



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE
PERNAMBUCO GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

REBECA YASMIM DOS SANTOS MEDEIROS

RECIFE

2021

REBECA YASMIM DOS SANTOS MEDEIROS

**RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO
OBRIGATÓRIO**

**DETERMINAÇÃO DE MICRONUTRIENTES METÁLICOS EM
FERTILIZANTES MINERAIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA**

Relatório apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como pré-requisito para obtenção de nota da disciplina Estágio Supervisionado Obrigatório, sob orientação da Professora Ralini Ferreira de Melo.

RECIFE

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M488d medeiros, rebecca
Determinação de micronutrientes metálicos em fertilizantes minerais por espectrofotometria de absorção atômica : determinação de micronutrientes / rebecca medeiros. - 2021.
20 f. : il.
- Orientadora: Ralini Ferreira de Mello.
Inclui referências e anexo(s).
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Bacharelado em Engenharia Agrícola e Ambiental, Recife, 2021.
1. DETERMINAÇÃO DE MICRONUTRIENTES. 2. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA. 3. FERTILIZANTES MINERAIS. I. Mello, Ralini Ferreira de, orient. II. Título

CDD 628

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, que fez com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos. Aos meus pais e irmãos, que me incentivaram nos momentos difíceis e compreenderam a minha ausência enquanto eu me dedicava à realização do curso. Aos amigos, que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado.

Agradeço também a todos os professores, por todos os conselhos, pela ajuda e pela paciência com a qual guiaram o meu aprendizado. Em especial a professora Dra. Ralini Ferreira de Melo, pelos ensinamentos e amizades que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional ao longo do curso. Também ao Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Pernambuco (LFDA-PE) pela oportunidade de realização do estágio juntamente com o senhor Lindomário Barros de Oliveira.

Sou grato aos meus colegas de turma, por compartilharem comigo tantos momentos de descobertas e aprendizado e por todo o companheirismo ao longo deste percurso e principalmente agora, em momentos tão difíceis que o mundo está vivendo. E também às pessoas com quem convivi ao longo desses anos de curso, que me incentivaram e que certamente tiveram impacto na minha formação acadêmica.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Delineamento experimental-Fluxograma das etapas básicas de desenvolvimento, validação e controle na rotina de um procedimento de análise química.

FIGURA 2. Critérios analíticos e variações para avaliação da robustez do método de desempenho.

FIGURA 3. Combinação fatorial dos parâmetros para o teste de Youden

FIGURA 4. Dados do teste de linearidade para Cu.

FIGURA 5. Dados da Precisão intermediária

FIGURA 6. Dados Da Exatidão

FIGURA 7. Resultados do Teste de Youden

FIGURA8. Tabela de Resultados

LISTA DE ABREVIATURAS

LFDA-PE - Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Pernambuco

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;

UFRPE - Universidade Federal Rural de Pernambuco.

LQ – Limite de quantificação

LD – Limite de determinação

SUMÁRIO

RESUMO	8
1.INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	9
2.1 Objetivo geral	9
2.2 Objetivo específico	9
3.REFERENCIAL TEÓRICO	9
3.1.Histórico	9
3.2Fertilizantes	9
4.ATIVIDADES DESENVOLVIDAS.....	11
4.1 Descrição	11
4.2. Análise de Cu, Co, Fe, Mn e Zn Por espectrometria de absorção atômica	12
a) Princípio do método.....	12
b) Extração.....	12
c) Determinação.....	13
5.AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO	13
6. RESULTADOS	15
7.CONSIDERAÇÕES FINAIS	18
8. REFERENCIAS BIBIOGRAFICAS.....	19

RESUMO

O Brasil ocupa o quarto lugar mundial em consumo de fertilizantes, que são insumos agrícolas básicos e importantes para a produção das culturas. Os nutrientes promovidos pelos fertilizantes são fundamentais para a manutenção das plantas, animais, e seres humanos. A gestão adequada dos nutrientes é crucial para a aplicação eficiente do suprimento disponível e para preservação Ambiental. O presente trabalho teve como finalidade relatar os aspectos de desempenho, avaliar a linearidade, precisão (repetibilidade), precisão intermediária (medida de reprodutibilidade), exatidão, robustez e foi feita uma estimativa da incerteza de medição dos métodos analíticos utilizados no Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Pernambuco (LFDA-PE).

Palavras chave: Fertilizantes; nutrientes; robustez; exatidão

1. INTRODUÇÃO

A demanda de fertilizantes mundial atual é cerca de 182 milhões de toneladas. De acordo com essa projeção realizada pela FAO em relação à agricultura no mundo, a produção mundial em 2050 deverá ser 60% maior do que em 2005/2007. Melhorias no estilo de vida da população mundial irá aumentar, ainda mais, a necessidade por alimentos, fibras e energia. Simultaneamente, verifica-se uma diminuição da oferta de áreas produtivas, assim, os fertilizantes irão desempenhar um papel significativo para a segurança alimentar, tanto sob a perspectiva de produtividade como de qualidade dos alimentos. O desafio à frente o manejo dos fertilizantes e o solo de uma forma sustentável de modo que haja uma melhoria contínua na produção das culturas alimentícias e fibrosas através do uso de práticas científicas adequadas e envolvendo o uso eficiente de fertilizantes. Os fertilizantes são responsáveis por mais da metade da produção mundial das culturas, fornecendo alimento, forragem, fibra, e combustível alternativo para uma população global.

Os elementos químicos presentes nos fertilizantes podem ser divididos em duas categorias de acordo com a quantidade ou proporção: macronutrientes e micronutrientes. Se o solo não dispuser de suficiente quantidade de qualquer dos nutrientes, mesmo aqueles minimamente necessários, há prejuízo no crescimento e no desenvolvimento da planta. As deficiências mais comuns são de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Com isso, criou-se o hábito de se referir as fórmulas básicas dos fertilizantes como NPK, porém os teores de P são expressos como P_2O_5 e K como K_2O .

No artigo 3º da Lei n.º 6.894 de dezembro de 1980, encontra-se a definição de fertilizante, que o estabelece como substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes vegetais. Segundo a Sociedade Nacional de Agricultura (SNA), os fertilizantes podem ser separados conforme a sua origem,

podendo ser mineral ou orgânico, são compostos químicos que desempenham função primordial no crescimento das culturas fornecendo ao solo nutrientes necessários para um bom desenvolvimento

A análise dos dados obtidos com a fiscalização de fertilizantes assume grande importância no direcionamento das ações fiscais e no controle da qualidade desses insumos fornecidos no mercado brasileiro, e, conseqüentemente, na manutenção da qualidade de solos e culturas. Assim, a fiscalização desses insumos torna-se importante forma de controle para a manutenção da sua qualidade. Dentro desse contexto, esse estudo teve como finalidade acompanhar a realização de análises físico-químicas com a finalidade de fiscalização de fertilizantes e corretivos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Acompanhar a realização de análises físico-químicas para fins de fiscalização de fertilizantes.

2.2 Objetivo específico

Verificar o desempenho dos métodos oficiais de análises de Cu, Co, Fe, Mn e Zn em fertilizantes minerais por espectrofotometria de absorção atômica, construindo evidências formais de que eles são adequados ao propósito.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.2 . Histórico

A aplicação de fertilizantes na agricultura foi iniciada provavelmente pelo homem neolítico. Cinzas e esterco foram as fontes de nutrientes para a produção das plantas. Já na Civilização Romana, relatos indicam a existência de avaliação comparativa de formas de fertilizantes, especialmente orgânicos, para melhorar a produção das plantas (Russel e Williams, 1977). Contudo, o conceito moderno de fertilidade do solo foi iniciado por Justus Von Liebig em 1840 que se preocupou em pesquisar quais nutrientes as plantas precisavam, onde essas plantas poderiam obtê-los e quais práticas agrícolas poderiam fornecê-los. A partir de então, os processos de desenvolvimento e produção de fertilizantes iniciaram a fim de melhorar a oferta de nutrientes às plantas.

Após a revolução verde, iniciada pelo Dr. Normal Bourlaug em 1944, o consumo de nutrientes N, P₂O₅ e K₂O nos Estados Unidos evoluiu de 7,46 milhões de toneladas por ano em 1960 para 20,84 em 2010. Um aumento de 279% (USDA, 2011). Já no Brasil, o consumo dos mesmos nutrientes evoluiu de 243 mil toneladas por ano em 1960 para 10,5 milhões em 2010, um aumento de 4300%. Mesmo com o grande avanço do

mercado de fertilizantes, a indústria não acompanhou o mesmo ritmo. Ainda hoje, os produtos mais utilizados são: ureia, nitrato de amônio, superfosfatos simples e triplo, diamônio fosfato (DAP), monoatômico fosfato (MAP) e cloreto de potássio (KCl) – os mesmos fertilizantes já utilizados na agricultura desde longa data. Estes fertilizantes são eficientes e têm sido responsáveis pelo aumento de produtividade das áreas agrícolas no mundo inteiro.

As primeiras fábricas de fertilizantes no Brasil surgiram nos anos 1940, com o processo de industrialização do país. Dedicavam-se exclusivamente à mistura NPK com base em fertilizantes simples importados, com as primeiras unidades instaladas próximas a portos marítimos, como Cubatão (SP) e Rio Grande (RS) (BNDES, 2009).

Quando os nutrientes foram introduzidos, eles foram usados para fornecer os nutrientes primários N, P e K. Nas áreas onde os nutrientes primários não se constituem mais em fatores limitantes, os fertilizantes são usados para fornecer os nutrientes secundários e também os micronutrientes. Em um grande número de solos tanto nos países desenvolvidos como nos em desenvolvimento, micronutrientes estão se tornando os elementos limitantes para a produção das culturas porque os agricultores começaram a aplicar quantidades substanciais dos nutrientes primários. Entretanto, em vários países em desenvolvimento na África e na Ásia, N e P são, ainda, os elementos limitantes na produção das culturas (ANDA, 2017).

No Brasil, a forma mais comum de aplicação de fertilizantes é através de misturas de matérias-primas a fim de fornecer o balanço nutricional recomendado para cada lavoura e para cada área específica (ANDA, 2016).

3.3 Fertilizantes

a. Fertilizante mineral

Produto de natureza fundamentalmente mineral, natural ou sintético, obtido por processo físico, químico ou físico-químico, fornecedor de um ou mais nutrientes das plantas (Brasil, 2004).

b. Fertilizante orgânico

Produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, com base em matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais (Brasil, 2004).

c. Fertilizante organomineral

Produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos. Os fertilizantes empregados via água de irrigação podem ser sólidos ou líquidos (fluidos). Os fertilizantes líquidos apresentam-se na forma de soluções claras, soluções coloidais e misturas em suspensão. Os fertilizantes sólidos aplicados via água de irrigação devem ser altamente solúveis (Brasil, 2004).

4 ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

4.1. Descrição

O estágio foi realizado no Laboratório de Fertilizantes e Corretivos do Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Pernambuco (LFDA-PE). O laboratório é uma unidade descentralizada do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que é responsável pela gestão das políticas públicas de estímulo à agropecuária, pelo fomento do agronegócio e pela regulação e normatização de serviços vinculados ao setor.

O laboratório está localizado na Av. General San Martin nº 1000, Bongi. CEP 50630-060, Recife/PE.

O laboratório é responsável pela realização das análises oficiais do MAPA. Estas análises servem como referencial para atestar a conformidade dos produtos que são fiscalizados pelo MAPA.

Os trabalhos foram supervisionados pelo senhor Lindomário Barros de Oliveira, auditor fiscal federal agropecuário.

Para atender a demanda oriunda do Serviço de Fiscalização, no laboratório são realizadas diversas análises físicas e químicas nas amostras de fertilizantes e corretivos. Os métodos empregados são os oficializados pela Instrução Normativa SDA N.º 37/2017. Esta norma reconhece como oficiais os métodos contidos no Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (Brasil, 2017).

Embora os métodos utilizados no LFDA-PE sejam os oficiais, a ABNT ISO/IEC 17025:2017 recomenda que os métodos adotados pelos laboratórios que seguem a referida norma sejam verificados ou validados, sendo esta última opção aplicável a métodos não normalizados ou normalizados e utilizados fora do escopo original.

Para realizar a verificação de desempenho ou validação dos métodos aplicáveis as chamadas áreas de identidade e qualidade de alimentos e insumos, o que inclui os fertilizantes e corretivos, o MAPA publicou o Manual de Garantia da Qualidade Analítica (Brasil, 2015).

Durante o período de estágio, de 03/05/2021 a 15/07/2021, trabalhamos na realização de ensaios que permitiram verificar o desempenho dos métodos de determinação de Cu, Co, Fe, Mn, e Zn totais em fertilizantes minerais por espectrofotometria de absorção atômica.

Seguindo as orientações do Manual de Garantia da Qualidade Analítica (Brasil, 2015), os ensaios foram realizados em amostras de fertilizantes que permitissem avaliar o desempenho do método em dois níveis de concentração. Um nível mais baixo, que preferencialmente deveria se aproximar do limite de quantificação do método, e um nível mais alto, que deveria ser a concentração mais elevada do analito em que o método seria aplicado. Infelizmente, nem sempre é possível atender estes requisitos plenamente, posto que não dispomos de materiais de referência que atendam integralmente tais critérios. Assim, para o nível mais elevado foi utilizada a amostra

continha o teor mais elevado do analito analisado e ao mesmo tempo poderia ser reconhecida como material de referência.

As amostras nos dois níveis de concentração foram analisadas com cinco replicatas e por dois analistas. A dosagem foi realizada em dois equipamentos de absorção atômica de marca PerkinElmer, modelos AAnalyst 200 e PinAAcle 900F. Para os estudos foram avaliados linearidade, precisão (repetibilidade), precisão intermediária (medida de reprodutibilidade), exatidão, robustez e foi feita uma estimativa da incerteza de medição. Os conceitos de tais parâmetros são aqueles empregados pelo INMETRO (Inmetro, 2020) e reproduzidos por Brasil (2015). Os critérios para aprovação dos parâmetros avaliados foram também os indicados por Brasil (2015) e são genericamente aplicados em estudos de verificação de desempenho e validação de métodos.

Os dados foram registrados em formulários próprios pertencentes ao sistema de gestão da qualidade do laboratório, nos quais além dos dados das amostras são registrados também todos os insumos e equipamentos críticos utilizados no procedimento analítico.

A seguir é apresentado um resumo dos métodos de análises, conforme descritos no Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (Brasil, 2017).

4.2. Análise de Cu, Co, Fe, Mn e Zn Por espectrometria de absorção atômica

a) Princípio do método

Os métodos baseiam-se na extração de Cu, Co, Fe, Mn e Zn presentes na amostra, utilizando-se ácido clorídrico concentrado a quente como solução extratora. Os elementos solubilizados são dosados por espectrofotometria de absorção atômica. Nesta técnica, os íons do elemento de interesse são aspirados em solução diluída, que é nebulizada e lançada na chama. Com o aquecimento, os átomos do elemento são excitados a um novo nível energético e absorvem energia da luz produzida por uma lâmpada de cátodo do elemento de interesse, sendo esta absorção detectada pelo detector e proporcional a concentração do elemento.

b) Extração

- a) Pesar em um béquer de 150-250 ml, uma massa de 1 a 2,5g da amostra, adicionar 10 ml de HCl concentrado para 1g de amostra e aumentar proporcionalmente com o volume do ácido. Cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até o pronto próximo à secura. Preparar um branco contendo apenas reagentes.
- b) Acrescentar ao resíduo 20 mL da solução HCl (1+5), ferver moderadamente por 10 minutos, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar com água e homogeneizar.
- c) Filtrar em papel filtro de porosidade média para um recipiente seco

c) Determinação

I) diluir o extrato de forma que a concentração final esperada se situe entre o primeiro e o último ponto da curva de calibração.

II) realizar a leitura do branco e das soluções padrões e traçar a curva de calibração.

III) realizar a leitura da amostra e calcular os teores dos elementos:

5.AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

O Manual de Garantia da Qualidade Analítica do MAPA (2015), descreve que a avaliação de desempenho é um estudo experimental que tem por finalidade demonstrar que a técnica apresentada. É adequada ao procedimento, acrescentando com a confiabilidade dos resultados. É indispensável que a avaliação seja realizada conforme a rotina laboratorial. Portanto devem seguir protocolos de validação realizando os seguintes tópicos:

- a) Adequação ao uso pretendido: finalidade e âmbito de aplicação;
- b) Responsável técnico do projeto;
- c) Pessoal técnico envolvido com as respectivas responsabilidades;
- d) Identificação das Unidades, equipamentos/instrumentos utilizados;
- e) Procedimento Operacional Padrão (POP) inicial de execução do procedimento analítico para pré-avaliação;
- f) Parâmetros de desempenho e critérios de aceitação (com referência);
- g) Experimentos de pré-avaliação e de validação propriamente dita;
- h) Características de desempenho dos equipamentos/instrumentos;
- i) Qualificação dos materiais (padrões, reagentes, amostras, alíquotas, entre outros);
- j) Realização dos experimentos da pré-avaliação: dados (registros) e conclusão;
- k) Realização dos experimentos da validação: Dados (registros) e conclusão;
- l) POP final e definitivo para a execução do procedimento analítico na rotina;
- m) Relatório Final de Validação, destacando a informação se o método é adequado ao uso pretendido.

No método normalizado é necessário as verificações de desempenho, desta maneira, devem ser avaliadas parâmetros de validação na extensão necessária com o intuito de demonstrar que os procedimentos preconizados atendem aos critérios de aceitação estabelecidos no manual de garantia da qualidade analítica. O fluxograma geral, mostrando as etapas de desenvolvimento e otimização do procedimento, sua validação, utilização na rotina de análises e controle estatístico, é mostrado na Figura 01.

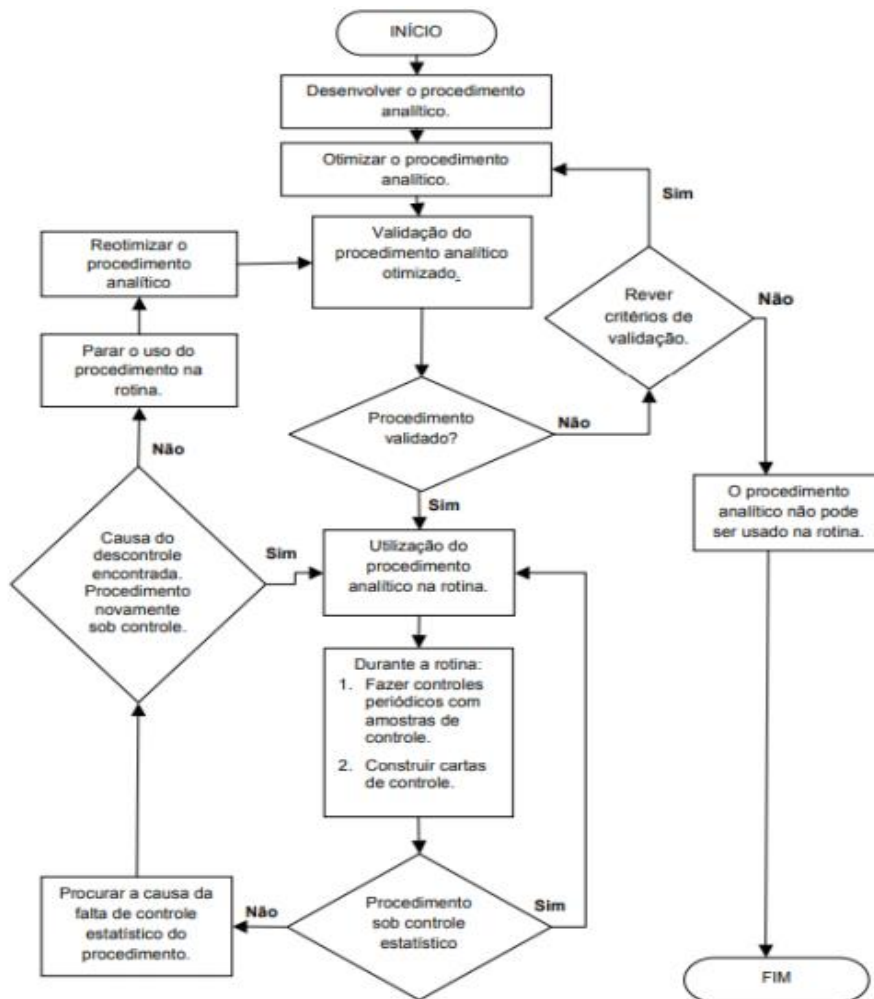


Figura 1. Delineamento experimental - Fluxograma das etapas básicas de desenvolvimento, validação e controle na rotina de um procedimento de análise química

Variável	Fator	Valor de fator (A,B,C,D,E,F,G)	Valor de fator (a,b,c,d,e,f,g)
Massa (mg)	A,a	2500	2505
Volume HCl (mL)	B,b	25	23
Volume HCl+5 (mL)	C,c	20	25
Tempo HCl+5 (min)	D,d	10	11
Diluição Extra (20/25)	E,e	0	1
Adição de CaCl ₂	F,f	0	1
Leitura dia extração	G,g	1	0

Figura 2. Critérios analíticos e variações para avaliação da robustez do método de desempenho

Distribuição de Youden (planilha montada com os valores de fatores e resultados dos experimentos)										
Fatores	A,a	Massa (mg)	2500	2500	2500	2500	2505	2505	2505	2505
	B,b	Volume HCl (mL)	25	25	23	23	25	25	23	23
	C,c	Volume HCl+5 (mL)	20	25	20	25	20	25	20	25
	D,d	Tempo HCl+5 (min)	10	10	11	11	11	11	10	10
	E,e	Diluição Extra (20/25)	0	1	0	1	1	0	1	0
	F,f	Adição de CaCl ₂	0	1	1	0	0	1	1	0
	G,g	Leitura dia extração	1	0	0	1	0	1	1	0
Resultados Observados			0,00519	0,00518	0,00526	0,00507	0,00516	0,00503	0,00514	0,00521
Operador			Rebeca Yasmin dos Santos Medeiros							

Figura 3. Combinação fatorial dos parâmetros para o teste de Youden

6.RESULTADOS

Em decorrência da natureza das atividades que são desempenhadas no laboratório do LFDA-PE, os dados produzidos não podem ser indistintamente reproduzidos, vez que o LFDA-PE tem protocolos para assegurar o sigilo das informações dos clientes, mantendo a confidencialidade dos dados. Assim, serão apresentados apenas alguns resultados de forma descontínua para ilustrar o processo de verificação de desempenho dos métodos avaliados.

Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Replicata 4	Replicata 5	Dados da Curva		Coeficientes da Curva		Dados dos pontos da curva para cálculo de residuo	
Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	X	Média Y	Valor de a	Valor de b	X	Y
0,6857	0,6678	0,6853	0,6712	0,6851	1,00	0,68	0,0779	0,6062	1,00	0,6842
0,7651	0,7677	0,7665	0,7668	0,7657	2,00	0,77			2,00	0,7621
0,8423	0,845	0,8409	0,8418	0,8431	3,00	0,84			3,00	0,8400
0,9214	0,9184	0,9214	0,9189	0,9223	4,00	0,92			4,00	0,9180
0,9866	0,9931	0,9912	0,9962	0,9911	5,00	0,99			5,00	0,9959

Unidade de Concentração na curva:	mg/L
Operador:	Lindomário Barros de Oliveira

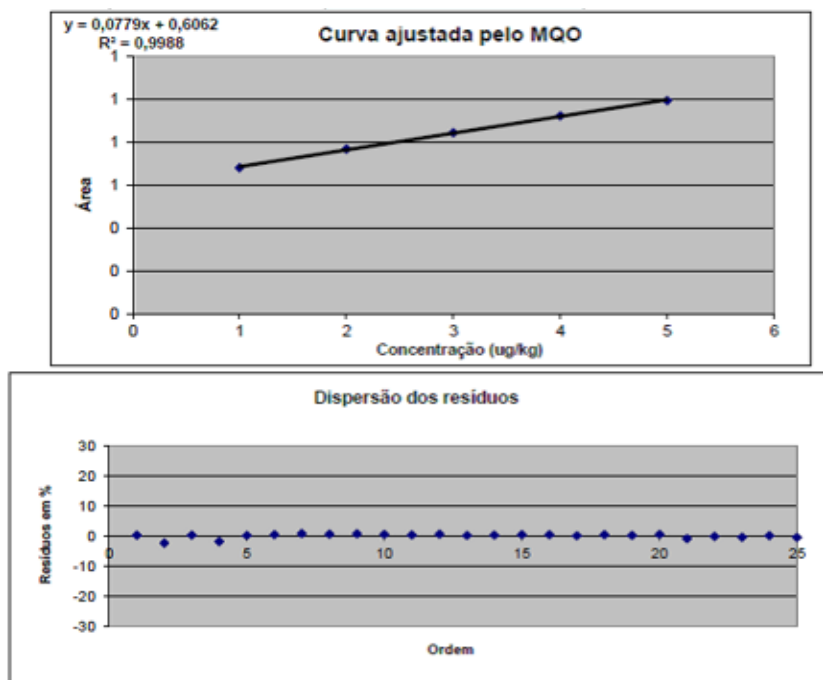


Figura 4. Dados do teste de linearidade para Cu.

Operador 01 (dados repe)	Nível 01					Média Área
	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Replicata 4	Replicata 5	
	0,0052	0,0052	0,0052	0,0053	0,0051	0,0052
	Nível 02					Média Área
	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Replicata 4	Replicata 5	
	5,89	5,85	6,03	5,86	5,96	5,9180

Média das 10 medidas em Nível 01	0,0052
Média das 10 medidas em Nível 02	5,9890

Operador 02	Nível 01					Média Área
	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Replicata 4	Replicata 5	
	0,0053	0,0053	0,0053	0,0052	0,0052	0,0053
	Nível 02					Média Área
	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Replicata 4	Replicata 5	
	5,93	5,95	6,18	6,25	5,99	6,0600

Desvio Padrão em Nível 01 (10 replicatas)	0,0001
Desvio Padrão em Nível 02 (10 replicatas)	0,1325
CV em Nível 01	1,2905
CV em Nível 02	2,2116

Nome do Operador 01	Lindomário Barros de Oliveira
Nome do Operador 02	Rebeca Yasmin dos Santos Medeiros

Figura 5. Dados da Precisão intermediária

Foram realizados ensaios com dois operadores, com o intuito de garantir que os resultados se repetiram e se manteriam consistentes conforme os dados atingidos. Na figura 5, é possível analisar os resultados obtidos com os ensaios com dois avaliadores diferentes e é possível observar que tem linearidade entre os dados

Operador 01 (dados da recuperação)	Nível 01					Média
	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Replicata 4	Replicata 5	
	0,0052	0,0052	0,0052	0,0053	0,0051	0,0052
	Nível 02					Média
	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Replicata 4	Replicata 5	
	5,89	5,85	6,03	5,86	5,96	5,9180

Concentração no nível 01	0,004488
Concentração no nível 02	5,33
Unidade de concentração	%
Desvio Padrão em Nível 01	0,00
Desvio Padrão em Nível 02	0,08
CV Nível 01	1,36
CV Nível 02	1,28
Exatidão Nível 01 (%)	16
Exatidão Nível 02 (%)	11

Nome do Operador 01	Lindomário Barros de Oliveira
---------------------	-------------------------------

Figura 6. Dados Da Exatidão

Com a aplicação do teste de Youden, é possível constatar que os resultados foram aprovados, mesmo com os 7 critérios analíticos sendo modificados, entre os 8 experimentos. Comprovando assim que o método avaliado é eficaz para determinação de magnésio em fertilizantes.

Efeitos		Resultados	Resultados (valor absoluto)	Critério de Aceitação (< 3X Sr da Reprodutibilidade em Nível 01)	Avaliação do efeito (< Reprodutibilidade)
Massa (mg)	A,a	0,00	0,00	0,0002	Aprovado
Volume HCl (mL)	B,b	0,00	0,00		Aprovado
VolumeHCl1+5 (mL)	C,c	0,00	0,00		Aprovado
TempoHCl1+5 (min)	D,d	0,00	0,00		Aprovado
Diluição Extra (20/25)	E,e	0,00	0,00		Aprovado
Adição de CaCl2	F,f	0,00	0,00		Aprovado
Leitura dia extração	G,g	0,00	0,00		Aprovado

Figura 7. Resultados do Teste de Youden

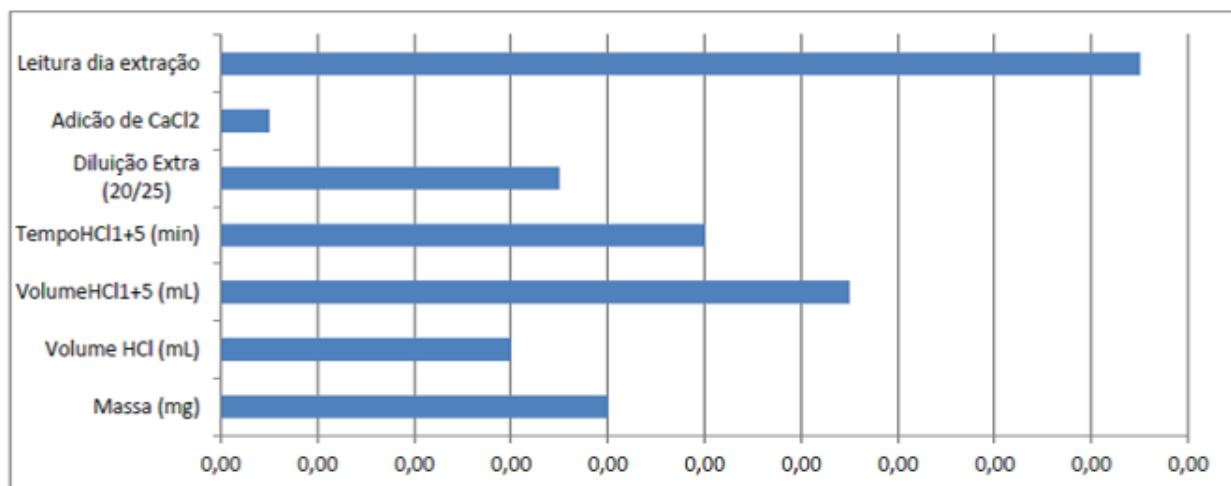


Tabela 1. Gráfico dos Resultados do Teste de Youden

Parâmetro	Crítérios	Resultado	Avaliação
Linearidade (Valor mínimo de r permitido)	0,99	0,9994	Aprovado
Linearidade - Maior resíduo encontrado comparado ao valor máximo de % resíduo permitido	± 20	-2	Aprovado
Repetibilidade - Nível 01 (Valor máximo de %CV permitido)	9	1	Aprovado
Repetibilidade - Nível 02 (Valor máximo de %CV permitido)	3	1	Aprovado
Precisão Intermediária - Nível 01 (Valor máximo de %CV permitido)	9	1,29	Aprovado
Precisão Intermediária - Nível 02 (Valor máximo de %CV permitido)	3	2,21	Aprovado
Robustez (Teste de Youden)	< 3X Sr da Reprod.	Método Robusto	Aprovado
Exatidão - Nível 01	< 20%	16	Aprovado
Exatidão - Nível 02	< 20%	11	Aprovado
Limite de Detecção - LD (1/5 de LQ)	Não Aplicável	0,20 mg/L	Não Aplicável
Limite de Quantificação (Menor concentração estudada)	Não Aplicável	1,00 mg/L	Não Aplicável
Resultado de Incerteza (%)	Não Aplicável	7,60	Não Aplicável

Figura 8. Tabela de Resultados

Conforme a tabela de resultados, expresso na figura 8, os experimentos foram aprovados e com grande margem de aprovação, nos parâmetros de repetibilidade, precisão intermediária e robustez, nos níveis 1 e 2.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desse modo, é possível depreender que o método utilizado para determinar Cu, Co, Fe, Mn e Zn em fertilizantes é satisfatório para os parâmetros pré-estabelecidos pelo MAPA. Assim, garantindo uma boa repetibilidade, entre operadores, embora haja pequenas mudanças em seu processo de desenvolvimento, não foram capazes de alterar o resultado.

8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes**. São Paulo, 2005.

BRASIL. **Lei nº 6.894**, de 16 de dezembro de 2020. Disponível em < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/1980-1988/L6894.htm#:~:text=LEI%20N%C2%BA%206.894%2C%20DE%2016%20DE%20DEZEMBRO%20DE%201980.&text=Disp%C3%B5e%20sobre%20a%20inspe%C3%A7%C3%A3o%20e,agricultura%2C%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%AAscias. > Acesso em 3 de março de 2021.

BRANDÃO, Antonio Salazar Pessoa; REZENDE, Gervásio Castro de; MARQUES, Roberta Wanderley da Costa. **Crescimento agrícola no período 1999/2004: a explosão da soja e da pecuária bovina e seu impacto sobre o meio ambiente**. Economia Aplicada, v. 10, n. 2, p. 249-266, 2006.

Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília : MAPA/ SDA/CGAL, 2014. 220 p.

Brasil. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de garantia da qualidade analítica : áreas de identidade e qualidade de alimentos e de insumos / Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : MAPA/ACS, 2015. 51 p.

FAO, **The state of food insecurity in the world 2014. Food and Agriculture Organization of the United Nations**, Disponível em: <http://www.fao.org/publications/sofi/en/> . Acesso em: 02 mar. 2021.

Ministério da agricultura Pecuária e Abastecimento. **Principais marcos históricos dos 160 anos do MAPA. 2020**. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/desde-1860-mapa-acompanhou-a-transformacao-do-setor-agricola-brasileiro/copy3_of_foldermapa160.pdf. Acesso em:10 jul.2021

ONU. **População mundial deve ter mais 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos**. 2019. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2019/06/1676601>. Acesso em: 11 jul.2021.

SENA, M. C.; LEÃO, T. P.; BORRIES, G. F.V.; TURNES, O. **Análise de formulações npk fiscalizadas pelo mapa**, de 2008 a 2010. Revista Brasileira de Ciência do Solo. v 38. p 1207-1214. 2014.

