanto, outras fontes não explícitas na expressão podem estar atuando, como é o caso da temperatura e do tempo de extração (Eurachem/Citac, 2012).

Com o objetivo de facilitar a identificação das fontes de incerteza, constrói-se o diagrama de causa e efeito (diagrama de espinha de peixe), com as grandezas de entrada e as grandezas de influência, o que torna possível listar as fontes de incerteza, apontando como elas se relacionam e qual a sua influência na incerteza do mensurando. Além disso, assim evita-se a contabilidade em duplicidade das fontes de incerteza (Eurachem/Citac, 2012).

A lista de incertezas é então estabelecida, sendo seus efeitos no mensurando representados por um modelo de medição, em que cada efeito está associado a uma variável na equação. Desse modo, a equação é representada por um modelo completo de processo de medição, em que todas grandezas individuais que afetam o resultado estão presentes.

Cada grandeza é avaliada separadamente, a fim de se obter a estimativa da incerteza individual e, posteriormente, formar as contribuições para a incerteza combinada.

3.4.2. Quantificação de incerteza

A lista de fontes de incertezas deve ser estudada verificando-se dados já existentes e buscando informações disponíveis na literatura. Para obter dados adicionais, se necessário, devem-se planejar experimentos específicos. Contudo, deve-se admitir que nem todas as fontes de incerteza proporcionarão contribuição significativa à incerteza combinada. Por isso, as fontes de incertezas com contribuições muito baixas podem ser ignoradas. Para isso, usa-se a seguinte regra: dividem-se as contribuições de incerteza em dois grupos, as maiores e as menores, e as contribuições menores que um terço da menor contribuição do grupo das maiores contribuições são consideradas não significativas, portanto, podem ser desprezadas e eliminadas (Eurachem/Citac, 2012).

3.4.3. Cálculo da incerteza combinada

No cálculo de incerteza combinada, todas as incertezas individuais ou em grupos das fontes de variações devem ser expressas como desvios-padrão, ou seja, como incertezas-padrão.

Quando as grandezas de entrada, x_i , não são correlacionadas, a incerteza combinada, conforme o Guia Eurachem/Citac (2012), é calculada pela seguinte equação:

$$u_c(y(x_1, x_2 \dots x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c^2 u^2(x_i)} \quad (1)$$

em que $y(x_1, x_2 \dots x_n)$, a grandeza de saída, é função de vários parâmetros $x_1, x_2 \dots x_n$, as grandezas de entrada; c_i é um coeficiente de sensibilidade ($c_i = \partial y / \partial x_i$); e $u_c(y, x_i)$ é a incerteza-padrão em y originada pela incerteza em x_i . Os coeficientes de sensibilidade descrevem como o y varia com as mudanças nas grandezas de entrada $x_1, x_2 \dots x_n$.

Já quando as variáveis estão correlacionadas, a u_c deve ser calculada como:

$$u_c(y(x_i, j, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u^2(x_i) + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k \cdot u(x_i, x_k)} \quad (2)$$

em que $u(x_i, x_k)$ é a covariância entre x_i e x_k ; e c_i e c_k são coeficientes de sensibilidade. A covariância está relacionada com o coeficiente de correlação (r_{ik}), em que $u(x_i, x_k) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}$

Em alguns casos simples de grandezas de entrada independentes, podem-se simplificar os modelos e calcular a incerteza combinada pelas seguintes regras:

Regra 1: em modelos que incluem apenas somas ou diferenças de grandezas, como $y = (p+q+r \dots)$, a incerteza combinada por ser calculada como:

$$u_c(y(p, q, r \dots)) = \sqrt{u^2(p) + u^2(q) + u^2(r) + \dots} \quad (3)$$

Regra 2: em modelos que incluem apenas produtos ou quocientes, como $y = (p \cdot q \cdot r \cdot x \dots)$ ou $y = p / (q \cdot r \cdot x \dots)$, a incerteza combinada por ser calculada da seguinte maneira:

$$u_c(y(p, q, r \dots)) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{u(r)}{r}\right)^2 + \dots} \quad (4)$$

Exceto em casos simples, recomenda-se que a incerteza combinada seja calculada usando o procedimento geral, com a determinação das derivadas parciais ou suas equivalentes numéricas. No entanto, há outro método para o cálculo da incerteza combinada sugerido pelo Eurachem/Citac (2012), que consiste no uso de softwares de planilha

eletrônica, em que os valores encontrados aproximam-se do método de diferenciação, chamado de método de Kragten. A seguir, breve descrição deste método.

Desde que $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$, na equação 1, seja aproximadamente linear em x_i e $u(x_i)$ seja pequeno quando comparado a x_i , as derivadas parciais podem ser aproximadas por:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + \mu(x_i)) - y(x_i)}{\mu(x_i)} \quad (5)$$

Multiplicando por $u(x_i)$ para obter a contribuição de incerteza $u(y, x_i)$ em y devido à incerteza em x_i , tem-se:

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (6)$$

Portanto, $u(y, x_i)$ é a diferença entre os valores de y calculados para $(x_i + u(x_i))$ e x_i , respectivamente.

Na fase final, multiplica-se a incerteza combinada pelo fator de abrangência (k) para obter a incerteza expandida. A incerteza expandida é necessária para fornecer intervalo de abrangência do resultado de medição. A escolha do valor k depende da probabilidade de abrangência exigida, da distribuição da grandeza de saída e do número de repetições usadas para estimar os efeitos aleatórios. Recomenda-se que k seja igual a 2 (intervalo de confiança de 95%), porém 2 pode ser valor insuficiente quando a incerteza combinada tiver sido originada de observações estatísticas com poucos graus de liberdade (menos que 6). Nesses casos, recomenda-se que o k seja igual ao valor bicaudal de t de Student para o número de graus de liberdade associado à probabilidade de abrangência exigida (Eurachem/Citac, 2012).

A incerteza expandida deve ser expressa no máximo com dois algarismos significativos. No entanto, quando o arredondamento reduzir o valor numérico da incerteza de medição em mais que 5%, o arredondamento deve ser para cima (Rede-Metrológica, 2009).

4. Material e Métodos

O estudo iniciou-se com a avaliação da robustez relacionada à extração com o método Mehlich-1.

4.1. Estudo da robustez no extrator Mehlich-1

4.1.1. Seleção dos Solos

Foram selecionados 22 solos (Quadro 1), com P-remanescente (P-rem) entre 8,8 e 54,0 mg/L, sendo feitas a análise química (Braga e Defelipo, 1974; Embrapa, 1979; Defelipo e Ribeiro, 1997; Embrapa, 1997; Alvarez V. *et al.*, 2000), análise dos teores dos elementos totais com digestão com ácido sulfúrico (Embrapa, 1979), análise mineralógica, análise de ferro e manganês com citrato-ditionito de sódio na fração argila (Mehra e Jackson, 1960) e análise granulométrica (Ruiz, 2005) (Quadros 2, 3, 4 e 5).

Quadro 1. Classe taxonômica dos solos e município de origem

Solos	Classificação	Origem
1	Argiloso Amarelo	Viçosa
2	Latossolo Vermelho	Cachoeira Dourada
3	Latossolo Amarelo	Tocantins
4	Argissolo Vermelho-Amarelo	São Geraldo
5	Latossolo Vermelho-Amarelo	Viçosa
6	Latossolo Vermelho-Amarelo	Felisburgo
7	Latossolo Vermelho	Capinópolis
8	Argissolo Amarelo	Viçosa
9	Argissolo Vermelho-Amarelo	Viçosa
10	Latossolo Vermelho-Amarelo	Joaíma
11	Latossolo Vermelho-Amarelo	Palmópolis
12	Argissolo Vermelho-Amarelo	Raul Soares
13	Argissolo Vermelho-Amarelo	Felisburgo
14	Argissolo Amarelo	Almenara
15	Latossolo Amarelo	Joaíma
16	Argiloso Amarelo	Palmópolis
17	Argissolo Vermelho-Amarelo	Rubim
18	Argissolo Amarelo	Jordânia
19	Latossolo Amarelo	Três Marias
20	Latossolo Vermelho-Amarelo	Palmópolis
21	Argissolo Vermelho-Amarelo	Almenara
22	Argiloso Amarelo	Viçosa

Quadro 2. Características relacionadas com a fertilidade do solo

Solo s	¹ pH em H ₂ O	² P			³ Ca ²⁺ ³ Mg ²⁺ ³ Al ³⁺ ⁴ H ⁺				⁵ SB		⁶ CTC (t)	⁷ CTC (T)	⁸ V	⁹ M	¹⁰ ISN a	¹¹ MO	¹² P- Rem	¹ Zn	¹ Fe	¹ Mn	¹ Cu
		mg/dm ³			cmol _c /dm ³				cmol _c /dm ³												
1	5,0	1,3	13	2,9	0,32	0,04	0,1	1,9	0,42	0,52	2,32	18,1	19,2	2,4	0,79	8,8	0,40	17,07	4,35	0,95	
2	5,5	2,3	26	0,0	1,37	0,48	0,0	4,3	1,87	1,87	6,17	30,3	0,0	0,0	2,24	8,9	0,25	11,83	77,29	0,44	
3	5,3	8,7	152	8,9	0,99	0,51	0,1	4,4	1,96	2,06	6,36	30,8	4,9	1,9	2,48	18,8	2,62	25,26	7,01	0,57	
4	5,8	5,6	124	2,9	2,25	0,97	0,0	3,9	3,49	3,49	7,39	47,2	0,0	0,4	3,91	26,3	37,06	74,02	65,40	1,92	
5	6,4	23,0	168	2,9	4,34	1,65	0,0	5,5	6,37	6,37	11,87	53,7	0,0	0,2	4,70	28,3	3,73	11,15	36,11	0,41	
6	5,7	13,0	64	6,9	2,84	0,65	0,1	5,7	3,69	3,79	9,39	39,3	2,6	0,8	4,17	29,6	2,97	52,45	22,63	0,45	
7	5,7	8,3	138	3,9	1,65	0,59	0,1	4,8	2,63	2,73	7,43	35,4	3,7	0,6	3,42	30,8	1,50	26,00	121,74	0,98	
8	5,6	2,4	137	2,9	2,42	0,83	0,0	3,6	3,57	3,57	7,17	49,8	0,0	0,4	2,74	31,8	1,79	47,17	56,24	2,13	
9	6,5	3,3	151	0,9	3,18	1,04	0,0	2,5	4,56	4,56	7,06	64,6	0,0	0,1	3,00	34,5	3,45	122,49	78,10	2,08	
10	6,3	4,0	183	26,9	3,41	4,15	0,0	3,5	8,19	8,19	11,69	70,1	0,0	1,4	4,43	36,4	3,86	53,99	54,86	0,70	
11	6,2	21,2	219	6,9	3,32	2,32	0,0	3,9	6,38	6,38	10,28	62,1	0,0	0,5	2,61	39,1	19,67	9,30	92,43	1,63	
12	5,5	6,4	115	1,5	2,03	0,92	0,0	2,7	3,25	3,25	5,95	54,6	0,0	0,2	1,96	40,4	3,38	36,53	45,72	1,40	
13	6,6	199,7	447	22,9	8,51	1,76	0,0	3,0	11,50	11,50	14,50	79,3	0,0	0,9	4,56	45,2	17,07	19,56	231,98	1,72	
14	6,9	8,9	179	6,9	1,79	0,75	0,0	1,4	3,04	3,04	4,44	68,5	0,0	1,0	1,70	46,6	5,07	7,44	41,07	0,28	
15	7,1	25,2	151	28,9	4,02	2,10	0,0	1,4	6,64	6,64	8,04	82,6	0,0	1,9	2,93	46,6	32,67	15,35	110,79	1,28	
16	6,6	20,3	315	6,9	2,95	1,24	0,0	3,1	5,35	5,35	8,45	63,3	0,0	0,6	2,93	46,8	16,62	16,20	200,65	1,16	
17	7,1	85,9	508	4,9	4,11	2,44	0,0	2,0	7,85	7,85	9,85	79,7	0,0	0,3	4,17	48,8	12,91	16,65	98,31	0,24	
18	6,5	26,2	852	56,8	1,48	1,35	0,0	2,2	5,60	5,60	7,80	71,8	0,0	4,4	2,48	47,2	5,80	25,77	91,81	0,49	
19	5,9	9,5	113	23,8	2,78	0,82	0,0	1,9	4,10	4,10	6,00	68,3	0,0	2,5	1,84	50,7	5,86	37,70	6,82	0,29	
20	6,4	8,2	222	4,9	1,55	1,03	0,0	2,2	3,16	3,16	5,36	59,0	0,0	0,7	2,22	51,6	30,99	31,57	116,40	0,13	
21	6,5	10,9	311	12,9	2,66	1,34	0,0	1,7	4,93	4,93	6,63	74,4	0,0	1,1	2,61	54,0	4,19	21,43	121,82	0,24	
22	5,5	403,7	178	20,9	6,85	0,75	0,1	5,8	8,19	8,29	13,99	58,5	1,2	1,1	2,48	54,0	15,98	39,93	99,13	6,59	

¹pH em água - Relação 1:2,5; ²Extrator Mehlich-1; ³Extrator KCl 1 mol/L; ⁴Extrator Acetato de Cálcio 0,5mol/L - pH 7,0; ⁵ Soma de base = Ca²⁺ +Mg²⁺ +K⁺ Na; ⁶CTC (t) - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva=SB+Al³⁺; ⁷CTC (T) - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0=SB+(H+Al); ⁸V= Índice de Saturação por Bases:100 SB/T; ⁹m = Índice de Saturação de Alumínio=100 Al³⁺/t; ¹⁰ISNa - Índice de Saturação por Sódio=100 Na/T; ¹¹Mat. Org. (MO) método Walkley e Black; ¹²P-rem = Fósforo Remanescente: solução de fósforo da solução de equilíbrio após agitar durante 5 minutos o solo com solução de CaCl₂, contendo 60 mg/L de P, na relação 1:10.

Quadro 3. Composição e classe textural dos solos

Solos	Areia grossa	Areia fina	Areia total	Silte	Argila	Classe textural
	-----dag/kg-----					
1	13	15	28	9	63	Muito Argilosa
2	6	4	10	25	65	Muito Argilosa
3	20	8	28	8	64	Muito Argilosa
4	29	18	47	17	36	Argiloarenosa
5	22	8	30	17	53	Argila
6	56	12	68	5	27	Franco-Argiloarenosa
7	32	36	68	6	26	Franco-Argiloarenosa
8	27	15	42	15	43	Argila
9	30	15	45	17	38	Franco-Argilosa
10	24	17	41	20	39	Franco-Argilosa
11	38	21	59	14	27	Franco-Argiloarenosa
12	33	17	50	15	35	Argiloarenosa
13	43	8	51	17	32	Franco-Argiloarenosa
14	63	24	87	7	6	Areia Franca
15	49	26	75	13	12	Franco-Arenosa
16	54	18	72	14	14	Franco-Arenosa
17	55	12	67	12	21	Franco-Argiloarenosa
18	66	16	82	6	12	Franco-Arenosa
19	59	15	74	8	18	Franco-Arenosa
20	62	11	73	14	13	Franco-Arenosa
21	52	14	66	14	19	Franco-Arenosa
22	24	12	36	22	42	Argila

Quadro 4. Minerais predominantes nas frações argila e silte identificados por espectroscopia de raios X e os teores de Fe e Mn extraídos com citrato-ditionito na fração argila

Solos	Fração mineral	Minerais	¹ Fe	¹ Mn
			-----g/kg-----	
1	Argila	Caulinita; Gibbsita, Goethita	84,14	0,08
	Silte	Caulinita; Gibbsita, Goethita; Quartzo		
2	Argila	Caulinita; Gibbsita; Hematita; Magnetita	127,16	0,31
	Silte	Caulinita; Gibbsita; Hematita; Magnetita; Quartzo		
3	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	74,80	0,01
	Silte	Caulinita; Gibbsita; Goethita; Quartzo		
4	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	70,62	0,28
	Silte	Caulinita; Gibbsita; Goethita; Quartzo		
5	Argila	Caulinita; Gibbsita, Goethita	69,87	0,09
	Silte	Caulinita; Gibbsita, Goethita; Quartzo		
6	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	15,00	0,10
	Silte	Caulinita; Gibbsita, Quartzo		
7	Argila	Caulinita; Gibbsita, Goethita; Hematita	109,39	0,59
	Silte	Caulinita; Gibbsita; Hematita; Quartzo		
8	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	72,87	0,37
	Silte	Caulinita; Gibbsita, Goethita; Quartzo		
9	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	62,76	0,27
	Silte	Caulinita; Gibbsita, Goethita; Quartzo		
10	Argila	Mica; Caulinita; Gibbsita; Goethita	40,85	0,14
	Silte	Caulinita; Gibbsita, Goethita; Quartzo		
11	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	47,67	0,55
	Silte	Quartzo; Caulinita		
12	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	52,69	0,12
	Silte	Quartzo; Caulinita		
13	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	50,31	0,33
	Silte	Caulinita; Gibbsita; Goethita; Quartzo		
14	Argila	Caulinita; Mica; Quartzo;	15,06	0,14
	Silte	Quartzo		
15	Argila	Caulinita; Gibbsita	30,83	0,38
	Silte	Quartzo; mica; Feldspato		
16	Argila	Mica; Caulinita; Gibbsita	43,82	1,74
	Silte	Mica; Caulinita; Quartzo; Gibbsita		
17	Argila	Mica; Caulinita; Gibbsita; Goethita	22,09	0,18
	Silte	Mica; Caulinita; Gibbsita; Goethita; Quartzo		
18	Argila	Caulinita; Gibbsita; Quartzo	31,61	0,21
	Silte	Caulinita; Gibbsita; Quartzo		
19	Argila	Caulinita; Gibbsita	27,77	0,01
	Silte	Caulinita; Gibbsita; Quartzo		

Solos	Fração mineral	Minerais	(Continuação)	
			¹ Fe	¹ Mn
			-----g/kg-----	
20	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	15,97	0,25
	Silte	Caulinita; Gibbsita; Goethita		
21	Argila	Mica; Caulinita; Gibbsita; Goethita	20,99	0,17
	Silte	Mica; Caulinita; Gibbsita; Goethita		
22	Argila	Caulinita; Gibbsita; Goethita	69,89	0,44
	Silte	Caulinita; Gibbsita; Goethita; Quartzo		

¹Teores extraídos com citrato-ditionito de sódio.

Quadro 5. Teores totais de Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO e SiO₂ e valores de Ki e Kr

Solos	¹ Al ₂ O ₃	¹ Fe ₂ O ₃	¹ MnO	¹ SiO ₂	² Ki	³ Kr
-----dag/kg-----						
1	21,19	10,52	0,04	19,00	1,52	1,16
2	26,73	27,66	0,14	15,79	1,00	0,61
3	23,10	9,72	0,02	15,63	1,15	0,91
4	11,72	9,48	0,13	13,47	1,95	1,29
5	19,16	9,61	0,05	15,90	1,41	1,07
6	4,51	0,58	0,01	4,17	1,57	1,45
7	7,90	7,17	0,10	6,03	1,30	0,82
8	15,03	8,69	0,09	14,56	1,65	1,20
9	15,56	7,51	0,08	16,69	1,82	1,39
10	14,77	6,57	0,07	19,09	2,20	1,71
11	9,56	4,44	0,16	10,30	1,83	1,41
12	13,99	5,59	0,04	15,36	1,87	1,49
13	11,73	5,04	0,21	14,62	2,12	1,66
14	1,14	0,48	0,02	0,92	1,37	1,08
15	3,13	1,44	0,05	3,71	2,02	1,56
16	3,60	2,36	0,11	4,42	2,09	1,47
17	5,47	2,57	0,04	7,43	2,31	1,78
18	2,31	1,08	0,03	2,46	1,81	1,40
19	5,81	1,76	0,01	6,14	1,80	1,50
20	4,08	0,93	0,03	4,47	1,86	1,63
21	5,15	1,65	0,04	6,08	2,00	1,66
22	15,67	8,08	0,12	15,45	1,68	1,26

¹Óxidos obtidos por solubilização com H₂SO₄; ²Ki=1,7*(SiO₂/Al₂O₃);
³Kr=1,7*(SiO₂/(Al₂O₃*0,6325*Fe₂O₃)).

4.1.2. Procedimento operacional padrão do Mehlich-1 (POP)

Foram adicionados 10,0 cm³ (A_{sol}) de terra fina seca ao ar (TFSA) a um erlenmeyer de 125 mL, acrescentando-se 100 mL (V_E) do extrator Mehlich-1 (0,05 mol/L de HCl e 0,0125 mol/L de H₂SO₄). Agitou-se horizontalmente por cinco minutos a 180 rpm; em seguida, a mistura foi mantida em repouso por 16 horas.

Para dosagem de fósforo

Foram transferidos 5,0 mL (V_A) do sobrenadante para tubos de ensaios e adicionados 5,0 mL (V_{RT}) de reagente de trabalho (Braga e Defelipo, 1974).

Para dosagem de potássio

Em um alíquota de 10 mL do sobrenadante, fez-se a leitura utilizando um espectrofotômetro de emissão em chama.

Para a dosagem de ferro, manganês, zinco e cobre

O ferro, manganês, zinco e cobre foram dosados em um espectrofotômetro de absorção atômica, em uma alíquota de 10 mL do sobrenadante.

Planejamento do *design*

No estudo de robustez, foram impostas variações controladas nas concentrações do extrator e nos procedimentos de extração (Quadro 6). Foi usado um experimento fatorial fracionado $3^{(5-1)} + 1$, resolução V, em delineamento inteiramente casualizado (DIC), com cinco repetições no ponto central. Dessa forma, foi possível analisar os efeitos dos fatores principais e suas interações duplas.

Quadro 6. Níveis de variações nos fatores relacionados com a composição do extrator Mehlich-1 e com o procedimento de extração

Fatores (grandezas de influência)	Nível		
	-1	0	+1
HCl - concentração de HCl (mol/L)	0,04	0,05	0,06
H ₂ SO ₄ - concentração de H ₂ SO ₄ (mol/L)	0,0100	0,0125	0,0150
T.agitação - tempo de agitação (minutos)	2	5	8
Rotação - rotação do agitador (RPM)	140	180	220
T.decantação - tempo de decantação (horas)	12	16	20

Com a finalidade de reduzir a incerteza devida ao procedimento de medição do solo, no estudo da robustez, utilizou-se o peso médio de 15 repetições do volume de 10 cm³ de cada solo (TFSA). Na etapa de dosagem, as alíquotas foram retiradas, usando-se uma pipeta com limitador de profundidade para manter constante a altura da pipeta dentro de todos os erlenmeyers. Todas as análises na etapa de dosagem foram feitas conforme o procedimento operacional padrão.

Para comparar os resultados dos diferentes solos, os valores obtidos dos ensaios foram padronizados; para isso, subtraíram-se e depois dividiram-se os valores obtidos pela média dos ensaios do ponto médio e multiplicou-se por 100. Assim, os valores de y_{pad} (y padronizados) representam uma variação em porcentagem da média dos ensaios no ponto médio, em que os efeitos dos fatores influenciam de forma positiva ou negativa.

Os solos foram agrupados para fazer a análise de regressão em conjunto, em que cada solo passou a ser uma repetição, obtendo-se como resultado um modelo para cada nutriente: $y_{ijklm} = \beta_0 + \beta_1 a_i + \beta_2 a_i^2 + \beta_3 b_j + \beta_4 b_j^2 + \beta_5 c_k + \beta_6 c_k^2 + \beta_7 d_l + \beta_8 d_l^2 + \beta_9 e_m + \beta_{10} e_m^2 + \beta_{11} a b_{ij} + \beta_{12} a b_{ij}^2 + \beta_{13} a c_{ik} + \beta_{14} a c_{ik}^2 + \dots + e_{ijklm}$.

A incerteza da regressão ($u_{regressão}(y_{pad})$) foi calculada conforme a equação 2 para variáveis dependentes, usando todos os coeficientes de regressão e suas respectivas covariâncias, conforme demonstrado a seguir para os coeficientes β_0 e β_1 .

$$(u_{regress\tilde{a}o}(y_{pad}))^2 = ((\frac{\partial y}{\partial \beta_0} * u(\beta_0))^2 + (\frac{\partial y}{\partial \beta_1} * u(\beta_1))^2 + (2 * \frac{\partial y}{\partial \beta_0} * \frac{\partial y}{\partial \beta_1} * u(\beta_0, \beta_1) + \dots)$$

em que $\frac{\partial y}{\partial \beta_0}$ é a derivada parcial para o coeficientes de regressão β_0 ; $\frac{\partial y}{\partial \beta_1}$ é a derivada parcial para o coeficiente de regressão β_1 ; $u(\beta_0)$ é o desvio-padrão de β_0 ; $u(\beta_1)$ é o desvio-padrão de β_1 ; e $u(\beta_0, \beta_1)$ é a covariância entre os coeficientes de regressão β_0 e β_1 .

Também foi feita uma regressão linear simples entre os desvios-padrão (repetibilidade) e os teores médios do ponto central de todos os solos, para cada elemento.

4.3. Estudo da incerteza

Foram calculadas as incertezas individuais (incerteza-padrão) de cada grandeza de entrada e das grandezas de influência, a fim de compor a incerteza combinada do elemento e, posteriormente, a incerteza expandida.

4.3.1. Fósforo disponível extraído por Mehlich-1

Todas as informações fornecidas para o cálculo da incerteza referem-se ao Laboratório de Análise de Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, que realiza, rotineiramente, análises de solo para diagnóstico da fertilidade. Além disso, com o objetivo de facilitar o entendimento no cálculo da incerteza, foi incluído um resultado de uma amostra de solo para calcular a incerteza.

Informações dos resultados da amostra de solo para calcular a incerteza de P disponível

Após uma amostra de solo passar pela etapa de extração, conforme o procedimento de medição, a etapa de dosagem foi feita usando um espectrofotômetro-UV, em que se obteve como resultado a média da resposta instrumental de 0,2235 (média em absorvância de três leituras) e o seu desvio-padrão de 0,0049 (desvio-padrão em absorvância de três leituras). O P-rem do solo foi de 31,9 mg/L. O extrator e demais soluções foram medidos na temperatura de 22 ± 3 °C. A curva-padrão de calibração

do instrumento foi obtida conforme os valores encontrados no quadro 7. A concentração encontrada na solução de leitura foi de 0,6907 mg/L, e o teor no solo, de 13,81 mg/dm³ de P disponível.

Quadro 7. Curva de calibração para P

Pontos	r	x _i (mg/L de P)	y _i (abs)	Média (abs)	Desvio-padrão (abs)
0	1	0,00	0,000	0,000	0,0000
0	2	0,00	0,000		
0	3	0,00	0,000		
1	1	0,40	0,130	0,131	0,0017
1	2	0,40	0,133		
1	3	0,40	0,130		
2	1	0,80	0,249	0,252	0,0035
2	2	0,80	0,256		
2	3	0,80	0,252		
3	1	1,20	0,384	0,387	0,0031
3	2	1,20	0,390		
3	3	1,20	0,388		
4	1	1,60	0,507	0,519	0,0111
4	2	1,60	0,529		
4	3	1,60	0,521		
5	1	2,00	0,676	0,671	0,0136
5	2	2,00	0,682		
5	3	2,00	0,656		

Os resultados das repetições (Quadro 7) obtidos para o ajuste da curva de calibração de P corresponderam a repetições operacionalmente verdadeiras e independentes, e não à simples realização de releituras das medidas no aparelho.

Função de medição

$$P_{Disp} = \frac{(\frac{Abs-b_0}{b_1}) * (V_A + V_{RT}) * f_D}{A_{solo} * V_A} + C_{GI} \quad (7)$$

em que:

Abs: absorvância de P na solução de leitura;

b₀: ponto de intercepto da curva de calibração do aparelho;

b₁: coeficiente angular da curva de calibração do aparelho.

V_A : volume da alíquota retirado do sobrenadante, em mL;

V_{RT} : volume do reagente de trabalho (RT), em mL;

f_D : diluição feita, caso necessário;

V_E : volume do extrator adicionado, em mL;

A_{solo} : volume da amostra de solo (TFSA), em cm^3 ;

C_{GI} = fator de correção devido a erros sistemáticos das grandezas de influência, como concentração de HCl e H_2SO_4 , rotação e tempo de agitação e tempo de decantação;

f_D : fator de diluição;

$$f_D = V_f/V_i; \quad (8)$$

V_f : volume final; e

V_i : volume do extrato.

4.3.1.1. Identificação das fontes de incerteza

Iniciou-se a identificação das possíveis fontes de incerteza fazendo-se o diagrama de causa e efeito, com base nas grandezas de entrada e de influência para função de medição do teor de fósforo disponível (Figura 1).

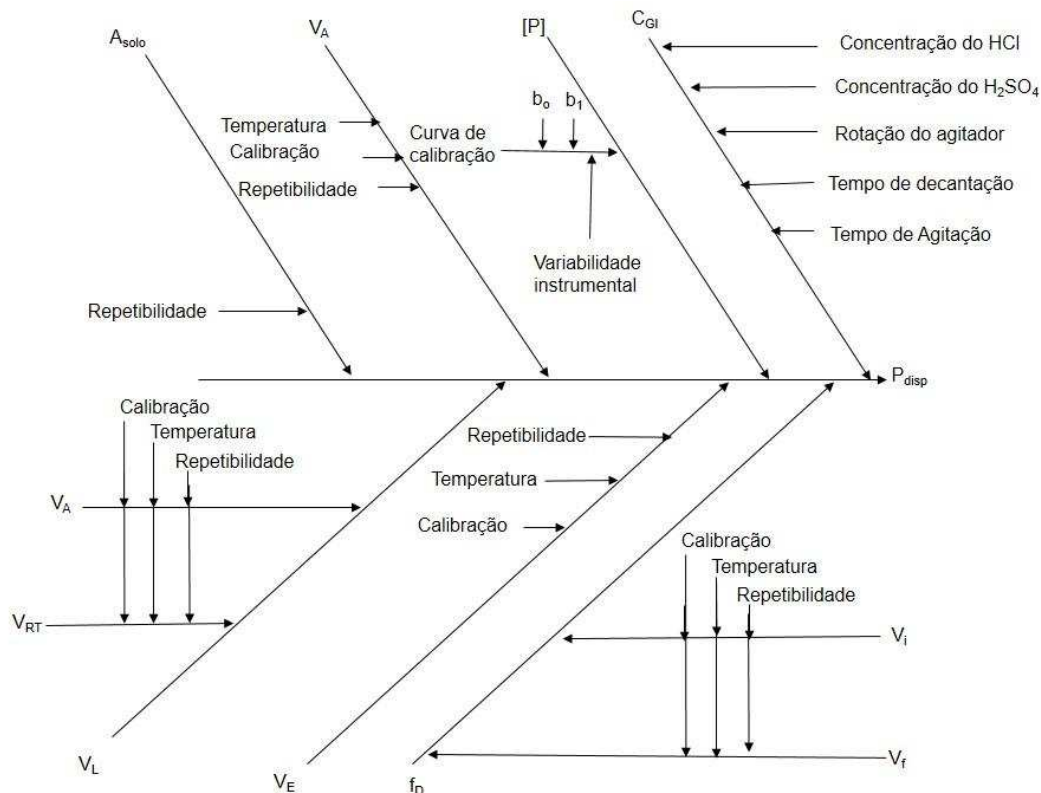


Figura 1. Diagrama de causa e efeito com fontes de incerteza para o P disponível.

Descrição das fontes de incerteza

Volume da amostra de solo medido (A_{solo})

Na medição dos volumes de solo são usados cachimbos, que são utensílios calibrados para isso. A operação de medição consiste em introduzir o cachimbo com a parte aberta voltada para baixo em recipiente contendo o solo (TFSA), mas de forma que, ao se aproximar do fundo, o cachimbo possa ser retirado com a parte aberta voltada para cima. Em seguida, com o auxílio de bastão de vidro, bate-se, levemente, três vezes no cabo do cachimbo; depois, sobre sua parte aberta, passa-se o bastão, a fim de retirar o excesso de solo (Andrade *et al.*, 2001).

Na quantificação da incerteza associada à medição do volume do solo, adotou-se o procedimento descrito anteriormente. Para isso, procedeu-se à quantificação da massa em 15 repetições de medições de 10 cm^3 para cada solo, utilizando balança com quatro casas decimais, obtendo-se a média e o desvio-padrão.

Volume do extrator (V_E)

No Laboratório de Rotina da Fertilidade de Solo do Departamento de Solos, utilizou-se um pipetador semiautomático composto por um conjunto de 11 pipetas de 100 mL (marca Tecnal, modelo TEC-100), adicionados por um sistema de vácuo. Assim, para medir a repetibilidade, foram feitas cinco medições do conjunto, utilizando o volume de água de cada pipeta para pesagem. Dessa forma, foi possível avaliar a variabilidade entre as repetibilidades das mesmas pipetas e do conjunto como um todo. Além disso, foi feito um teste de F máximo, para verificar se havia diferença significativa entre as pipetas de maior e menor desvio-padrão para repetibilidade.

No cálculo da incerteza de calibração das pipetas foi usado o valor declarado pelo fabricante, já que as pipetas não são calibradas formalmente pelos laboratórios da Rede Brasileira de Calibração – INMETRO (RBC).

Volume da alíquota retirado do sobrenadante (V_A)

Um sistema semiautomático, semelhante ao utilizado para adicionar o extrator às amostras de solo, descrito no item anterior, foi usado para retirar as alíquotas dos extratos para dosagem, porém com 11 pipetas de 5 mL (marca Tecnal, modelo TEC-005). Para medir a repetibilidade, também foi dotado o procedimento descrito anteriormente.

Volume da solução de leitura (V_L)

O volume da solução de leitura foi composto pelo volume da alíquota retirado do sobrenadante mais o volume do reagente de tralho (V_{RT}) adicionado; portanto, a incerteza do volume da solução de leitura (V_L) foi calculada usando a equação 3.

Concentração de P no extrato ([P])

Curva de calibração do aparelho

Para obter a concentração do analito no espectrofotômetro UV-visível, utilizou-se a curva de calibração do aparelho, $y = b_0 + b_1x$, em que y

é a absorvância; x , o valor da concentração do padrão de fósforo; b_0 , o coeficiente linear da reta; e b_1 , o coeficiente angular da reta. Com base nas informações obtidas pela análise de regressão linear da curva de calibração do aparelho, foi calculada a incerteza-padrão (equação 9), conforme Eurachem/Citac (2012) e Mapa-Brasil (2011).

$$u_{calib}(x^*) = \sqrt{\frac{s^2(y^*) + s^2(a) + (x^*)^2 s^2(b) + 2x^* cov(a,b)}{k}} \quad (9)$$

em que $u_{calib}(x^*)$: incerteza devido à curva de calibração; $s^2(y^*)$: variância devido à resposta instrumental para a solução da amostra injetada no instrumento de medição analítica; k : número de replicatas verdadeiras de reanálise de alíquotas na mesma amostra de ensaio; $s^2(a)$: variância devido ao coeficiente a ; $s^2(b)$: variância devido ao coeficiente b ; x^* : concentração do analito na solução injetada no instrumento de medição obtida pela curva de calibração; $cov(a,b)$: covariância de a e b ; a : estimativa do intercepto na regressão linear; e b : estimativa do coeficiente angular da reta na regressão.

Além disso, também foi testada a homocedasticidade (homogeneidade de variância) usando o teste F máximo, a fim de verificar a igualdade estatística das variâncias nas replicatas dos diferentes níveis de concentração da curva-padrão; para isso, testou-se o nível (ponto) de maior desvio-padrão com o menor (MAPA-BRASIL, 2011).

Diluição

Volume inicial (V_i)

Volume final (V_f)

O V_i é o volume do extrato usado para fazer a diluição. Já o V_f é o volume que foi completado para a diluição, ou seja, V_f é a soma dos volumes V_i e o volume do extrator adicionado (V_{ad}).

A incerteza da repetibilidade foi obtida por meio de um experimento de enchimento e pesagem do conteúdo da pipeta com dez repetições, para obter os desvios-padrão, usando balança de quatro casas decimais, ou por informações fornecidas pelos fabricantes.

Obteve-se a incerteza da calibração por meio de informações fornecidas pelo fabricante das pipetas.

Grandeza de influência

As incertezas devido a grandezas de influência, concentração dos ácidos, tempo e rotação para agitação do solo e extrator e tempo de decantação foram calculadas de acordo com as regressões encontradas no resultado do teste de robustez. Para isso, calcularam-se as derivadas parciais para cada componente da regressão e obteve-se a incerteza de todas as grandezas de influência e a incerteza devido à regressão. Dessa forma, por exemplo, a incerteza do y padronizado ($u(y_{pad})$) do HCl foi obtida conforme a equação 10:

$$u_{HCl}(y_{pad}) = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial HCl} * u_{HCl}\right)^2} \quad (10)$$

em que $u_{HCl}(y_{pad})$: incerteza no y padronizado; $\frac{\partial y}{\partial HCl}$: derivada parcial da regressão do teste de robustez para HCl; e u_{HCl} : incerteza-padrão do HCl no extrator Mehlich-1.

As incertezas para as demais grandezas, ácido sulfúrico, tempo de agitação, rotação do agitador e tempo de decantação, foram obtidas com o mesmo procedimento.

Para transformar a incerteza do y_{pad} em incerteza em y, ou seja, a incerteza no teor, usou-se a equação 11:

$$u_{cGl}(y) = \sqrt{\left(\bar{y} * \frac{u(y_{pad})}{100}\right)^2 + \left((1 + y_{pad}) * u(\bar{y})\right)^2} \quad (11)$$

em que \bar{y} é o teor médio do elemento; $u(y_{pad})$: a incerteza do y_{pad} obtida pelas incertezas da análise de regressão (teste de robustez) e pelas incertezas das grandezas de influência, conforme equação 1; y_{pad} : valor do y padronizado no ponto central ($y_{pad}=0$); e $u(\bar{y})$: desvio-padrão do teor médio de P disponível no ponto central.

4.3.2. Potássio disponível extraído por Mehlich-1

Com o objetivo de facilitar o entendimento no cálculo da incerteza, foi incluído nos passos seguintes um resultado de uma amostra de solo para cálculo da incerteza.

Informações dos resultados da amostra de solo para cálculo da incerteza de K disponível

Após uma amostra de solo passar pela etapa de extração, a etapa de dosagem foi feita usando um espectrofotômetro de chama, em que se obteve como resultado a média da resposta instrumental de 128 (média da emissão (%) de três leituras) e o seu desvio-padrão de 1,41 (desvio-padrão em emissão (%) de três leituras). O P-rem do solo foi de 31,9 mg/L. O extrator e demais soluções foram medidos na temperatura de 22 ± 3 °C. A curva-padrão de calibração do instrumento foi obtida conforme os valores encontrados no quadro 8. A concentração encontrada na solução de leitura foi de 12,7617 mg/L de K, e o teor no solo, de 127,61 mg/dm³ de K disponível.

Quadro 8. Curva de calibração para K

Pontos	r	x _i (mg/L de K)	y _i (Emissão)	Média (emissão)	Desvio-padrão (emissão)
0	1	0	0	0,00	0,00
	2	0	0		
	3	0	0		
1	1	4	43	43,67	0,58
	2	4	44		
	3	4	44		
2	1	8	83	83,00	1,00
	2	8	84		
	3	8	82		
3	1	12	122	119,33	2,31
	2	12	118		
	3	12	118		
4	1	16	160	159,33	2,08
	2	16	157		
	3	16	161		
5	1	20	199	199,33	1,53
	2	20	201		
	3	20	198		

Função de medição

$$K_{\text{disponível}} = \frac{\left(\frac{E-b_0}{b_1}\right) * V_E * f_D}{A_{\text{solo}}} + C_{GI} \quad (12)$$

em que:

E : emissão de K, em %, na solução de leitura;

b_0 : ponto de intercepto na curva de calibração do aparelho;

b_1 : coeficiente angular da curva de calibração do aparelho;

V_E : volume do extrator adicionado, em mL;

A_{solo} : volume da amostra do solo (TFSA), em cm^3 ;

C_{ci} : fator de correção devido a erros sistemáticos das grandezas de influência, como a concentração de HCl e H_2SO_4 , rotação e tempo de agitação e tempo de decantação;

f_D : fator de diluição, caso necessário;

$$f_D = V_f/V_i; \quad (13)$$

V_f : volume final; e

V_i : volume do extrato.

Para cálculo de incerteza do teor de K disponível, foram consideradas as mesmas fontes de incertezas usadas no P disponível, na fase de extração, já que são quantificados utilizando o mesmo extrator. No entanto, as incertezas da curva de calibração do espectrofotômetro em chama foram calculadas utilizando o mesmo procedimento descrito para o P disponível. As incertezas devido às grandezas de influência foram calculadas de acordo com as regressões encontradas no resultado do teste de robustez para o K disponível, usando o mesmo procedimento para P disponível.

4.3.3. Ferro, cobre, zinco e manganês disponíveis extraídos por Mehlich-1

Com o objetivo de facilitar o entendimento no cálculo da incerteza, foram incluídos nos passos seguintes resultados de Cu, Mn, Fe e Zn de uma amostra de solo, para servir como dados para o cálculo da incerteza.

Resultados da amostra de solo para o cálculo de incerteza de Cu disponível

Após uma amostra de solo passar pela etapa de extração, a etapa de dosagem foi feita usando um espectrofotômetro de absorção atômica, em que se obteve como resultado a média da resposta instrumental de 0,0093 (média em absorvância de três leituras) e o seu desvio-padrão de 0,00030 (desvio-padrão em absorvância de três leituras). O P-rem do solo foi de 31,9 mg/L. O extrator e demais soluções foram medidos na temperatura de 22 ± 3 °C. A curva-padrão de calibração do instrumento foi obtida conforme os valores encontrados no quadro 9. A concentração encontrada na solução de leitura foi de 0,0945 mg/L de Cu, e o teor no solo, de 0,94 mg/dm³ de Cu disponível.

Quadro 9. Curva de calibração para Cu

Pontos	r	X _i (mg/L)	y _i (ABS)	Média	Desvio-padrão
0	1	0	0,0001	0,0008	0,001
	2	0	0,0003		
	3	0	0,002		
1	1	0,4	0,0336	0,0345	0,0015
	2	0,4	0,0362		
	3	0,4	0,0337		
2	1	0,8	0,069	0,07	0,0012
	2	0,8	0,0697		
	3	0,8	0,0713		
3	1	1,2	0,1036	0,104	0,0006
	2	1,2	0,1036		
	3	1,2	0,1047		
4	1	1,6	0,137	0,1363	0,0011
	2	1,6	0,1351		
	3	1,6	0,1369		
5	1	2	0,1714	0,1713	0,0001
	2	2	0,1712		
	3	2	0,1712		

Informações dos resultados da amostra de solo para cálculo da incerteza de Mn disponível

Após uma amostra de solo passar pela etapa de extração, a etapa de dosagem foi feita utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica, em que se obteve como resultado a média da resposta instrumental de 0,2552 (média em absorvância de três leituras) e o seu desvio-padrão de

0,0030 (desvio-padrão em absorvância de três leituras). Foi feita uma diluição de cinco vezes na solução de leitura. O P-rem do solo foi de 31,9 mg/L. O extrator e demais soluções foram medidos na temperatura de 22 ± 3 °C. A curva-padrão de calibração do instrumento foi obtida conforme os valores encontrados no quadro 10. A concentração encontrada na solução de leitura foi de 1,9103 mg/L de Mn, e o teor no solo, de 95,5125 mg/dm³ de Mn disponível.

Quadro 10. Curva de calibração para Mn

Pontos	R	xi	yi	média	desvio-padrão
0	1	0	0	0,0030	0,0026
	2	0	0,005		
	3	0	0,004		
1	1	1	0,1438	0,1429	0,0010
	2	1	0,1432		
	3	1	0,1418		
2	1	2	0,2862	0,2836	0,0041
	2	2	0,2789		
	3	2	0,2858		
3	1	3	0,4192	0,4082	0,0097
	2	3	0,4041		
	3	3	0,4012		
4	1	4	0,5186	0,5148	0,0043
	2	4	0,5157		
	3	4	0,5102		
5	1	5	0,6298	0,6257	0,0047
	2	5	0,6205		
	3	5	0,6267		

Informações dos resultados da amostra de solo para cálculo da incerteza de Fe disponível

Depois de uma amostra de solo passar pela etapa de extração, a etapa de dosagem foi feita usando um espectrofotômetro de absorção atômica, em que se obteve como resultado a média da resposta instrumental de 0,1651 (média em absorvância de três leituras) e o seu desvio-padrão de 0,0024 (desvio-padrão em absorvância de três leituras). O P-rem do solo foi de 31,9 mg/L. O extrator e demais soluções foram medidos na temperatura

de 22 ± 3 °C. A curva-padrão de calibração do instrumento foi obtida conforme os valores observados no quadro 11. A concentração encontrada na solução de leitura foi de 3,6591 mg/L de Fe, e o teor no solo, de 36,59 mg/dm³ de Fe disponível.

Quadro 11. Curva de calibração para Fe

Pontos	r	X _i (mg/L)	y _i (ABS)	Média	Desvio-padrão
0	1	0	0	0,0000	0,0000
	2	0	0		
	3	0	0		
1	1	3	0,1604	0,1600	0,0003
	2	3	0,1598		
	3	3	0,1599		
2	1	6	0,2946	0,2972	0,0025
	2	6	0,2995		
	3	6	0,2974		
3	1	9	0,4109	0,4052	0,0052
	2	9	0,4006		
	3	9	0,4042		
4	1	12	0,5249	0,5231	0,0026
	2	12	0,5201		
	3	12	0,5244		
5	1	15	0,6243	0,6238	0,0006
	2	15	0,6239		
	3	15	0,6231		

Informações dos resultados da amostra de solo para cálculo da incerteza de Zn disponível

Após uma amostra de solo passar pela etapa de extração, a etapa de dosagem foi feita usando um espectrofotômetro de absorção atômica, em que se obteve como resultado a média da resposta instrumental de 0,0385 (média em absorvância de três leituras) e o seu desvio-padrão de 0,00065 (desvio-padrão em absorvância de três leituras). O P-rem do solo foi de 31,9 mg/L. O extrator e demais soluções foram medidos na temperatura de 22 ± 3 °C. A curva-padrão de calibração do instrumento foi obtida conforme os valores encontrados no quadro 12. A concentração encontrada na solução de leitura foi de 0,1824 mg/L de Zn, e o teor no solo, de 1,82 mg/dm³ de Zn disponível.

Quadro 12. Curva de calibração para Zn

Pontos	r	X _i (mg/L)	y _i (ABS)	Média	Desvio-padrão
0	1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2	0,0000	0,0000		
	3	0,0000	0,0000		
1	1	0,4000	0,0950	0,0949	0,0011
	2	0,4000	0,0938		
	3	0,4000	0,0959		
2	1	0,8000	0,1774	0,1777	0,0004
	2	0,8000	0,1775		
	3	0,8000	0,1782		
3	1	1,2000	0,2494	0,2475	0,0022
	2	1,2000	0,2480		
	3	1,2000	0,2451		
4	1	1,6000	0,3136	0,3109	0,0037
	2	1,6000	0,3067		
	3	1,6000	0,3125		
5	1	2,0000	0,3681	0,3660	0,0022
	2	2,0000	0,3638		
	3	2,0000	0,3661		

Função de medição

$$Fe, Cu, Zn, Mn_{disponível} = \frac{(Abs - b_0) * V_E * f_D}{A_{solo}} + C_{GI} \quad (14)$$

em que:

Abs: absorvância na solução de leitura;

*b*₀: ponto de intercepto na curva de calibração do aparelho;

*b*₁: coeficiente angular da curva de calibração do aparelho;

*V*_E: volume do extrator adicionado, em mL;

*A*_{solo}: volume da amostra de solo (TFSA), em cm³;

*C*_{GI}: fator de correção devido a erros sistemáticos das grandezas de influência, como a concentração de HCl e H₂SO₄, rotação e tempo de agitação e tempo de decantação;

*f*_D: fator de diluição, caso necessário;

$$f_D = V_f / V_i; \quad (15)$$

*V*_f: volume final; e

*V*_i: volume do extrato.

Para cálculo da incerteza na análise dos micronutrientes (Fe, Cu, Zn e Mn) disponíveis, consideraram-se as mesmas fontes de incertezas-padrão usadas para o P disponível na fase de extração, já que esses elementos são quantificados simultaneamente no mesmo extrato. Deve-se ressaltar que as incertezas da curva de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica e as incertezas das grandezas de influência foram calculadas para cada elemento, utilizando-se o mesmo procedimento descrito para o P disponível.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2. Estudo de robustez

5.2.1. Estudo de robustez para determinação do P disponível

Pelo teste de robustez, constata-se que todas as grandezas de influência, concentração de HCl e H₂SO₄, tempo de agitação, rotação do agitador e tempo de decantação afetaram significativamente o mensurando, como pode ser observado pela análise de regressão, em que todas essas grandezas têm seus coeficientes de regressão significativos pelo teste t ($p < 0,05$) (Quadro 13). Portanto, elas devem ser consideradas para o cálculo da incerteza de P disponível. Além disso, também foi calculada a incerteza devido à regressão, obtendo-se o valor de 0,8940.

Pela análise de variância (Quadro 14), observa-se que a falta de ajustamento não foi significativa ($p > 0,05$ pelo teste F), demonstrando que o modelo proporciona representação das observações.

No que se refere à relação entre as médias e os desvios-padrão (repetibilidade) dos teores de P disponível para os solos no ponto central, tem-se a equação de regressão linear simples: desvio-padrão = $0,0357 + 0,018 \text{ Média}$ e $R^2 = 0,9969$ (Figura 2). Essa informação é importante no cálculo de incerteza, já que as observações de todos os solos foram padronizadas para trabalhar com teores diferentes.

Quadro 13. Coeficientes significativos da regressão pelo teste t, com os respectivos desvios-padrão, o R² da regressão e a incerteza da regressão para P disponível

Variáveis	Coeficiente	Desvio-padrão	t	p
HCl	527,7000	94,0900	5,61	0,000
H ₂ SO ₄	-17294,0000	4706,0000	-3,68	0,000
(H ₂ SO ₄) ²	791555,0000	188872,0000	4,19	0,000
T.agitação	2,3100	0,3149	7,34	0,000
Rotação	-0,8414	0,3058	-2,75	0,006
(Rotação) ²	0,0041	0,0009	4,82	0,000
T.decantação	7,4660	2,9350	2,54	0,011
(T.decantação) ²	-0,2010	0,0916	-2,19	0,028

R²: 0,3238

U_{regressão} (%):0,8940

Quadro 14. Análise de variância da regressão para P disponível

Fonte	GI	SQ	QM	F	P
Regressão	6	930032	155005	144,340	0,000
(Resíduo)	(1886)	(2025410)	(1074)		
Falta de ajustamento	75	82006	1093	1,019	0,458
Erro puro	1811	1943404	1073		
Total	1892	2955443			

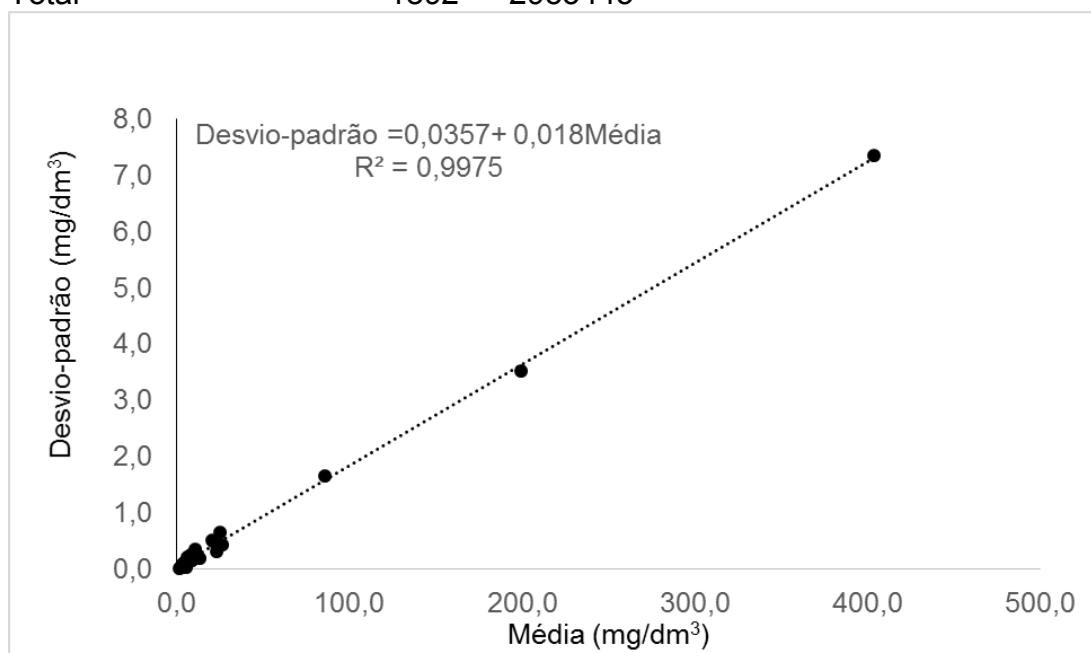


Figura 2. Relação entre a média e o desvio-padrão (repetibilidade) dos teores médios de P disponível no ponto central.

5.2.2. Estudo de robustez para K disponível

Pelo teste de robustez, constata-se que as grandezas de influência, concentração do HCl e H₂SO₄, rotação do agitador e tempo de decantação afetaram significativamente o mensurando, como pode ser observado pela análise de regressão, em que todas essas grandezas tiveram seus coeficientes de regressão significativos pelo teste t ($p < 0,05$) (Quadro 15). Portanto, elas devem ser consideradas no cálculo da incerteza para o K disponível. Ademais, também foi calculada a incerteza devido à regressão, obtendo-se o valor de 1,1640, para ser empregado no cálculo da regressão.

Pela análise de variância (Quadro 16), observa-se que a falta de ajustamento não foi significativa ($p > 0,05$ pelo teste F), demonstrando que o modelo proporciona boa representação das observações.

Na figura 3, observa-se a relação entre as médias e os desvios-padrão (repetibilidade) dos teores de K disponível para cada solo no ponto central, que teve uma equação de regressão linear simples: desvio-padrão = $0,0958 + 0,0087\text{Média}$; e R^2 de 0,9887. Essas informações são importantes no cálculo de incerteza, que será usado no item específico.

Quadro 15. Coeficientes significativos da regressão pelo teste t, com os respectivos desvios-padrão, o R^2 da regressão e a incerteza da regressão para K disponível

Variáveis	Coeficiente	Desvio-padrão	t	p
HCl	-114,420	20,930	-5,470	0,000
H ₂ SO ₄	-5658,800	799,700	-7,080	0,000
(H ₂ SO ₄) ²	216875	32326	6,710	0,000
Rotação	0,08848	0,00524	16,890	0,000
T.decantação	2,6420	0,6169	4,280	0,000
(T.decantação) ²	-0,0619	0,0193	-3,210	0,001
<hr/>				
$R^2=0,2106$				
$U_{regressão} (\%): 1,1640$				

Quadro 16. Análise de variância da regressão para K disponível

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	6	26266	4377,6	83,110	0,000
Resíduo	1886	99347	52,7		
Falta de ajustamento	75	5007	66,8	1,281	0,054
Erro Puro	1811	94341	52,1		
Total	1892	125613			

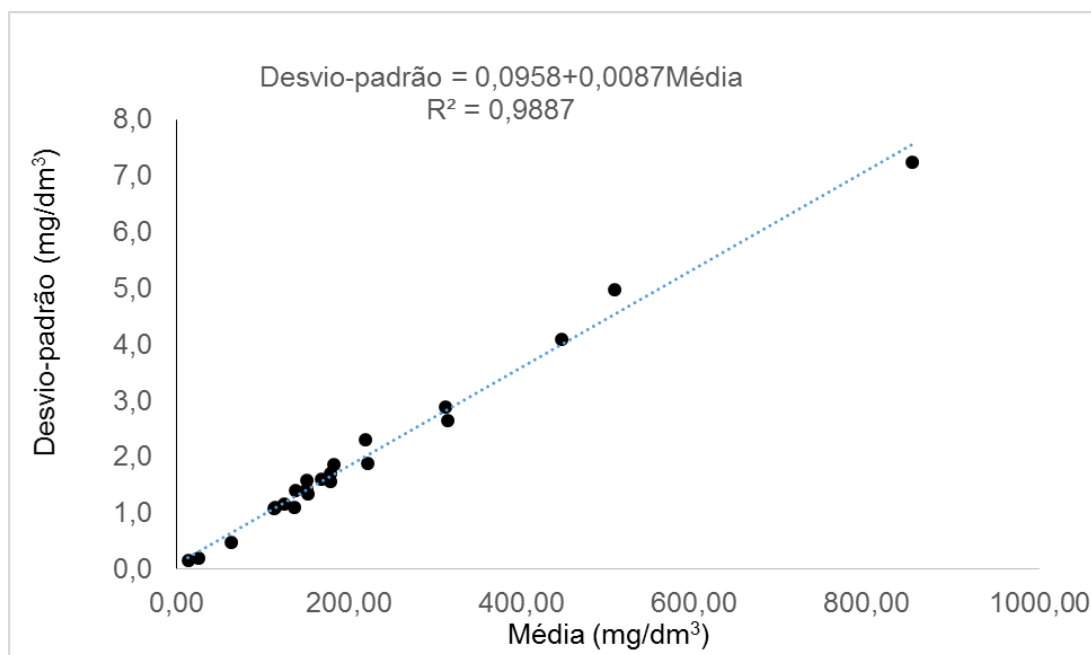


Figura 3. Relação entre a média e o desvio-padrão (repetibilidade) dos teores de K disponível no ponto central.

5.2.3. Estudo de robustez para Cu disponível

Pelo teste de robustez, constata-se que todas as grandezas de influência, concentração do HCl e H₂SO₄, tempo e rotação do agitador e tempo de decantação afetaram significativamente o mensurando, como pode ser observado pela análise de regressão, em que todas essas grandezas apresentaram os coeficientes de regressão significativos pelo teste t ($p < 0,05$) (Quadro 17). Portanto, elas devem ser consideradas para cálculo da incerteza do Cu disponível. Além disso, também foi calculada a incerteza devido à regressão, que é de 0,8876 % para o Cu disponível.

Pela análise de variância (Quadro 18), observa-se que a falta de ajustamento não foi significativa ($p > 0,05$ pelo teste F), o que demonstra que o modelo proporciona boa representação das observações.

Na figura 4, observa-se a relação entre as médias e os desvios-padrão (repetibilidade) dos teores de Cu disponível para cada solo no ponto central, em que a regressão linear simples é: desvio-padrão = $0,0016 + 0,0149 \text{Média}$; $R^2 = 0,9232$. Essa informação é importante no cálculo de incerteza, que será tratado em item posterior.

Quadro 17. Coeficientes significativos da regressão pelo teste t, com os respectivos desvios-padrão, o R^2 da regressão e a incerteza da regressão para Cu disponível

Variáveis	Coeficiente	Desvio-padrão	t	p
Intercepto	-418,80	205,40	-2,0400	0,042
HCl	19170,00	8207,00	2,3400	0,020
(HCl) ²	-193739,00	81936,00	-2,36	0,018
H ₂ SO ₄	-4617,00	2517,00	-1,83	0,067
T.agitação	-2,42	1,58	-1,53	0,126
Rotação	0,61	1,15	0,53	0,597
(Rotação) ²	0,01	0,00	5,89	0,000
T.decantação	5,37	3,09	1,74	0,083
T.decantação ²	-0,18	0,09	-2,04	0,042
(HCl)(Rotação)	-100,28	44,92	-2,23	0,026
(HCl) ² (Rotação)	1057,30	448,50	2,36	0,019
(H ₂ SO ₄)(Rotação)	23,80	10,36	2,3	0,022
(H ₂ SO ₄)(T.decantação)	232,70	103,60	2,25	0,025
(T.agitação)(Rotação)	0,02	0,01	2,63	0,009
<hr/>				
R ² =0,3849				
U _{regressão} (%)=0,8876				

Quadro 18. Análise de variância da regressão para Cu disponível

Fonte	DF	SS	MS	F	P
Regressão	13	998839	76834	90,430	0,000
(Resíduo)	1878	1595695	850		
Falta de ajustamento	68	43204	635	0,740	0,944
Erro puro	1810	1552490	858		
Total	1891	2594533			

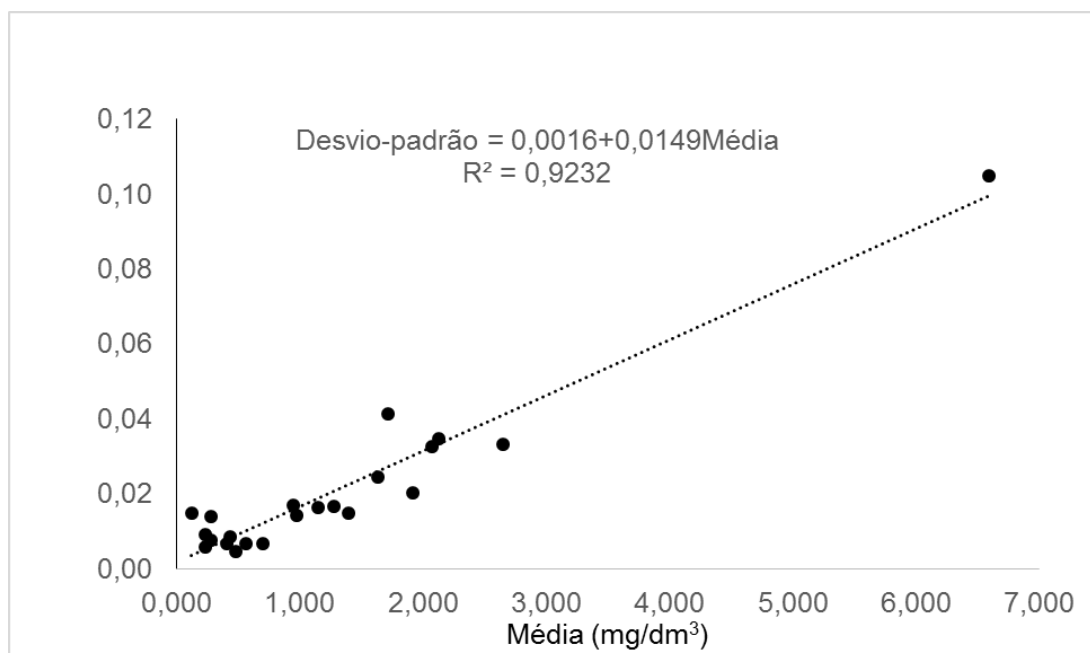


Figura 4. Relação entre a média e o desvio-padrão (repetibilidade) dos teores de Cu disponível no ponto central.

5.2.4. Estudo de robustez para Mn disponível

Pelo teste de robustez, constata-se que todas as grandezas de influência, concentração do HCl e H₂SO₄, rotação do agitador e tempo de decantação afetaram significativamente o mensurando, como pode ser observado pela análise de regressão, em que todas essas grandezas têm os coeficientes significativos pelo teste t ($p < 0,05$) (Quadro 19). Assim, elas devem ser consideradas para cálculo da incerteza do Mn disponível. Além disso, também foi calculada a incerteza devido à regressão, que é de 0,8349 % para o Mn disponível.

Pela análise de variância (Quadro 20), observa-se que a falta de ajustamento não foi significativa ($p > 0,05$ pelo teste F), demonstrando que o modelo proporciona boa representação das observações.

Na figura 5, observa-se a relação entre as médias e os desvios-padrão (repetibilidade) dos teores de Cu disponível para cada solo no ponto central. Essa informação é importante no cálculo de incerteza, que será tratado em item posterior.

Quadro 19. Coeficientes significativos da regressão pelo teste t, com os respectivos desvios-padrão, o R^2 da regressão e a incerteza da regressão para Mn disponível

Variáveis	Coeficiente	Desvio-padrão	t	p
HCl	-8796,000	3625,000	-2,430	0,015
(HCl) ²	91760,000	36195,000	2,540	0,011
H ₂ SO ₄	-609,000	2566,000	-0,240	0,812
(H ₂ SO ₄) ²	-673029,000	226854,000	-2,970	0,003
T.agitação	-61,560	29,700	-2,070	0,038
(T.agitação) ²	6,631	2,922	2,270	0,023
Rotação	1,306	0,737	1,770	0,077
Rotação ²	-0,007	0,003	-2,040	0,041
T.decantação	41,210	14,820	2,780	0,005
T.decantação ²	-1,148	0,509	-2,250	0,024
(HCl)(Rotação)	48,410	19,920	2,430	0,015
(HCl) ² (Rotação)	-486,900	198,900	-2,450	0,014
(H ₂ SO ₄) ² (T.decantação)	94436,000	25972,000	3,640	0,000
(H ₂ SO ₄) ² (T.decantação) ²	-2855,200	809,600	-3,530	0,000
(T.agitação)(Rotação)	0,7948	0,3379	2,350	0,019
(T.agitação)(Rotação) ²	-0,0024	0,0009	-2,560	0,011
(T.agitação) ² (Rotação) ²	-0,0834	0,0333	-2,510	0,012
(T.agitação) ² (Rotação) ²	0,0002	0,0001	2,690	0,007
(Rotação)(T.decantação)	-0,6061	0,1799	-3,370	0,001
(Rotação)(T.decantação) ²	0,0189	0,0061	3,100	0,002
(Rotação) ² (T.decantação)	0,0018	0,0005	3,430	0,001
(Rotação) ² (T.decantação) ²	-0,0001	0,0000	-3,190	0,001
R ² =0,6318				
Uregressão (%)=0,8349				

Quadro 20. Análise de variância da regressão para Mn disponível

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	22	559842	25447,000	145,530	0,000
Resíduo	1870	326986	175,000		
Falta de ajustamento	60	11775	196,250	1,127	0,283
Erro puro	1810	315211	174,150		
Total	1892	886827			

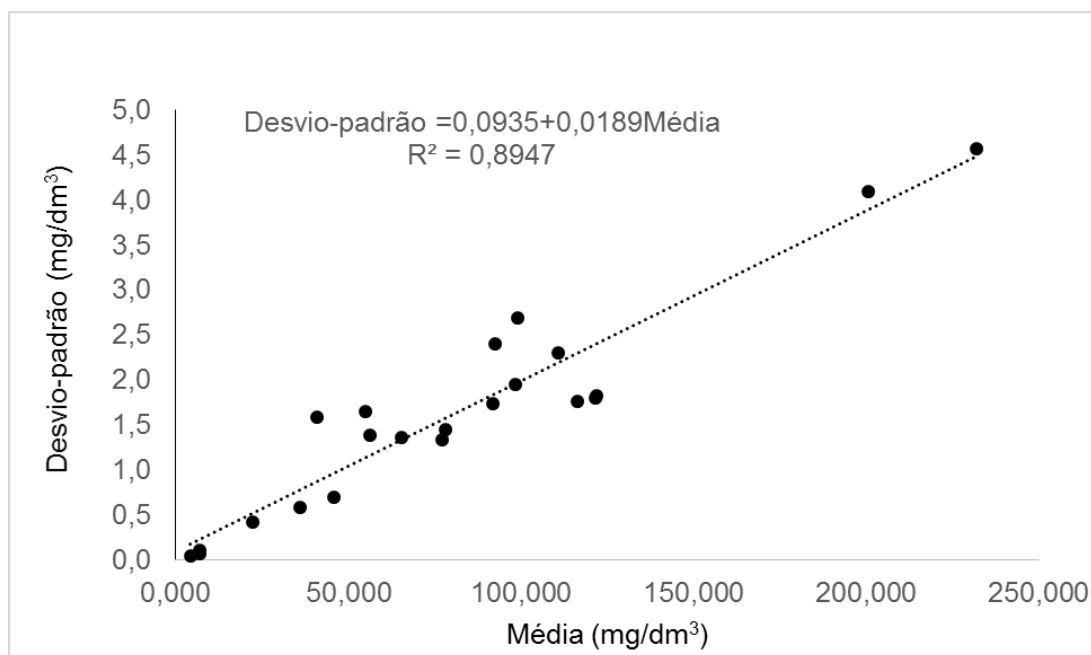


Figura 5. Relação entre a média e o desvio-padrão (repetibilidade) dos teores de Mn disponível no ponto central.

5.2.5. Estudo de robustez para Fe disponível

Pelo teste de robustez, constata-se que todas as grandezas de influência, concentração do HCl e H₂SO₄, tempo e rotação do agitador e tempo de decantação afetaram significativamente o mensurando, conforme pode ser observado pela análise de regressão, em que todas essas grandezas são significativas pelo teste t ($p < 0,05$) (Quadro 21). Logo, elas devem ser consideradas para cálculo da incerteza do Fe disponível. Além disso, também foi calculada a incerteza devido à regressão, que é de 0,7903 % para o Fe disponível.

Pela análise de variância (Quadro 22), observa-se que a falta de ajustamento não foi significativa ($p > 0,05$ pelo teste F), o que demonstra que o modelo proporciona boa representação das observações.

Na figura 6, observa-se a relação entre as médias e os desvios-padrão (repetibilidade) dos teores de Fe disponível para cada solo no ponto central, em que a regressão linear simples é: $\text{Desvio-padrão} = 0,0265 + 0,0195 \text{Média}$, $R^2 = 0,9577$. Essa informação é importante no cálculo de incerteza, que será tratado em item posterior.

Quadro 21. Coeficientes significativos da regressão pelo teste t, com os respectivos desvios-padrão, o R^2 da regressão e a incerteza da regressão para Fe disponível

Variáveis	Coeficiente	Desvio-padrão	t	p
Intecepto	-11553,0	2246,0	-5,140	0,000
HCl	471460,0	91318,0	5,160	0,000
(HCl) ²	-4626774,0	911411,0	-5,080	0,000
H ₂ SO ₄	1624100,0	365271,0	4,450	0,000
T.agitação	-57211313,0	14582575,0	-3,920	0,000
Rotação	1,610	0,364	4,420	0,000
Rotação ²	-1,249	0,411	-3,040	0,002
T.decantação	0,005	0,001	4,810	0,000
T.decantação ²	5,768	0,273	21,130	0,000
(HCl)(H ₂ SO ₄)	-67063844	14880546	-4,510	0,000
(HCl)(H ₂ SO ₄) ²	2369312420	594062839	3,990	0,000
(HCl) ² (H ₂ SO ₄)	658720650	148515710	4,440	0,000
(HCl) ² (H ₂ SO ₄) ²	-23193800000	5929054183	-3,910	0,000
$R^2 = 0,4853$				
$U_{\text{regressão}} (\%) = 0,7903$				

Quadro 22. Análise de variância da regressão para Fe disponível

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	12	2507277	208940	147,48	0,000
Resíduo	1879	2662081	1416,75		
Falta de ajustamento	69	100272	1453,22	1,02674	0,425
Erro puro	1810	2561809	1415,36		
Total	1891,0	5169358			

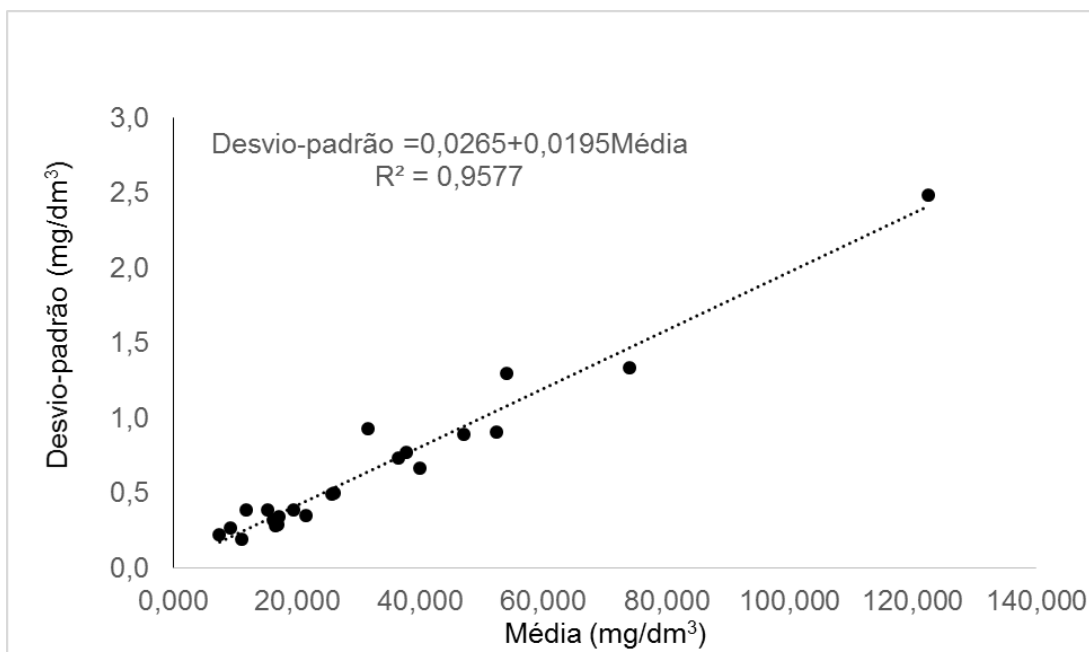


Figura 6. Relação entre a média e o desvio-padrão (repetibilidade) dos teores de Fe disponível no ponto central.

5.2.6. Estudo de robustez para Zn disponível

Pelo teste de robustez, constata-se que todas as grandezas de influência, concentração do HCl e H₂SO₄, tempo e rotação do agitador e tempo de decantação afetaram significativamente o mensurando, como pode ser observado pela análise de regressão, em que todas essas grandezas são significativas pelo teste t ($p < 0,05$) (Quadro 23). Portanto, elas devem ser consideradas para cálculo da incerteza do Zn disponível. Além disso, também foi calculada a incerteza devido à regressão, que é de 0,9090% para o Zn disponível.

Pela análise de variância (Quadro 24), observa-se que a falta de ajustamento não foi significativa ($p > 0,05$ pelo teste F), demonstrando que o modelo proporciona boa representação das observações.

Na figura 7, observa-se a relação entre as médias e os desvios-padrão (repetibilidade) dos teores de Zn disponível para cada solo, em que a equação de regressão simples é: Desvio-padrão = $-0,0038 + 0,0118$ Média, $R^2 = 0,9837$. Essa informação é importante no cálculo de incerteza, que será tratado em item posterior.

Quadro 23. Coeficientes significativos da regressão pelo teste t, com os respectivos desvios-padrão, o R² da regressão e a incerteza da regressão para Zn disponível

Variáveis	Coeficiente	Desvio-padrão	t	p
Intercepto	-166,32	13,61	-12,220	0,000
HCl	572,20	217,00	2,640	0,008
H ₂ SO ₄	2244,30	868,10	2,590	0,010
T.agitação	0,580	0,117	4,970	0,000
Rotação	0,504	0,044	11,520	0,000
T.decantação	5,012	0,490	10,230	0,000
(HCl)(H ₂ SO ₄)	-35989,0	17136,0	-2,100	0,036
(agitação)(T.decantação)	-0,014	0,003	-5,390	0,000

R²=4907
 U_{regressão} 0, (%)= 0,9090

Quadro 24. Análise de variância da regressão para Zn disponível

Fonte	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	7,0	263854,0	37693,0	259,330	0,000
Resíduo	1884,0	273841,0	145,0		
Falta de ajustamento	74,0	13026,0	176,0	1,220	0,100
Erro puro	1810,0	260815,0	144,0		
Total	1891,0	537695,0			

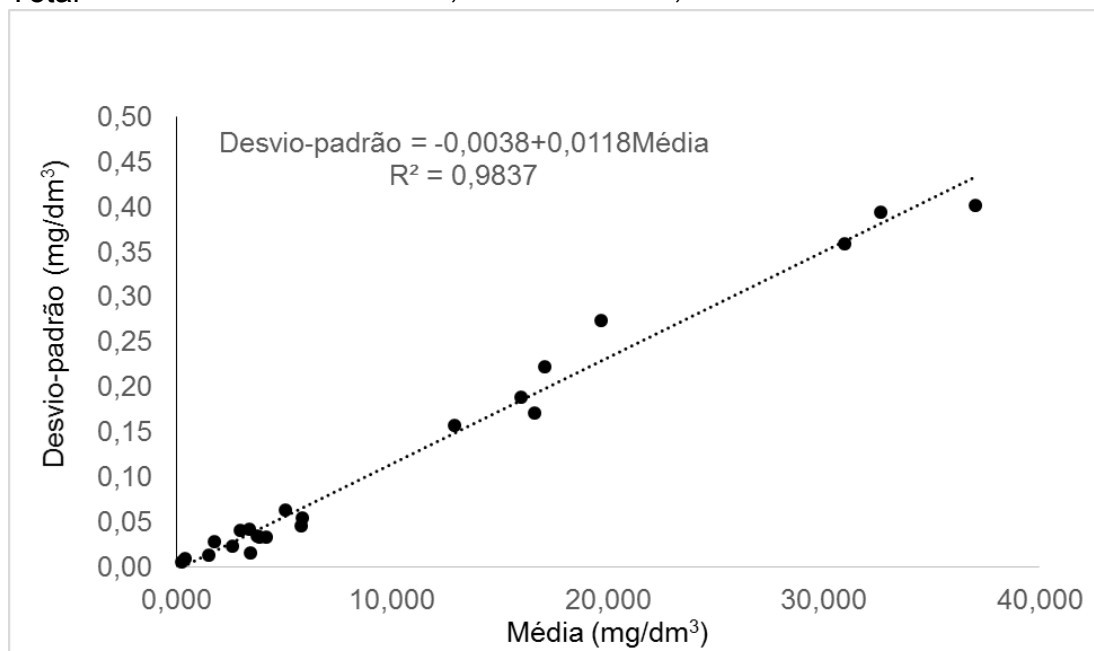


Figura 7. Relação entre a média e o desvio-padrão (repetibilidade) dos teores de Zn disponível no ponto central.

5.3. Estudo de incerteza

5.3.1. Fósforo disponível extraído por Mehlich-1

Cálculo das fontes de incerteza

Volume do solo medido (A_{solo})

A variabilidade da medição do volume (10 cm^3) dos solos não tem relação significativa pelo teste F ($p > 0,05$), pela análise de correlação, com o teor de argila do solo nem com o P-rem. Dessa forma, a variabilidade usada para cálculo da incerteza foi a média dos coeficientes de variações do volume de todos os solos: 1,1265%. Como não há calibração do cachimbo, usou-se apenas a repetibilidade como fonte de incerteza para o volume do solo medido.

Volume do extrator (V_E)

Na medição dos volumes foram usadas pipetas, e as fontes de incerteza foram a temperatura, a calibração e a repetibilidade. Considerando que a pipeta foi calibrada na temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, qualquer variação de temperatura, em relação a esse valor, acarreta variação no volume do líquido medido. Assim, essa incerteza foi calculada a partir da estimativa da variação de temperatura e do coeficiente de expansão volumétrico. No entanto, a expansão do volume do líquido é consideravelmente maior do que a expansão do volume do frasco, o que faz com que a incerteza associada ao frasco seja desprezível (Eurachem/Citac, 2012).

Foram considerados, para os cálculos de incerteza devido à temperatura, o coeficiente de expansão volumétrico da água igual a $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, o volume de 100 mL (V_E), a variação da temperatura de $3 \text{ }^\circ\text{C}$ e a distribuição retangular (raiz quadrada de 3), conforme recomendado pelo Eurachem/Citac (2012).

$$u_{\text{temperatura}} = \frac{2,1 \times 10^{-4} * 100 * 3}{\sqrt{3}} = 0,036 \text{ mL}$$

Os desvios-padrão para os volumes medidos nas 11 pipetas de 100 mL que compõem o sistema semiautomático não permitiram diferenciar entre as pipetas, como mostra o teste F máximo ($p > 0,05$), que compara a maior variância (pipeta 5) com o menor valor (pipeta 8) (Quadro 25). Foi

calculada a média entre os valores de desvios-padrão, 0,0751 mL (Quadro 25), para servir de referência para a repetibilidade.

Quadro 25. Desvios-padrão das repetições de cada pipeta do sistema semiautomático de 100 mL e o teste F para avaliar a variância das pipetas 5 e 8

Pipeta	Desvio-padrão (mL)	Pipeta	Desvio-padrão (mL)	Pipeta	Desvio- Padrão (mL)
1	0,0755	5	0,0930	9	0,0661
2	0,0890	6	0,0775	10	0,0742
3	0,0708	7	0,0585	11	0,0848
4	0,0895	8	0,0476		
Média = 0,0751					
Teste F máximo para avaliar variância das pipetas 5 e 8					
<u>Variância 5</u>		<u>Variância 8</u>		F = 3,8118	p = 0,2232
0,00864		0,00226			

A referência para calibração informada pelo fabricante das pipetas especifica os valores de $100 \pm 0,12$ mL. Considerou-se, no cálculo da incerteza devido à calibração, uma distribuição triangular (raiz quadrada de 6), conforme recomendado pelo Eurachem/Citac (2012).

$$u_{\text{calibração}} = \frac{0,12}{\sqrt{6}} = 0,04899 \text{ mL}$$

Dessa forma, tem-se a incerteza do volume do extrator (V_E):

$$u(V_E) = \sqrt{(u_{\text{Temperatura}})^2 + (u_{\text{repetibilidade}})^2 + (u_{\text{calibração}})^2} \quad (16)$$

$$u(V_E) = \sqrt{(0,036)^2 + (0,0751)^2 + (0,04899)^2} = 0,096623 \text{ mL}$$

Volume da alíquota retirado do sobrenadante (V_A)

Na medição do volume foram usadas pipetas, e as fontes de incerteza foram a temperatura, a calibração e a repetibilidade.

Consideraram-se, para os cálculos de incerteza devido à temperatura, o coeficiente de expansão volumétrico da água igual a $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o volume de 5 mL (volume da alíquota retirado do sobrenadante), a

variação da temperatura de 3 °C e a distribuição retangular (raiz quadrada de 3), conforme recomendado pelo Eurachem/Citac (2012).

$$u_{temperatura} = \frac{2,1 \times 10^{-4} * 5 * 3}{\sqrt{3}} = 0,00181 \text{ mL}$$

Os resultados encontrados para a repetibilidade – quanto aos volumes medidos pelas pipetas de 5 mL no sistema semiautomático – não mostraram diferenças entre as pipetas, como demonstram os valores de desvio-padrão para todas as pipetas e o teste F máximo ($p > 0,05$), que compara a maior variância (pipeta 11) com a menor (pipeta 5) (Quadro 26). O valor de referência para a repetibilidade foi de 0,0742 mL (Quadro 26), que é a média dos desvios-padrão obtidos para todas as pipetas de 5 mL.

Quadro 26. Desvio-padrão das repetições de cada pipeta do sistema semiautomático de 5 mL e o teste F máximo para avaliar a variância das pipetas 3 e 11

Pipeta	Desvio-padrão (mL)	Pipeta	Desvio-padrão (mL)	Pipeta	Desvio-Padrão (mL)
1	0,0715	5	0,0769	9	0,0805
2	0,0658	6	0,0730	10	0,0667
3	0,0596	7	0,0795	11	0,0964
4	0,0614	8	0,0845		
Média = 0,0742					
Teste F para avaliar variância das pipetas 5 e 11					
<u>Variância Pipeta 3</u>		<u>Variância Pipeta 11</u>		F = 2,6176	p = 0,2666
0,00355		0,00929			

A referência para calibração informada pelo fabricante das pipetas especifica os valores de $5 \pm 0,015$ mL. Considerou-se, no cálculo da incerteza devido à calibração, uma distribuição triangular (raiz quadrada de 6), conforme recomendado pelo Eurachem/Citac (2012).

$$u_{calibração} = \frac{0,015}{\sqrt{6}} = 0,0061237 \text{ mL}$$

Assim, a incerteza do volume da alíquota retirado do sobrenadante (V_A) é:

$$u(V_A) = \sqrt{(u_{\text{temperatura}})^2 + (u_{\text{repetibilidade}})^2 + (u_{\text{calibração}})^2} \quad (17)$$

$$u(V_A) = \sqrt{(0,00181)^2 + (0,0742)^2 + (0,0061237)^2} = 0,07447 \text{ mL}$$

Volume de Leitura (V_L)

Trata-se do volume final do qual se fez a leitura no espectrofotômetro-UV, que corresponde à soma do volume da alíquota retirado do sobrenadante (5 mL) com o volume do reagente de trabalho (V_{RT}) adicionado (5 mL); o V_{RT} foi adicionado por meio de um dispensador para frascos. A incerteza do V_L foi calculada pela soma da incerteza do volume da alíquota mais a incerteza do dispensador (Equação 18).

$$u(V_L) = \sqrt{(u(V_A))^2 + (u(V_{RT}))^2} \quad (18)$$

Como já foi calculada a incerteza devido ao volume da alíquota retirada do sobrenadante (0,07447 mL), calculou-se a incerteza devido ao volume medido no dispensador, que é a soma das incertezas devido à temperatura, à calibração e à repetibilidade.

No que se refere à incerteza do dispensador, a incerteza gerada devido à variação da temperatura foi calculada considerando-se o coeficiente de expansão volumétrico da água igual a $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o volume de 5 mL (volume do RT), a variação da temperatura de $3 \text{ } ^\circ\text{C}$ e a distribuição retangular (raiz quadrada de 3), de acordo com Eurachem/Citac (2012), conforme descrito a seguir.

$$u_{\text{temperatura}} = \frac{2,1 * 10^{-4} * 5 * 3}{\sqrt{3}} = 0,00181 \text{ mL}$$

Para a incerteza devido à calibração do dispensador, foi considerada a incerteza informada pelo fabricante ($\pm 0,5\%$) e uma distribuição triangular (raiz quadrada de 6), conforme Eurachem/Citac (2012), calculando-se como descrito a seguir.

$$u_{\text{calibração}} = \frac{(0,005 * 5)}{\sqrt{6}} = 0,01020 \text{ mL}$$

No tocante à incerteza devido à repetibilidade do dispensador, foi considerada a informada pelo fabricante (0,1%) e uma distribuição triangular (raiz quadrada de 6), conforme Eurachem/Citac (2012), calculando-se como descrito a seguir.

$$u_{repetibilidade} = \frac{(0,001*5)}{\sqrt{6}} = 0,002041 \text{ mL}$$

Assim, a incerteza para o dispersador foi calculada conforme a equação 17.

$$u_{Dispensador} = \sqrt{(u_{Temperatura})^2 + (u_{calibração})^2 + (u_{repetibilidade})^2} \quad (19)$$

$$u_{Dispensador} = \sqrt{(0,00181)^2 + 0,01020^2 + (0,002041)^2} = 0,010558 \text{ mL}$$

No procedimento operacional padrão, a incerteza devido ao volume de leitura (V_L) é a soma das incertezas referentes aos volumes da alíquota e do dispensador, calculada como descrito a seguir.

$$u(V_L) = \sqrt{(0,07447)^2 + (0,010558)^2} = 0,07521 \text{ mL}$$

Caso haja necessidade de diluição, passa a existir uma incerteza adicional devido ao fator de diluição, conforme o item relacionado à diluição, que se encontra na função de medição. No entanto, a alíquota retirada do sobrenadante pelo sistema semiautomático não é considerada, uma vez que essa alíquota da diluição não foi retirada pelo sistema semiautomático e sim por pipeta automática; logo, no cálculo da incerteza referente ao volume de leitura (V_L), a equação 18 deve ser substituída pela equação 20.

$$u(V_L) = \sqrt{(u(V_{pipeta}))^2 + (u(V_{Dispensador}))^2} \quad (20)$$

Diluição

Quando há necessidade de diluição, existem duas incertezas associadas ao procedimento: uma associada ao volume da alíquota retirado da amostra (V_i) e outra ao volume final (V_f) que se deseja atingir. Como em laboratórios de análise de solo, normalmente, se utilizam pipetas automáticas para fazer as diluições, o V_i tem associadas as incertezas da

temperatura, repetibilidade e calibração. Já o V_f tem associadas as incertezas relacionadas ao V_i e ao volume do extrator adicionado para medição (V_{ad}), uma vez que $V_f = V_i + V_{ad}$, assim como também V_{ad} tem associadas as incertezas da temperatura, repetibilidade e calibração.

Para V_i :

$$u(v_i) = \sqrt{(u_{temperatura})^2 + (u_{calibração})^2 (u_{repetibilidade})^2} \quad (21)$$

Para V_{ad} :

$$u(v_{ad}) = \sqrt{(u_{temperatura})^2 + (u_{calibração})^2 (u_{repetibilidade})^2} \quad (22)$$

A incerteza relacionada ao V_f [$u(V_f)$] é calculada pela Equação 23:

$$u(v_f) = \sqrt{(u_{v_i})^2 + (u_{v_{ad}})^2} \quad (23)$$

A incerteza relacionada ao fator de diluição (f_D) está relacionada aos volumes inicial (V_i) e final (V_f) e é calculada com base na relação V_f/V_i por meio da Equação 24:

$$u(f_D) = \frac{V_f}{V_i} \sqrt{\left(\frac{u_{v_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{v_f}}{V_f}\right)^2} \quad (24)$$

Incerteza associada à curva de calibração do aparelho

Foi testada a homocedasticidade (teste F máximo) entre os pontos de maior e menor variância da curva de calibração (Quadro 27). Como o valor foi significativo ($p < 0,05$), a regressão linear foi ajustada pelo Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (MMQP), conforme Mapa-Brasil (2011).

Quadro 27. Teste F máximo para avaliar a homocedasticidade da curva de calibração para P disponível

Maior desvio-padrão (ponto 5)	Menor desvio-padrão (ponto 1)	F	p-valor
0,0136	0,00173	61,77	0,0318

Os parâmetros calculados para a curva de regressão linear, com os respectivos desvios-padrão, foram: $b_w = 0,322456$; $a_w = 0,000794$; $s(b_w) = 0,002149$; $s(a_w) = 0,001614$; $Cov(a_w, b_w) = -3,025 \cdot 10^{-6}$; $R^2 = 0,9985$.

A incerteza-padrão da curva de regressão linear de primeiro grau foi calculada usando-se a equação 10 (EURACHEM/CITAC, 2012; MAPA-BRASIL, 2011):

$$u_{calib}[P] = \sqrt{\frac{(0,0049)^2}{1} + (0,001614)^2 + (0,691)^2 * (0,00214)^2 + 2 * (0,691) * (-3,025 * 10^{-6})}{(0,3224)^2}}$$

$$u_{calib}[P] = 0,01554 \text{ mg/L}$$

Grandezas de influência

Incertezas referentes às concentrações dos ácidos no extrator

Com base no teste de robustez, há necessidade de conhecer as incertezas relacionadas com as concentrações de HCl e H₂SO₄ que compõem o extrator Mehlich-1. Assim, os ácidos HCl e H₂SO₄ foram padronizados com NaOH e biftalato de potássio, conforme Eurachem/Citac (2012), sendo as concentrações determinadas como $12,1997 \pm 0,1595$ mol/L para HCl e $18,1028 \pm 0,2525$ mol/L para H₂SO₄.

Foram preparados 10 litros de Mehlich-1 (0,05 mol/L HCL + 0,0125 mol/L H₂SO₄) a partir de 41 mL de HCl e 6,9 mL de H₂SO₄ padronizados, utilizando-se uma proveta de $50 \pm 0,5$ mL para medir o HCl e uma de $10 \pm 0,1$ mL para medir o H₂SO₄. Os ácido medidos foram adicionados em um balão de $2.000 \pm 0,6$ mL; completou-se o volume com água destilada e o transferiu para um barrilete. Depois, adicionou-se mais quatro vezes o mesmo volume de água do balão (2L), totalizando 10 L no barrilete. Para avaliar a repetibilidade, foram feitas 10 repetições de enchimento dos utensílios com líquido, seguido de pesagem dos recipientes: para a proveta de 50 mL (usada para HCl) obteve-se 0,09566 mL; para a de 10 mL (usada para H₂SO₄), 0,0457 mL; e para a de 2 L, 0,6634 mL e temperatura de 22 ± 3 °C.

Incerteza da concentração do HCl

$$u(\text{HCl} - \text{Mehlich} - 1) = 0,05 * \sqrt{\left(\frac{u(V_f)}{v_f}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{HCl})}{\text{HCl}}\right)^2 + \left(\frac{u(v_{\text{HCl}})}{V_{\text{HCl}}}\right)^2} \quad (25)$$

em que $u(V_f)$ é a incerteza do volume final (10.000 mL); $u(\text{HCl})$ é a incerteza da concentração do HCl concentrado (0,1595 mol/L); $u(V_{\text{HCl}})$ é a incerteza devido ao volume medido de HCl concentrado (41 mL); e 0,05 é a concentração final no Mehlich-1 de HCl.

Como o volume final (V_f) de 10.000 mL foi medido em balão de 2.000 mL, logo, corresponde à soma de cinco vezes a incerteza deste balão, em que se teve como fontes de incerteza a temperatura, a calibração e a repetitividade.

$$u(V_f) = \sqrt{5 * ((u_{\text{Temperatura}})^2 + (u_{\text{calibração}})^2 + (u_{\text{repetibilidade}})^2)^2} \quad (26)$$

Considerou-se, para os cálculos de incerteza devido à temperatura, o coeficiente de expansão volumétrico da água igual a $2,1 \times 10^{-4} 259,02, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o volume de 2.000 mL, a variação da temperatura de $3 \text{ } ^\circ\text{C}$ e a distribuição retangular (raiz quadrada de 3), conforme recomendado pelo Eurachem/Citac (2012).

No cálculo da incerteza devido à calibração considerou-se o valor declarado pelo fabricante (0,6 mL) e uma distribuição triangular (raiz quadrada de 6), conforme recomendado pelo Eurachem/Citac (2012).

A incerteza devido à repetibilidade ($u_{\text{repetibilidade}} = 0,6634 \text{ mL}$) foi obtida por repetições de medições e pesagem que corresponde ao desvio-padrão.

Substituindo as fontes de incerteza na equação 26, tem-se a incerteza do V_f :

$$u(V_f) = \sqrt{5 * \left(\left(\frac{2.000 * 2,1 * 10^{-4} * 3}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,6}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0,6634)^2\right)^2}$$

$$u(v_f) = 2,30187 \text{ mL}$$

A incerteza devido ao volume de HCl concentrado ($u(V_{\text{HCl}})$) foi obtida tendo como fontes de incerteza a temperatura, a calibração e a repetitividade.

$$u(V_{\text{HCl}}) = \sqrt{\left(\left(\frac{41 * 2,1 * 10^{-4} * 3}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0,0956)^2\right)}$$

$$u(V_{\text{HCl}}) = 0,22592 \text{ mL}$$

Substituindo os valores na equação 25, tem-se a incerteza da concentração do HCl no Mehlich-1:

$$u(\text{HCl} - \text{Mehlich} - 1) = 0,05 * \sqrt{\left(\left(\frac{2,30187}{10,000}\right)^2 + \left(\frac{0,1595}{12,1997}\right)^2 + \left(\frac{0,22592}{41}\right)^2\right)}$$

$$u(\text{HCl-Mehlich-1}) = 0,000710 \text{ mol/L}$$

Incerteza de H₂SO₄ no Mehlich-1

A incerteza de H₂SO₄ no extrator Mehlich-1 pode ser obtida pela equação 25, na qual $u(V_f)$ é a incerteza do volume final (10.000 mL); $u(\text{H}_2\text{SO}_4)$ é a incerteza da concentração do H₂SO₄ concentrado (0,2525 mol/L); $u(V_{\text{HCl}})$ é a incerteza devido ao volume medido de H₂SO₄ concentrado (6,9 mL); e 0,0125 é a concentração final no Mehlich-1 de H₂SO₄ (mol/L).

$$u(\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Mehlich} - 1) = 0,0125 * \sqrt{\left(\left(\frac{u(V_f)}{v_f}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{H}_2\text{SO}_4}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}\right)^2\right)} \quad (27)$$

Como a $u(V_f)$ já foi quantificada para HCl, falta apenas a $u(V_{\text{H}_2\text{SO}_4})$, que teve como fontes de incerteza a temperatura, a calibração e a repetitividade. Foram considerados o coeficiente de expansão volumétrico da água igual a $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, o volume de 6,9 mL, a variação da temperatura de 3 °C e a distribuição retangular (raiz quadrada de 3) para o cálculo da incerteza devido à temperatura, conforme recomendação do Eurachem/Citac (2000). No cálculo da incerteza devido à calibração, foi considerado o valor declarado pelo fabricante (0,1 mL) e uma distribuição triangular (raiz quadrada de 6), como recomendado pelo Eurachem/Citac (2012).

$$u(V_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = \sqrt{\left(\left(\frac{6,9 * 2,1 * 10^{-4} * 3}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0,0457)^2\right)}$$

$$u(V_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = 0,0613 \text{ mL}$$

Substituindo os valores na equação 27, tem-se a incerteza da concentração do H₂SO₄ no Mehlich-1:

$$u(H_2SO_4 - Mehlich - 1) = 0,0125 * \sqrt{\left(\frac{2,3018}{10.000}\right)^2 + \left(\frac{0,2525}{18,1028}\right)^2 + \left(\frac{0,0613}{6,9}\right)^2}$$
$$u(H_2SO_4-Mehlich-1)= 0,000206 \text{ mol/L}$$

Tempo de agitação

Devido ao tempo necessário para que a mesa agitadora atingisse a rotação desejada e o operador acionasse o botão da programação para que fosse iniciada a contagem, considerou-se uma variação de cinco segundos (0,0833 minutos), em relação ao tempo de agitação programado.

Rotação para agitação

A mesa agitadora utilizada apresenta coeficiente de variação de 4,8% da rotação informada no mostrador do aparelho em relação ao valor real (informação do fabricante); assim, considerando uma distribuição triangular na rotação de 180 rpm, a incerteza é igual a 3,5 rpm.

$$\text{Incerteza da rotação do agitador} = \left(\frac{0,048 * 180}{\sqrt{6}}\right) = 3,5 \text{ rpm}$$

Tempo de decantação

Considerou-se um intervalo de 20 minutos (0,333 hora) para retirar todas as alíquotas de um conjunto de 88 amostras (quantidade de amostras/dia feita no Laboratório de Análise de Solo/UFV) e, assim, separar o extrator do solo.

Cálculo da incerteza devido às grandezas de influência

Conforme os cálculos das derivadas parciais para os componentes da regressão do teste de robustez, obteve-se a incerteza do

y_{pad} de 2,3438% para P disponível, que teve como a principal fonte de variabilidade a rotação do agitador (Figura 8).

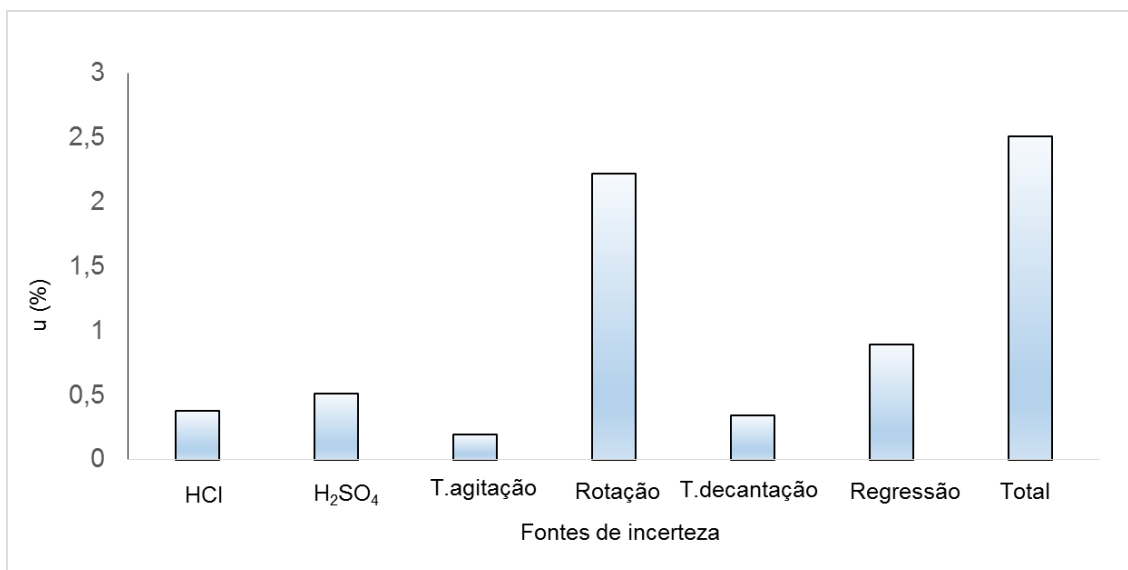


Figura 8. Componentes da incerteza das grandezas de influência.

Ao se converter o valor do y_{pad} para a incerteza do teor de P disponível, conforme a equação 11, tem-se a incerteza de 0,4482 mg/dm³, que tem também incluída a incerteza devido à repetibilidade (0,2834 mg/dm³), que contribuiu para aumentar o valor da incerteza das grandezas de influência, obtido na figura 2.

Tempo de estabilidade da intensidade da cor do complexo fosfomolibdico

O complexo fosfomolibdico formado devido ao P no extrato de solo – responsável pela absorvância, ou transmitância, lida no extrato – é estável no período entre cinco minutos e 24 horas após a adição do RT (John, 1970; Braga e Defelipo, 1974). Como todas as leituras no aparelho foram feitas nesse intervalo de tempo, gastando-se em torno de uma hora para fazer todas as leituras, não houve variabilidade devido à instabilidade do complexo formado entre P e molibdato.

Cálculo da incerteza combinada (u_c) para P disponível

Para a amostra com teor de 13,8131 mg/dm³ de P disponível, a u_c é de 0,6108 mg/dm³ (Quadro 28). Observa-se que as fontes que mais

contribuíram para formar a u_c foram as incertezas da curva de calibração ([P]) e das grandezas de influência (Figura 9). Dentro das grandezas de influência, a rotação de agitação foi a fonte que mais contribuiu para formar essa incerteza (Figura 8). No entanto, a incerteza devido à repetibilidade também está inclusa na incerteza de influência.

Obtém-se a incerteza expandida (U) multiplicando a incerteza combinada por um fator de abrangência k; nesse caso, usou-se 2, que proporciona um intervalo contendo 95% das distribuições dos valores (intervalo de confiança de 95%).

Portanto, a incerteza expandida (U) do P disponível é: $0,6108 * 2 = 1,2216 \text{ mg/dm}^3$. Assim, na expressão do resultado para o teor de P disponível determinado por extração com Mehlich-1 deve ser escrito o teor seguido do símbolo \pm e da incerteza expandida, como a seguir:

$$P \text{ disponível} = (13,81 \pm 1,22) \text{ mg/dm}^3.$$

Quadro 28. Planilha de cálculo de incerteza para P disponível

		A_{solo}	V_E	V_A	V_L	[P]	C_{GI}	f_D	
		cm^3	mL	mL	mL	mg/L	mg/dm^3		
Valor	unidade	10	100	5	10	0,6907	0	1	
	Incerteza	0,1127	0,0968	0,0745	0,0745	0,0155	0,4482	0,0000	
V_{solo}	cm^3	10	10,1127	10	10	10	10	10	
V_E	mL	100	100	100,0968	100	100	100	100	
V_A	mL	5	5	5	5,0745	5	5	5	
V_L	mL	10	10	10	10	10,0745	10	10	
[P]	mg/L	0,6907	0,6907	0,6907	0,6907	0,6907	0,7062	0,6907	
C_{GI}	mg/dm^3	0	0	0	0	0	0,44824	0	
f_D		1	1	1	1	1	1	1	
P disp.	mg/dm^3	13,8131	13,6593	13,8265	13,6104	13,9161	14,1241	14,2614	13,8131
$u(y,xi)$	mg/dm^3		-0,1539	0,0134	-0,2027	0,1030	0,3109	0,4482	0,0000
$u(y)^2$, $u(y,xi)^2$	$(\text{mg/dm}^3)^2$	0,3731	0,0237	0,0002	0,0411	0,0106	0,0967	0,2009	0,0000
u_c (P)	mg/dm^3	0,6108							

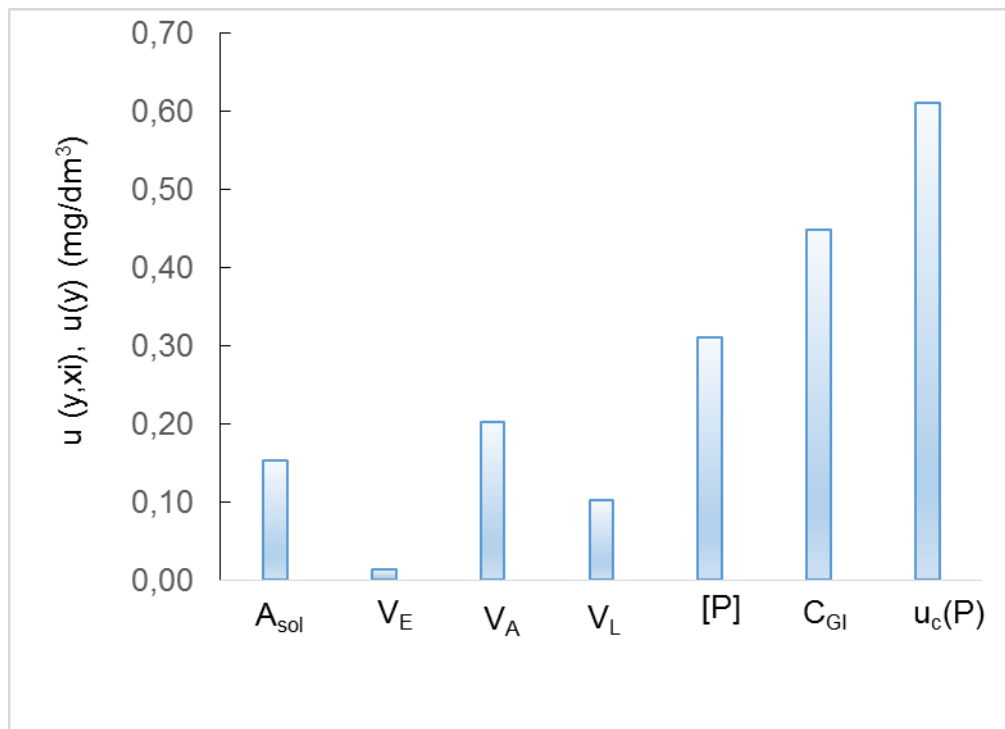


Figura 9. Componentes da incerteza na determinação do P disponível.

5.3.2. Potássio disponível extraído por Mehlich-1

As incertezas devido a volume do extrator (V_E) e volume do solo (A_{solo}) são as mesmas usadas para quantificar a incerteza de P disponível. Assim, falta apenas o cálculo da incerteza devido às grandezas de influência e da incerteza devido à curva de calibração.

Cálculo da incerteza devido às grandezas de influência

Conforme os cálculos das derivadas parciais para os componentes da regressão do teste de robustez, obteve-se a incerteza do y_{pad} de 1,22 % para K disponível, que teve como principais fontes de variabilidade a rotação do agitador e o tempo de decantação (Figura 10). No entanto, constata-se que a incerteza devido à regressão do teste de robustez teve o valor destacado em relação às outras incertezas; isso deve-se ao fato de as grandezas de influência terem valores baixos (Figura 10), indicando pouco efeito delas no mensurando.

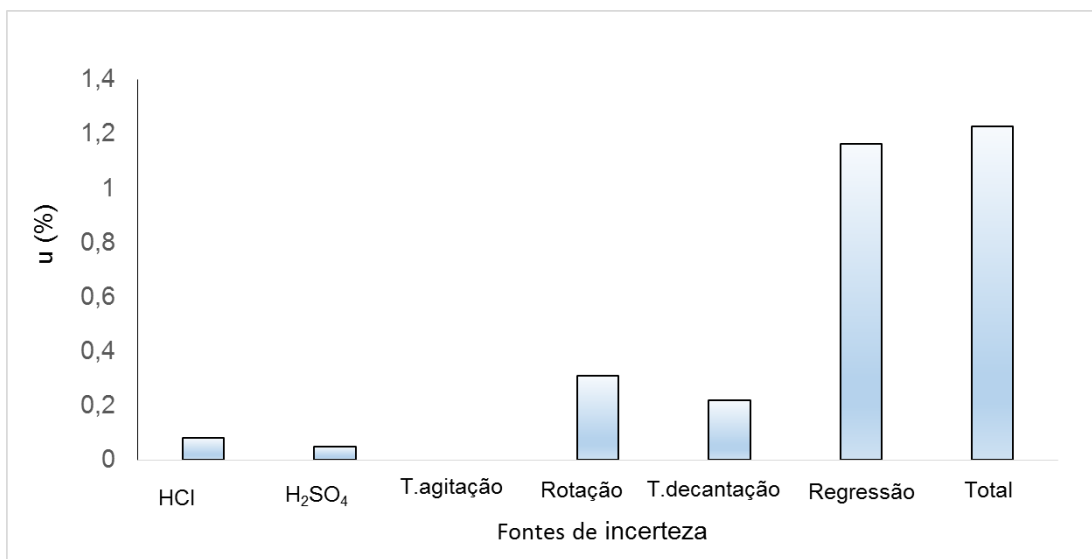


Figura 10. Componentes da incerteza de grandeza de influência.

Ao se converter o valor do y_{pad} para a incerteza do teor de k disponível, conforme a equação 11, tem-se a incerteza de $1,977 \text{ mg/dm}^3$, que tem também incluída a incerteza devido à repetibilidade ($1,206 \text{ mg/dm}^3$), a qual contribuiu para aumentar o valor da incerteza das grandezas de influência, obtido na figura 3.

Incerteza associada à curva de calibração do aparelho

Foi testada a homocedasticidade, usando o teste F, entre o ponto de maior desvio-padrão e o de menor desvio-padrão (Quadro 29); como não foi significativa ($p > 0,05$), foi utilizada a regressão linear, pelo Método dos Mínimos Quadrados Ordinários (MMQO), para calcular a curva de calibração do aparelho, conforme Mapa (2011).

Quadro 29. Teste F para avaliar a homocedasticidade da curva de calibração para K

Desvio-padrão (ponto 5)	Desvio-padrão (ponto 1)	F	p-valor
1,1547	0,5773	4,00	0,40

Os parâmetros calculados para a curva de regressão linear, com os respectivos desvios-padrão, foram: $b = 9,85714$; $a = 2,2063$; $s(b) = 0,07215$; $s(a) = 0,8738$; $\text{Cov}(a,b) = -0,0052$; e $R^2 = 0,9991$.

A incerteza-padrão da curva de regressão linear de primeiro grau foi calculada usando-se a equação 9 (EURACHEM/CITAC, 2012; MAPA-BRASIL, 2011):

$$u_{calib}[K] = \sqrt{\frac{(1,4142)^2 + (0,8738)^2 + (12,761)^2 * (0,0721)^2 + 2 * (12,761) * (-0,0052)}{(9,8571)^2}}$$

$u_{calib} [K] = 0,189 \text{ mg/L}$

Cálculo da incerteza combinada (u_c) para K disponível

Para a amostra com teor de 127,6167 mg/dm³ de K disponível, a u_c é de 3,0866 mg/dm³ de K disponível (Quadro 30). Observa-se que as fontes que mais contribuíram para formar a u_c foram as incertezas da curva de calibração ([K]) e a incerteza das grandezas de influência (Figura 11). Dentro das grandezas de influência, a rotação de agitação foi a fonte que mais contribuiu para formar essa incerteza (Figura 10). No entanto, a incerteza devido à repetibilidade também está inclusa na incerteza de influência.

Obtém-se a incerteza expandida (U), multiplicando a incerteza combinada por um fator de abrangência k, que neste caso, usou-se 2, que proporciona um intervalo contendo 95% das distribuições dos valores (intervalo de confiança de 95%).

Portanto, a incerteza expandida (U) do K disponível é: 3,0866 * 2 = 6,1732 mg/dm³. Assim, na expressão do resultado para o teor de K disponível determinado por extração com Mehlich-1 deve ser escrito o teor seguido do símbolo ± e da incerteza expandida, como a seguir:

K disponível: (127,62 ± 6,1732) mg/dm³.

Quadro 30. Planilha de cálculo de incerteza para K disponível

		A_{solo}	V_E	[K]	C_{GI}	f_D
		mL	mL	mg/L	mg/dm ³	
Valor	unidade	10	100	12,7617	0	1
	Incerteza	0,1127	0,0968	0,1892	1,9776	0,0000
A_{solo}	cm ³	10	10,1127	10	10	10
V_E	mL	100	100	100,0968	100	100
[K]	mg/L	12,7617	12,7617	12,7617	12,9509	12,7617
C_{GI}	mg/dm ³	0	0	0	0	1,9776
f_D		1	1	1	1	1
K disp	mg/dm ³	127,6167	126,1952	127,7402	129,5089	129,5944
$u(y,xi)$	mg/dm ³		-1,4216	0,1235	1,8921	1,9776
$u(y,xi)^2$	(mg/dm ³) ²	9,5273	2,0209	0,0152	3,5801	3,9111
$u_c(K)$	mg/dm ³	3,0866				

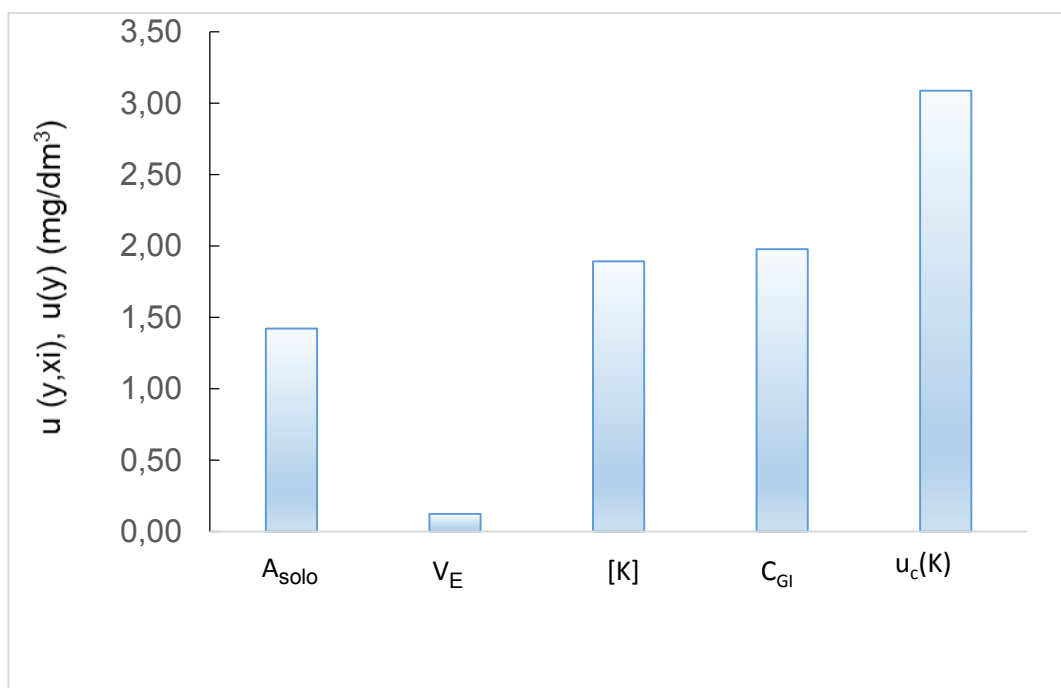


Figura 11. Componentes das incertezas na determinação do K disponível.

5.3.3. Cobre disponível extraído por Mehlich-1

As incertezas devido a volume do extrator (V_E) e volume do solo (A_{solo}) são as mesmas usadas para quantificar a incerteza de Cu disponível, faltando apenas a incerteza devido às grandezas de influência e a curva de calibração do aparelho.

Cálculo da incerteza devido às grandezas de influência

Conforme os cálculos das derivadas parciais para os componentes da regressão do teste de robustez, obteve-se a incerteza do y_{pad} de 2,1656 % para Cu disponível, que teve como principal fonte de variabilidade a rotação do agitador (Figura 12)

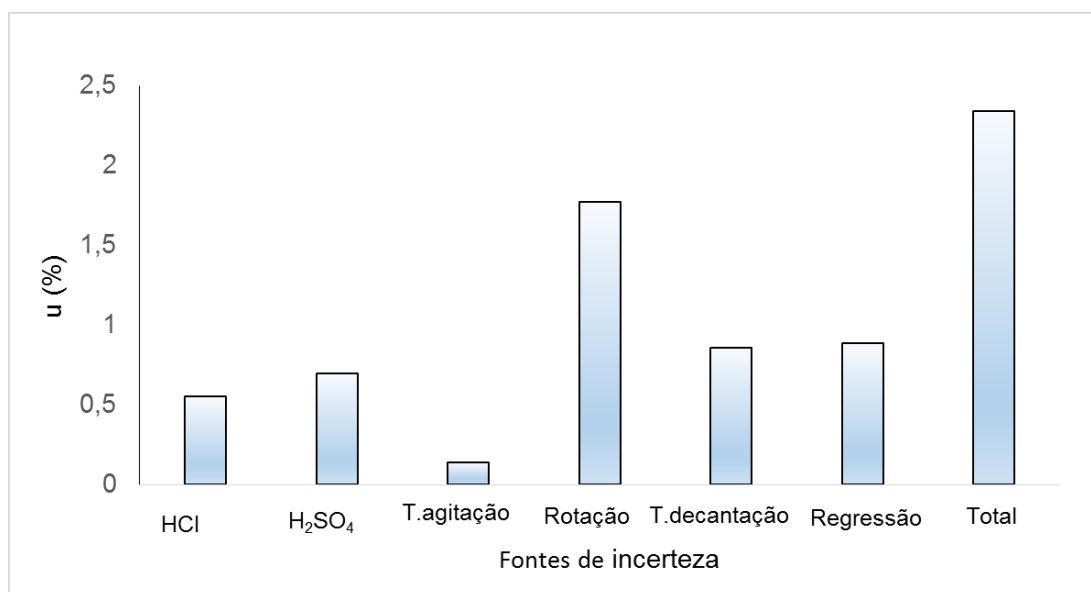


Figura 12. Componentes da incerteza de grandeza de influência.

Ao se converter o valor do y_{pad} para a incerteza do teor de Cu disponível, conforme a equação 11, tem-se a incerteza de 0,0271 mg/dm³, que tem também inclusa a incerteza devido à repetibilidade (0,0156 mg/dm³), a qual contribuiu para aumentar o valor da incerteza das grandezas de influência, obtido na figura 4.

Curva de calibração

Foi testada a homocedasticidade (Quadro 31), usando o teste F máximo, entre o ponto de maior desvio-padrão e o de menor desvio-padrão; para testar a homogeneidade de variância, como foi significativa ($p < 0,05$), a regressão linear foi feita utilizando-se o Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (MMQP), conforme Mapa-Brasil (2011).

Quadro 31. Teste F para avaliar a homocedasticidade da curva de calibração do Cu

Desvio-padrão (ponto 1)	Desvio-padrão (ponto 5)	F	p-valor
0,0015	0,0001	162,7500	0,0122

Os parâmetros calculados para a curva de regressão linear, com os respectivos desvios-padrão, foram: $b_w = 0,0849$; $a_w = 0,0013$; $s(b_w) = 0,00021$; $s(a_w) = 1,76 \cdot 10^{-07}$; $Cov(a_w, b_w) = -8,9 \cdot 10^{-08}$; e $R^2 = 0,999$.

A incerteza-padrão da curva de regressão linear de primeiro grau foi calculada usando-se a equação 9 (EURACHEM/CITAC, 2012; MAPA-BRASIL, 2011):

$$u_{calib}[Cu] = \sqrt{\frac{(0,00030)^2 + (1,76 \cdot 10^{-7})^2 + (0,0945)^2 \cdot (0,00021)^2 + 2 \cdot (0,0945) \cdot (-8,92 \cdot 10^{-8})}{(0,084969)^2}}$$

$u_{calib} [Cu] = 0,0059 \text{ mg/L}$

Cálculo da incerteza combinada (u_c) para Cu disponível

Para a amostra com teor de $0,9452 \text{ mg/dm}^3$ de Cu disponível, a u_c é de $0,0660 \text{ mg/dm}^3$ (Quadro 32). Observa-se que as fontes que mais contribuíram para formar a u_c foram as incertezas das grandezas de influência e da curva de calibração do aparelho ([Cu]) (Figura 13). Dentro das grandezas de influência, a fonte que mais contribuiu para formar sua incerteza foi a rotação de agitação, seguida pelo tempo de decantação e pela concentração do ácido sulfúrico e ácido clorídrico (Figura 12). No entanto, a incerteza devido à repetibilidade também está inclusa na incerteza das grandezas de influência.

Obtém-se a incerteza expandida (U) multiplicando-se a incerteza combinada por um fator de abrangência k; nesse caso, usou-se 2, que proporciona um intervalo contendo 95% das distribuições dos valores (intervalo de confiança de 95%).

Portanto, a incerteza expandida (U) do Cu disponível é: $0,0660 \cdot 2 = 0,1320 \text{ mg/dm}^3$. Assim, na expressão do resultado para o teor de Cu

disponível determinado por extração com Mehlich-1 deve ser escrito o teor seguido do símbolo \pm e da incerteza expandida, como a seguir:

$$\text{Cu disponível} = (0,94 \pm 0,13) \text{ mg/dm}^3$$

Quadro 32. Planilha de cálculo de incerteza para Cu disponível

			A_{solo}	V_E	[Cu]	f_{GI}	f_D
			cm^3	mL	mg/L	mg/dm^3	
Valor	unidade	Valor	10	100	0,0945247	0	1
		Incerteza	0,1127	0,0968	0,0059	0,0271	0,0000
A_{solo}	cm^3	10	10,1127	10	10	10	10
V_E	mL	100	100	100,09676	100	100	100
[Cu]	mg/L	0,0945	0,0945	0,0945	0,1004	0,0945	0,0945
C_{GI}	mg/dm^3	0	0	0	0	0,0271	0
f_D		1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Cu disp.	mg/dm^3	0,9452	0,9347	0,9462	1,0045	0,9724	0,9452
$u(y,xi)$	mg/dm^3		-0,0105	0,0009	0,0592	0,0271	0,0000
$u(y,xi)^2$	$(\text{mg/dm}^3)^2$	0,0044	0,0001	0,0000	0,0035	0,0007	0,0000
$u_c(\text{Cu})$	mg/dm^3	0,0660					

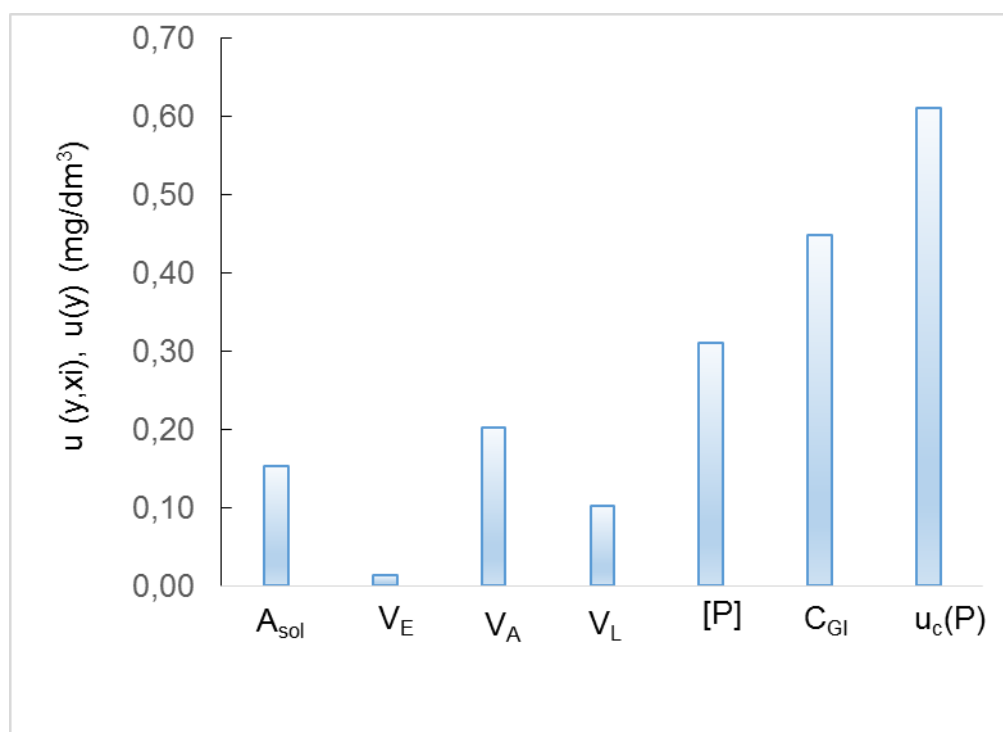


Figura 13. Incertezas na determinação do Cu disponível.

5.3.4. Manganês disponível extraído por Mehlich-1

As incertezas devido a volume do extrator (V_E) e volume do solo (A_{solo}) foram as mesmas usadas para quantificar a incerteza de P disponível, faltando as incertezas devido às grandezas de influência e a incerteza da diluição e da curva de calibração.

Cálculo da incerteza devido às grandezas de influência

Conforme os cálculos das derivadas parciais para os componentes da regressão do teste de robustez, obteve-se a incerteza do y_{pad} de 2,0115 % para Mn disponível, a qual teve como principais fontes a variabilidade do tempo de decantação e a rotação do agitador (Figura 12).

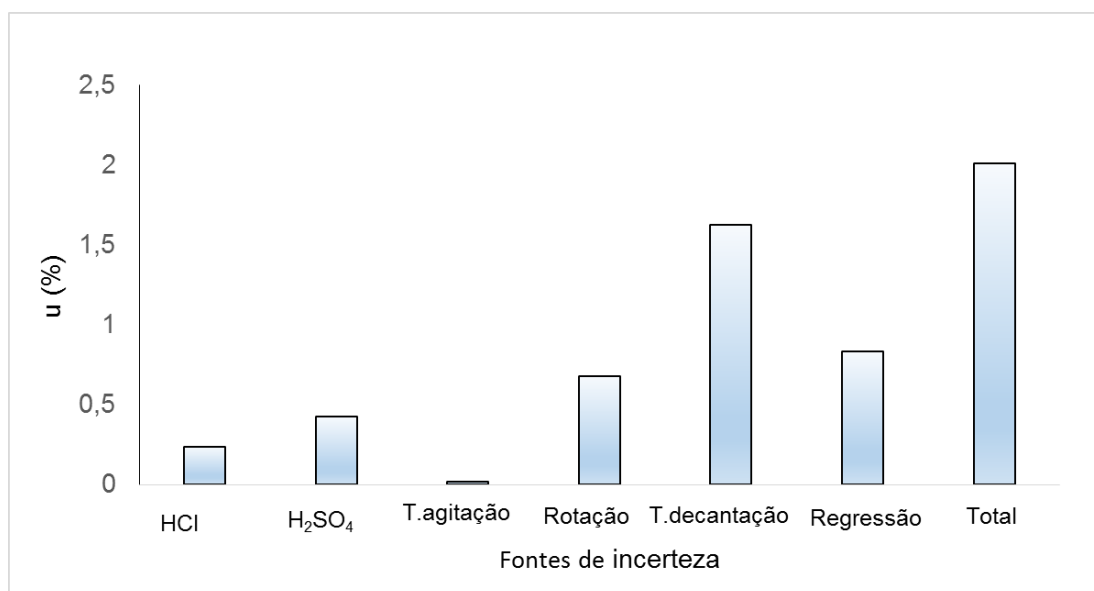


Figura 12. Componentes da incerteza de grandeza de influência.

Ao se converter o valor o y_{pad} para a incerteza do teor de Mn disponível, conforme a equação 11, tem-se a incerteza de 2,7011 mg/dm³, que tem também inclusa a incerteza devido à repetibilidade (1,8986 mg/dm³), a qual contribuiu para aumentar o valor da incerteza das grandezas de influência, obtido na figura 4.

Diluição

Para fazer a diluição, foi utilizado o mesmo procedimento proposto para o P disponível. Utilizou-se uma pipeta automática com capacidade de 10 mL, que mediu o volume de 2 mL do extrato (V_i), e

adicionaram-se mais 8 mL do extrator Mehlich-1 (V_{ad}), somando 10 mL (V_f); logo, houve uma diluição de cinco vezes. No cálculo da incerteza devido à temperatura, considerou-se o coeficiente de expansão volumétrico da água igual a $2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e a distribuição retangular (raiz quadrada de 3), conforme recomendado pelo Eurachem/Citac (2000). No cálculo da incerteza devido a calibração e repetitividade, declarado pelo fabricante, utilizou-se uma distribuição triangular (raiz quadrada de 6), como sugerido pelo Eurachem/Citac (2012).

A pipeta tem calibração de 0,6 %, e a repetitividade, de 0,2 %.

Utilizando a equação 19, obteve-se a incerteza devido ao v_i :

$$u(V_i) = \sqrt{\left(\frac{2,1 \times 10^{-4} * 2 * 3}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,006 * 2}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{0,002 * 2}{\sqrt{6}}\right)^2}$$

$$u(V_i) = 0,0052 \text{ mL}$$

Empregando-se a equação 20, obteve-se a incerteza devido ao

V_{ad} :

$$u(V_{ad}) = \sqrt{\left(\frac{2,1 \times 10^{-4} * 8 * 3}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,006 * 8}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{0,002 * 8}{\sqrt{6}}\right)^2}$$

$$u(V_{ad}) = 0,0086 \text{ mL}$$

Utilizando a equação 21, teve-se a incerteza devido ao V_f :

$$u(V_f) = \sqrt{(0,052)^2 + (0,086)^2}$$

$$u(V_f) = 0,101 \text{ mL}$$

Assim, utilizando a equação 22, obteve-se a incerteza devido à diluição (f_D):

$$u(f_D) = \frac{10}{2} \sqrt{(0,0052)^2 + (0,101)^2}$$

$$u(f_D) = 0,244 \text{ mL}$$

Incerteza associada à curva de calibração do aparelho

Foi testada a homocedasticidade, usando o teste F, entre o ponto de maior desvio-padrão e o de menor (Quadro 33). Como o valor foi significativo ($p < 0,05$), a regressão foi ajustada pelo Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (MMQP), conforme recomendado pelo Mapa-Brasil (2011).

Quadro 33. Teste F para avaliar a homocedasticidade da curva de calibração para Mn

Desvio-padrão (ponto 3)	Desvio-padrão (ponto 1)	F	p-valor
0,009665	0,001026	88,67405	0,022303

Os parâmetros calculados para a curva de regressão linear, com os respectivos desvios-padrão, foram: $b_w = 0,12517$; $a_w = 0,01615$; $s(b_w) = 0,00049$; $s(a_w) = 0,00078$; $Cov(a_w, b_w) = -2,9 \cdot 10^{-07}$; e $R^2 = 0,9970$.

A incerteza-padrão da curva de regressão linear de primeiro grau foi calculada usando-se a equação 10 (EURACHEM/CITAC, 2012; MAPA-BRASIL, 2011):

$$u_{calib}[Mn] = \sqrt{\frac{(0,003055)^2 + (0,0007890)^2 + (1,9103)^2 \cdot (0,00049)^2 + 2 \cdot (1,9103) \cdot (-2,9 \cdot 10^{-07})}{(0,12517)^2}}$$

$$u_{calib} [Mn] = 3,6710 \text{ mg/L}$$

Cálculo da incerteza combinada (u_c) para Mn disponível

Para a amostra com teor de $95,5125 \text{ mg/dm}^3$ de Mn disponível, a u_c é de $3,1943 \text{ mg/dm}^3$ (Quadro 34). Observa-se que as fontes que mais contribuíram para formar a u_c foram as incertezas das grandezas de influência e da curva de calibração ([Mn]) (Figura 13). Dentro das grandezas de influência, o tempo de decantação foi a fonte que mais contribuiu para formar essa incerteza (Figura 12). No entanto, a incerteza devido à repetibilidade também está inclusa na incerteza das grandezas de influência.

Obtém-se a incerteza expandida (U) multiplicando-se a incerteza combinada por um fator de abrangência k; nesse caso, usou-se 2, que proporciona um intervalo contendo 95% das distribuições dos valores (intervalo de confiança de 95%).

Portanto, a incerteza expandida (U) do Mn disponível é: $3,1943 \cdot 2 = 6,3886 \text{ mg/dm}^3$. Assim, na expressão do resultado para o teor de Mn disponível determinado por extração com Mehlich-1 deve ser escrito o teor seguido do símbolo \pm e da incerteza expandida, como descrito a seguir:

$$\text{Mn disponível} = (95,51 \pm 6,39) \text{ mg/dm}^3.$$

Quadro 34. Planilha de cálculo de incerteza para Mn disponível

		V_{solo}	V_E	[Mn]	C_{GI}	f_D
		cm^3	mL	mg/L	mg/dm^3	
Valor	unidade	10	100	1,9103	0	5
Incerteza		0,1127	0,0968	0,0249	2,7012	0,0244
V_{solo}	cm^3	10	10,11265	10	10	10
V_E	mL	100	100	100,0968	100	100
[Mn]	mg/L	1,9103	1,9103	1,9103	1,9351	1,9103
C_{GI}	mg/dm^3	0	0	0	0	2,70118
f_D		5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Mn disp.	mg/dm^3	95,5125	94,4486	95,6049	96,7573	98,2137
$u(y,xi)$	mg/dm^3		-1,0640	0,0924	1,2448	2,7012
$u(y,xi)^2$	$(mg/dm^3)^2$	10,2037	1,1320	0,0085	1,5494	7,2964
$u_c(Mn)$	mg/dm^3	3,1943				

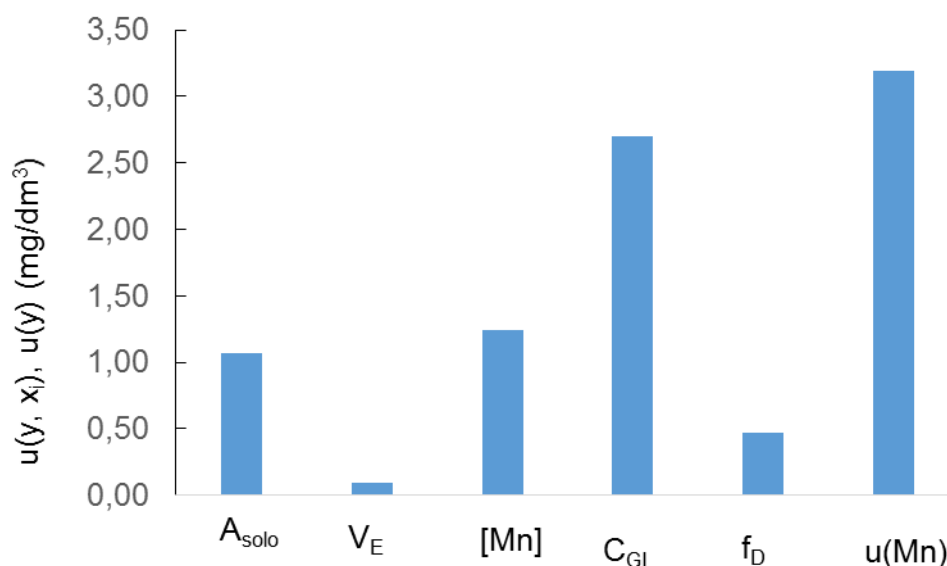


Figura 13. Componentes da incerteza das grandezas de influência.

5.3.5. Ferro disponível extraído por Mehlich-1

As incertezas devido a volume do extrator (V_E) e volume do solo (A_{solo}) são as mesmas usadas para quantificar a incerteza de P disponível, faltando apenas a incerteza devido às grandezas de influência e a curva de calibração.

Cálculo da incerteza devido às grandezas de influência

Conforme os cálculos das derivadas parciais para os componentes da regressão do teste de robustez, obteve-se a incerteza do y_{pad} de 3,4865 % para Fe disponível, a qual teve como principais fontes a variabilidade da rotação do agitador, o tempo de decantação e a concentração de ácido clorídrico (Figura 14).

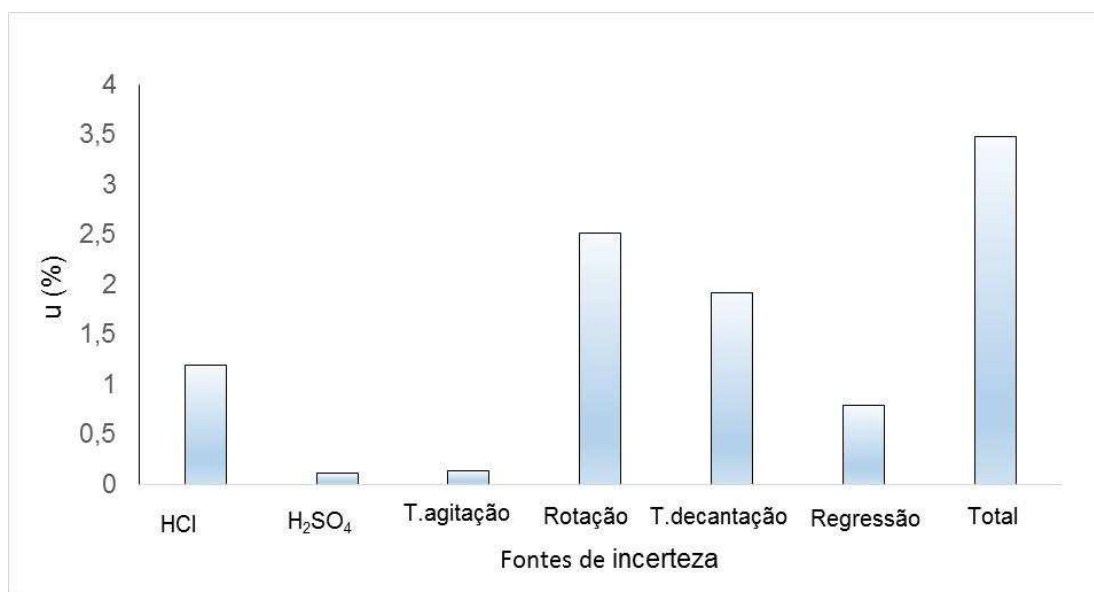


Figura 14. Componentes da incerteza de grandeza de influência.

Ao se converter o valor o y_{pad} para a incerteza do teor de Fe disponível, conforme a equação 11, obtém-se a incerteza de 1,4748 mg/dm³, que tem também inclusa a incerteza devido à repetibilidade (0,7401 mg/dm³), a qual contribuiu para aumentar o valor da incerteza das grandezas de influência, obtido na figura 6.

Incerteza associada à curva de calibração do aparelho

Foi testada a homocedasticidade, usando o teste F, entre o ponto de maior e o de menor desvio-padrão (Quadro 35). Como o valor foi significativo ($p < 0,05$), a regressão linear foi ajustada pelo Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (MMQP), conforme recomendado pelo Mapa-Brasil (2011).

Quadro 35. Teste F para avaliar a homocedasticidade da curva de calibração para Fe

Desvio-padrão (ponto 1)	Desvio-padrão (ponto 3)	F	p-valor
0,005227	0,000321	264,419	0,007

Os parâmetros calculados para a curva de regressão linear, com os respectivos desvios-padrão, foram: $b_w = 0,0419$; $a_w = 0,0115$; $s(b_w) = 2,49 \cdot 10^{-05}$; $s(a_w) = 0,00012$; $Cov(a_w, b_w) = -1,57 \cdot 10^{-9}$; e $R^2 = 0,991$.

A incerteza-padrão da curva de regressão linear de primeiro grau foi calculada usando-se a equação 9 (EURACHEM/CITAC, 2012; MAPA-BRASIL, 2011):

$$u_{calib}[Fe] = \sqrt{\frac{(0,0024)^2 + (0,00012)^2 + (3,6591)^2 \cdot (2,49 \cdot 10^{-05})^2 + 2 \cdot (3,6591) \cdot (-1,57 \cdot 10^{-9})}{(0,0419)^2}}$$

$$u_{calib} [Fe] = 0,0941 \text{ mg/L}$$

Cálculo da incerteza combinada (u_c) para Fe disponível

Para a amostra com teor de $36,5913 \text{ mg/dm}^3$ de Fe disponível, a u_c é de $1,7965 \text{ mg/dm}^3$ (Quadro 36). Observa-se que as fontes que mais contribuíram para formar a u_c foram as incertezas originadas das grandezas de influência e da curva de calibração ([Fe]) (Figura 15). Entre as grandezas de influência, os fatores que mais contribuíram para formar a incerteza foram a rotação do agitador, o tempo de decantação e a concentração do ácido clorídrico (Figura 14). No entanto, a incerteza devido à repetibilidade também está inclusa na incerteza das grandezas de influência.

Obtém-se a incerteza expandida (U) multiplicando a incerteza combinada por um fator de abrangência k; nesse caso, usou-se 2, que proporciona um intervalo contendo 95 % das distribuições dos valores (intervalo de confiança de 95 %).

Portanto, a incerteza expandida (U) do Fe disponível é: $1,7965 \cdot 2 = 3,5930 \text{ mg/dm}^3$. Assim, na expressão do resultado para o teor de Fe disponível determinado por extração com Mehlich-1 deve ser escrito o teor seguido do símbolo \pm e da incerteza expandida, como a seguir:

$$\text{Fe disponível} = (36,59 \pm 3,59) \text{ mg/dm}^3.$$

Quadro 36. Planilha de cálculo de incerteza para Fe disponível

		A_{solo}	V_E	[Fe]	C_{GI}	f_D	
		cm^3	mL	mg/L	mg/dm^3		
Valor	unidade	10	100	3,6591	0	1	
	Incerteza	0,1127	0,0968	0,0941	1,4749	1	
						1	
A_{solo}	cm^3	10	10,1127	10	10	10	
V_E	mL	100	100	100,0968	100	100	
[Fe]	mg/L	3,6591	3,6591	3,6591	3,7532	3,6591	
C_{GI}	mg/dm^3	0	0	0	0	1,4749	
f_D		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Fe disp	mg/dm^3	36,5913	36,1837	36,6267	37,5320	38,0662	36,5913
$u(y,xi)$	mg/dm^3		-0,4076	0,0354	0,9407	1,4749	0,0000
$u(y)$							
$u(y,xi)^2$	$(\text{mg/dm}^3)^2$	3,2275	0,1661	0,0013	0,8849	2,1752	0,0000
$u_c(\text{Fe})$	mg/dm^3	1,7965					

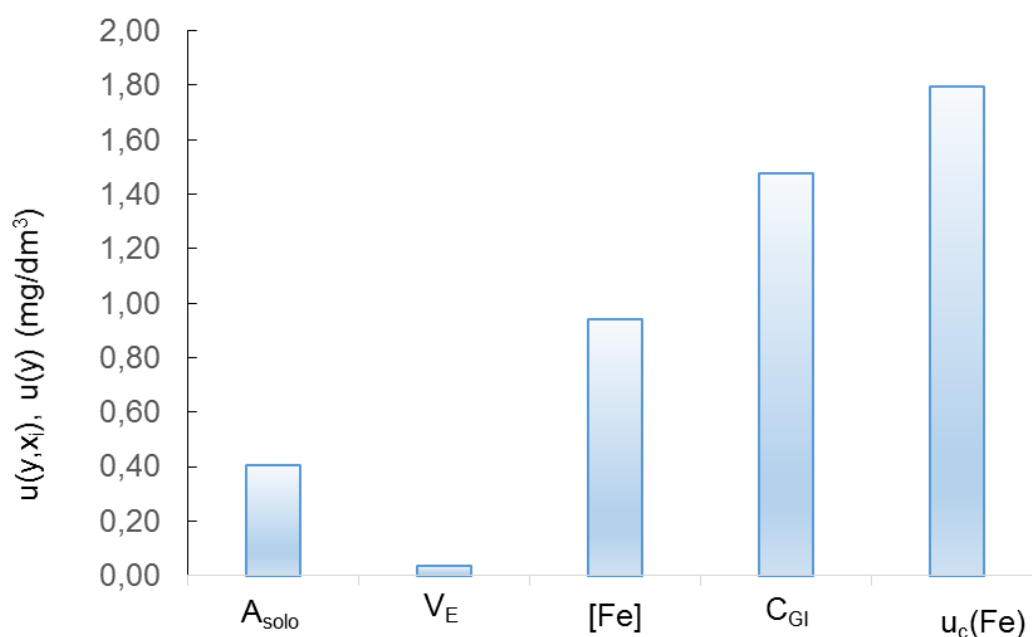


Figura 15. Incertezas na determinação do Fe disponível.

5.3.6. Zinco disponível extraído por Mehlich-1

As incertezas devido a volume do extrator (V_E) e volume do solo (A_{solo}) são as mesmas usadas para quantificar a incerteza de P disponível, faltando apenas a incerteza devido às grandezas de influência e a curva de calibração.

Cálculo da incerteza devido às grandezas de influência

Conforme os cálculos das derivadas parciais para os componentes da regressão do teste de robustez, obteve-se a incerteza do y_{pad} de 1,5502 % para Zn disponível, que teve como principais fontes a variabilidade de rotação do agitador e o tempo de decantação (Figura 16).

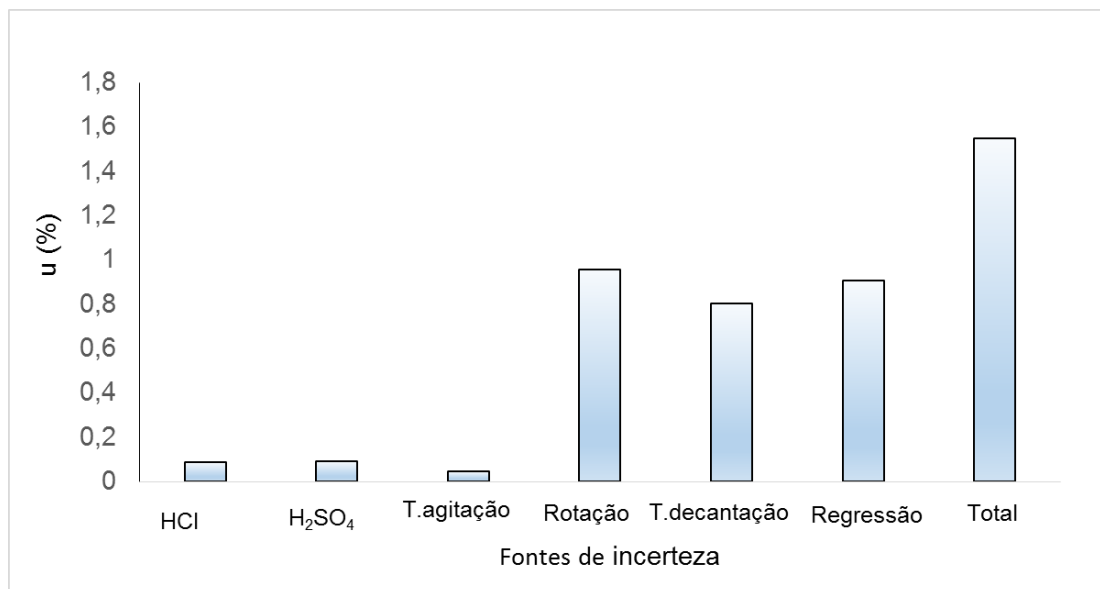


Figura 16. Componentes da incerteza de grandeza de influência.

Ao se converter o valor o y_{pad} para a incerteza do teor de Zn disponível, conforme a equação 11, tem-se a incerteza de 0,0333 mg/dm³, que tem também inclusa a incerteza devido à repetibilidade (0,0177 mg/dm³), a qual contribuiu para aumentar o valor da incerteza das grandezas de influência, obtido na figura 7.

Incerteza associada à curva de calibração do aparelho

Foi testada a homocedasticidade (Quadro 37), usando o teste F, entre o ponto de maior e o de menor desvio-padrão, para testar a homogeneidade de variância. Como o valor foi significativo ($p < 0,05$), a regressão linear foi ajustada pelo Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (MMQP), conforme recomendado pelo Mapa-Brasil (2011).

Quadro 37. Teste F para avaliar a homocedasticidade da curva de calibração para Zn

Desvio-padrão (ponto 2)	Desvio-padrão (ponto 4)	F	p-valor
0,003707	0,00043	72,333	0,027

Os parâmetros calculados para a curva de regressão linear, com os respectivos desvios-padrão, foram: $b_w = 0,2033$; $a_w = 0,0014$; $s(b_w) = 0,00029$; $s(a_w) = 0,00013$; $Cov(a_w, b_w) = -1,88 \cdot 10^{-08}$; e $R^2 = ,99593$.

A incerteza-padrão da curva de regressão linear de primeiro grau foi calculada usando-se a equação 9 (EURACHEM/CITAC, 2000; MAPA-BRASIL, 2011):

$$u_{calib}[Zn] = \sqrt{\frac{(0,00065)^2 + (0,00013)^2 + (0,1824)^2 \cdot (0,00029)^2 + 2 \cdot (0,1824) \cdot (-1,88 \cdot 10^{-8})}{(0,2033)^2}}$$

$$u_{calib}[Zn] = 0,0033 \text{ mg/L}$$

Cálculo da incerteza combinada (u_c) para Zn disponível

Para a amostra com teor de $1,8241 \text{ mg/dm}^3$ de Zn disponível, a u_c é de $0,0510 \text{ mg/dm}^3$ (Quadro 38). Observa-se que as fontes que mais contribuíram para formar a u_c foram as grandezas de influência e da curva de calibração ([Zn]) (Figura 17). Dentro das grandezas de influência, os fatores que mais contribuíram foram a rotação do agitador e o tempo de decantação (Figura 16). No entanto, a incerteza devido à repetibilidade também está inclusa na incerteza das grandezas de influência.

Obtém-se a incerteza expandida (U) multiplicando a incerteza combinada por um fator de abrangência k; nesse caso, usou-se 2, que proporciona um intervalo contendo 95% das distribuições dos valores (intervalo de confiança de 95%).

Portanto, a incerteza expandida (U) do Zn disponível é: $0,0510 \cdot 2 = 0,1020 \text{ mg/dm}^3$. Assim, na expressão do resultado para o teor de Zn disponível determinado por extração com Mehlich-1 deve ser escrito o teor seguido do símbolo \pm e da incerteza expandida, como a seguir:

$$\text{Zn disponível} = (1,82 \pm 0,10) \text{ mg/dm}^3.$$

Quadro 38. Planilha de cálculo de incerteza para Zn disponível

		A_{solo}	V_E	[Zn]	C_{GI}	f_D
		cm^3	mL	mg/L	mg/dm^3	
Valor	unidade	10	100	0,1824	0	1
	Incerteza	0,1127	0,0968	0,0033	0,0334	1
						1
A_{solo}	cm^3	10	10,1127	10	10	10
V_E	mL	100	100	100,0968	100	100
[Zn]	mg/L	0,1824	0,1824	0,1824	0,1857	0,1824
C_{GI}	mg/dm^3	0	0	0	0,03337	0
f_D		1	1	1	1	1
Zn disp	mg/dm^3	1,8241	1,8037	1,8258	1,8568	1,8574
$u(y,xi)$	mg/dm^3		-0,0203	0,0018	0,0327	0,0334
$u(y,xi)^2$	$(\text{mg/dm}^3)^2$	0,0026	0,0004	0,0000	0,0011	0,0011
$u_c(\text{Zn})$	mg/dm^3	0,0510				

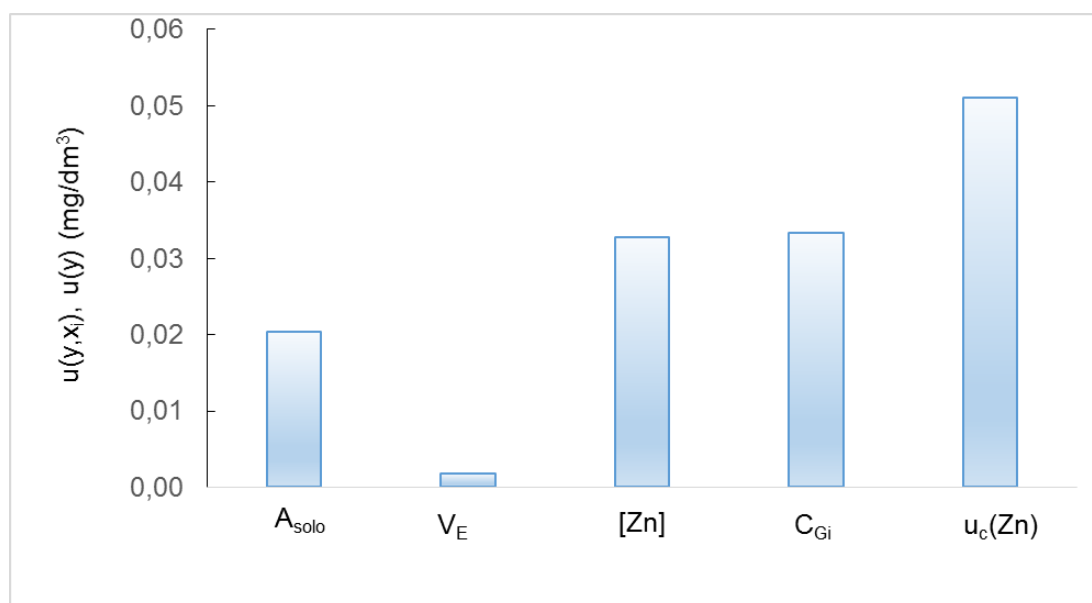


Figura 17. Incertezas na determinação do Zn disponível.

6. Conclusão

As fontes de incertezas que mais contribuíram para formar as incertezas combinadas de todos os nutrientes foram as incertezas das grandezas de influência e as incertezas advindas da curva de calibração dos aparelhos.

Entre as grandezas de influência, a rotação do agitador foi a fonte de incerteza que mais se destacou, sendo a maior para os nutrientes disponíveis P, K, Cu, Fe e Zn. Já para o Mn disponível, a maior fonte foi o tempo de decantação do solo.

Assim, para reduzir as incertezas nesses nutrientes, pode-se trabalhar com sistemas de agitações mais precisas (menor incerteza) ou mesmo trabalhar com curvas de calibrações de aparelhos com faixas de operações mais estreitas.

7.REFERÊNCIAS

ALVAREZ V., V. H. et al. Uso de gesso agrícola. In: RIBEIRO, A. C.;GUIMARÃES, P. T. G., *et al* (Ed.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5ª Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p.67-86.

ALVAREZ V., V. H. et al. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C.;GUIMARÃES, P. T. G., *et al* (Ed.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5ª Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p.25-32.

ALVAREZ V., V. H. et al. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 1, p. 27-32, 2000.

ALVAREZ V., V. H.; RIBEIRO, C. R. Calagem. In: RIBEIRO, C. R. e GUIMARÃES, P. T. G. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerai**. 5ª Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p.43-66.

ANDRADE, J. C.; FERREIRA, M. E.; BATAGLIA, O. C. Procedimentos básicos em um laboratório de análise. In: VAN RAIJ, B.;ANDRADE, J. C., *et al* (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. p.41-56.

ANVISA. **Guia para qualidade em química analítica**. Brasília: SENAI, 2005. 74p.

BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. **Revista Ceres**, v. 21, n. 113, p. 73-85, 1974.

CANTARUTTI, R. B. et al. Avaliação da fertilidade do solo e recomendação de fertilizantes. In: NOVAIS, R. F.; H., A. V. V., et al (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: SBSC, 2007. p.769-850.

DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo**. Viçosa: UFV, 1997. 29p.

EBERHARDT, D. N. et al. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1009-1016, 2008.

EMBRAPA. **Serviço nacional de levantamento e conservação de solos. Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: 1979. não paginado.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

EURACHEM. **The fitness for purpose of analytical methods**. 1998. 61p.

EURACHEM/CITAC. **Quantifying uncertainty in analytical measurement**. 3^a Edition. 2012. 133p.

INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. 2007. 24p.

INMETRO. **Vocabulário internacional de metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. 1^a Edição. Caparica: 2012. 80p.

JCGM. **100: 2008. Evaluation of measurement data – guide to the expression of uncertainty in measurement**. First edition. 2008. 120p.

JOHN, M. K. Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant materials with ascorbic acid. **Soil Science**, v. 109, p. 214-220, 1970.

JORNADA, D. H.; PIZZOLATO, M. Sistemática para avaliação da robustez de métodos de ensaio através de projetos de experimentos. ENQUALAB-2007-Congresso da qualidade em metrologia, 2007, São Paulo. Disponível em: www.portalcertificar.com.br/download.php?arquivo=art_17.pdf. Acessado em 28 de junho de 2011.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Miner.**, v. 7, p. 317-327, 1960.

NETO, B. B.; IEDA, S. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fosforo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H., *et al* (Ed.). **Fertilidade do solo**. 1ª Edição. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.470-550.

REDE-METROLÓGICA. **Incerteza de medição: guia prático do avaliador de laboratórios (RM-68)**. Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2009. 32p.

REEUWIJK, L. P. V.; HOUBA, V. J. G. **Guidelines for quality management in soil and plant laboratories**. Rome: ISRIC/FAO, 1998. 143p.

ROSÁRIO, P. P.; MENDES, A. **Metrologia e incerteza de medição**. São Paulo: EPSE, 2005. 128p.

RUIZ, H. A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila). **R. Bras. Ci. Solo**, v. 29, p. 297-300, 2005.