

# **Avaliação da homogeneidade de materiais de referência de agrominerais: rochas basálticas e diabásicas**

## **Homogeneity assessment of agromineral reference materials: basaltic and diabasic rocks**

**Carla de Matos Ribeiro**

Bolsista PCI, Química, M. Sc.

**Maria Alice Cabral de Goes**

Supervisora, Eng. Metalúrgica, D. Sc.

### **Resumo**

A avaliação da homogeneidade de um material de referência é um requisito da ISO 17034. O presente trabalho descreve a abordagem adotada para usar os dados da caracterização dos materiais de referência de basalto e diabásio, para a avaliação da homogeneidade. A heterogeneidade entre unidades de MR é quantificada por análise de variância de projeto aninhado (*nested design*) com dois estágios. Um estudo experimental combinado para avaliação da homogeneidade e caracterização interlaboratorial de materiais de referência demanda um planejamento mais detalhado e abrangente, além de pessoal com qualificação específica para a análise estatística dos dados, possibilitando a redução dos custos de produção por requerer menor número de análises químicas.

**Palavras chave:** material de referência, homogeneidade, basalto, diabásio.

### **Abstract**

The homogeneity assessment of a reference material (RM) is a ISO 17034 requirement. The present work describes the approach adopted to use the characterization data of the basalt and diabase reference materials to assess homogeneity. The heterogeneity between RM units is quantified by analysis of variance of a 2-stage nested design. A combined experimental study to assess the homogeneity and interlaboratory characterization of reference materials requires a more detailed and comprehensive planning, in addition to personnel with specific qualifications for the statistical analysis of the data, enabling the reduction of production costs by requiring fewer chemical analyses.

**Key words:** reference materials, homogeneity, basalt, diabase.

## 1. Introdução

Agrominerais são matérias primas de origem mineral indispensáveis para viabilizar a agricultura brasileira, uma vez que os solos brasileiros necessitam de nutrientes para manter sua produtividade. Com a variedade de elementos disponíveis em território nacional, é possível aproveitar diversas rochas como fontes alternativas e condicionadores de solo para alcançar padrões de fertilidade compatíveis com a necessidade de cada região, gerando mecanismos sustentáveis de desenvolvimento econômico e ambiental (FERNANDES et al., 2010).

Material de referência certificado (MRC) é um material, suficientemente homogêneo e estável, caracterizado por uma abordagem metrologicamente válida, para uma ou mais propriedades de interesse especificadas, acompanhado por um certificado que fornece os valores de cada propriedade e sua respectiva incerteza associada para um nível de confiança estabelecido e declaração de rastreabilidade metrológica (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2015).

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é acreditado como produtor de MRC de minérios e minerais, em conformidade com a ISO 17034 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2016), pela American Association for Laboratory Accreditation - A2LA, tendo mantido sua acreditação desde junho de 2011 (CETEM, 2021). A produção de MRC de agrominerais de rochas basálticas e diabásias, em desenvolvimento no CETEM, é um dos projetos do Subprograma II – Agrominerais do Programa Minerais Estratégicos do Plano Diretor do CETEM 2017-2022 (CETEM, 2021a).

A maioria dos materiais de referência (MR) de origem natural, como minérios e rochas, é preparada como lotes de unidades. Embora a magnitude das diferenças entre as unidades possa ser pequena ou até mesmo desprezível após operações de fragmentação e homogeneização do material, é sempre necessário avaliar a variação do valor de propriedade entre unidades de MR (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2017).

A abordagem de avaliação da homogeneidade utilizada pelo CETEM na produção de 16 MRCs de bauxita, 1 MRC de minério sulfetos de cobre, 1 MRC de concentrado de sulfetos de cobre e 2 MRCs de resíduos de mineração, consistiu na seleção de 10 a 30 unidades de MR do lote e posterior realização de medições das propriedades de interesse em cada unidade de MR, em triplicata, em condições de repetibilidade, utilizando método analítico adequado, por um laboratório. A heterogeneidade entre unidades de MR foi quantificada por análise de variância fator único (CETEM, 2020).

A abordagem de combinação de estudo de homogeneidade com a caracterização interlaboratorial do material de referência foi utilizada por Linsinger e Bacquart (2019) na produção dos materiais de referência de titânio ERM-EB090a e ERMEB090b, visando a redução dos custos de análise química e a economia do número de unidades de MR. A mesma abordagem foi empregada por Chui e Bispo (2005) para a confirmação da homogeneidade de material de referência de silício metálico IPT 134.

## **2. Objetivo**

O presente trabalho tem por objetivo descrever a abordagem adotada para usar os dados da caracterização dos materiais de referência de basalto e diabásio, para a avaliação da homogeneidade.

## **3. Materiais e Métodos**

### **3.1. Material**

As unidades de material de referência de basalto (BSSP-1 e BSSP-2) e diabásio (DBSP-1 e DBPR-1) consistem em cerca de 80 g de material em pó, com aproximadamente 95 % passante em 0,075 mm, embalado a vácuo em oito sachês, revestidos com PET+alumínio+PE, contendo, no mínimo, 9 g de material cada.

### **3.2. Propriedades de Interesse**

As propriedades de interesse inicialmente foram selecionadas com base nas especificações da Instrução Normativa Nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016): teores de CaO, MgO e K<sub>2</sub>O (bases), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (macronutriente), B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si e Zn (micronutrientes), As, Cd, Hg e Pb (elementos potencialmente tóxicos).

### **3.3. Laboratórios**

Doze laboratórios de análises minerais, com capacitação técnica, de gestão e infraestrutura para análises de rochas foram identificados para participar do estudo de caracterização dos MR.

### **3.4. Seleção de unidades e planejamento experimental**

Foram selecionadas 36 unidades de cada lote de MR, usando um esquema de amostragem aleatória estratificada. O planejamento experimental para cada MR envolve a realização de medição de cada propriedade de interesse, em duplicata independente, em três unidades de MR, por cada método analítico escolhido pelo laboratório. A realização das seis medições de cada grupo laboratório/método, em um período de pelo menos 2 dias, garante a estimação do desvio-padrão do método analítico sob condições de precisão intermediária (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1994).

### **3.5. Análise Estatística**

Inicialmente, é realizada a inspeção dos resultados dos grupos laboratório/método para avaliar tendências no processo de medição, valores *outliers* e tendências no processamento do MR, utilizando técnicas gráficas e as estatísticas de consistência *h* e *k* de Mandel (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2019). A heterogeneidade entre unidades de MR é quantificada por análise de variância de um projeto de experimento *2-stage nested design* (MONTGOMERY, 1976).

#### 4. Resultados e Discussão

O esquema do estudo combinado para avaliação da homogeneidade e caracterização interlaboratorial dos materiais de referência de basalto e diabásio é mostrado na Figura 1.

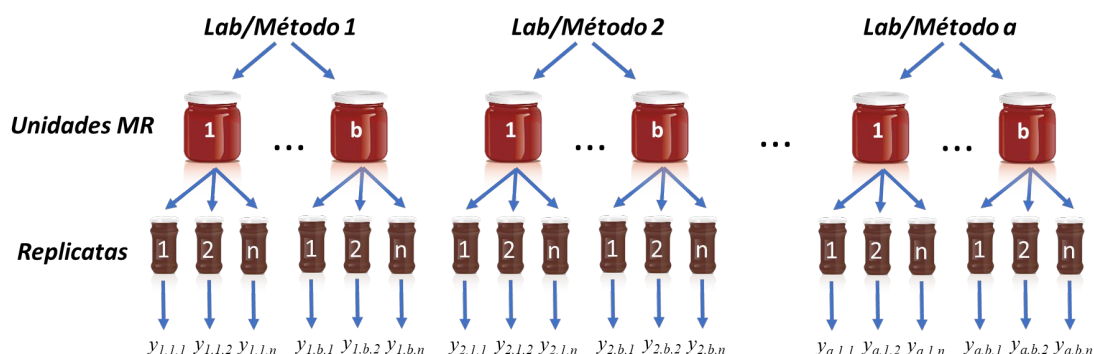


Figura 1. Esquema do projeto de experimento 2-stage nested design.

Em um projeto aninhado, os níveis do fator B (unidade de MR) não são idênticos entre si nos diferentes níveis do fator A (laboratório/método), embora possam ter os mesmos rótulos. No estudo em questão, as unidades de MR não são as mesmas nos diferentes grupos laboratório/método. O modelo estatístico linear para o projeto de experimento 2-stage nested design é expresso na Equação 1.

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_{j(i)} + \varepsilon_{k(ij)} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (1)$$

O subscrito  $j(i)$  indica que  $j$ -ésimo nível do fator “unidade de MR” está aninhado sob o  $i$ -ésimo nível do fator “laboratório/método”. Como as réplicas estão aninhadas nas combinações dos tratamentos, o subscrito  $k(ij)$  é usado para o termo de erro experimental. As tabelas de análise de variância e expectativa de média quadrática, para fatores A e B aleatórios, são mostradas nas Tabelas 1 e 2 (MONTGOMERY, 1976).

Tabela 1. Análise de variância para projeto de experimento aninhado com dois estágios.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática
Fator A	$bn \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2$	$a - 1$	$MS_A$
Fator B dentro de A	$n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$a(b - 1)$	$MS_{B(A)}$
Erro	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2$	$ab(n - 1)$	$MS_E$
Total	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{\bar{y}})^2$	$abn - 1$	

Tabela 2. Expectativa de média quadrática para projeto de experimento aninhado com dois estágios.

<b>E(MS)</b>	<b>Fatores A e B aleatórios</b>
$E(MS_A)$	$\sigma^2 + n\sigma_\beta^2 + bn\sigma_\tau^2$
$E(MS_{B(A)})$	$\sigma^2 + n\sigma_\beta^2$
$E(MS_E)$	$\sigma^2$

A análise de variância decompõe a variabilidade total em função das fontes de variação, possibilitando a quantificação da variação entre unidades ( $s_{db}$ ) e da variação dentro da unidade ( $s_{wb}$ ), conforme Equações 2 e 3.

$$s_{wb}^2 = MS_E \quad (2)$$

$$s_{db}^2 = \frac{(MS_{B(A)} - MS_E)}{n} \quad (3)$$

A variação dentro da unidade ( $s_{wb}$ ) é uma estimativa do desvio-padrão do método analítico sob condições de precisão intermediária, i.e., o erro experimental. A variação entre unidades ( $s_{db}$ ) é uma estimativa do componente de incerteza associado à heterogeneidade entre unidades ( $u_{bb}$ ). No caso de método analítico não suficientemente preciso, a incerteza de heterogeneidade entre unidades ( $u_{bb}$ ) é calculada pela Equação 4 (LINSINGER, 2001).

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_E}{n}} \sqrt{\frac{2}{\nu_{MS_E}}} \quad (4)$$

Em que  $\nu_{MS_E}$  é grau de liberdade associado ao erro experimental ( $MS_E$ ).

## 5. Conclusão

Um estudo experimental combinado para avaliação da homogeneidade e caracterização interlaboratorial de materiais de referência demanda um planejamento mais detalhado e abrangente, além de pessoal com qualificação específica para a análise estatística dos dados, possibilitando a redução dos custos de produção por requerer menor número de análises químicas.

## 6. Agradecimentos

Sou grata à equipe do Programa Material de Referência Certificado do CETEM, pelo apoio ao desenvolvimento deste projeto. Ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao CETEM, pela bolsa concedida através do Programa de Capacitação Institucional (PCI).

## 7. Referências Bibliográficas

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. CETEM. **Programa Material de Referência Certificado. Procedimento Específico PE 01 rev. 17.** Produção de Material de Referência. Rio de Janeiro: CETEM, 2020.

\_\_\_\_\_. **Programa Material de Referência Certificado.** Rio de Janeiro. CETEM, 2021. Disponível em <<https://www.cetem.gov.br/mrc>> Acesso em: out. 2021.

\_\_\_\_\_. **Plano Diretor da Unidade – PDU 2017 – 2022.** Rio de Janeiro. CETEM, 2021a. Disponível em: <<https://www.gov.br/mcti/pt-br/rede-mcti/cetem/aceso-a-informacao/documentos-de-gestao/plano-diretor-da-unidade-pdu>> Acesso em: out. 2021.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.** Instrução Normativa Nº 5, de 10 de março de 2016. Brasília, 2016. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-5-de-10-3-16-remineralizadores-e-substratos-para-plantas.pdf>>. Acesso em: out. 2020.

CHUI, Q. S. H.; IAMASHITA, C. O.; BISPO, J. M. A. Estudo de homogeneidade de lote de material silício metálico candidato a material de referência. **Química Nova**, v.28, nº 3, p.497-501, 2005.

FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHO, C. C. **Agrominerais para o Brasil.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 297p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO GUIDE 30:2015** Reference materials – Selected terms and definitions. Geneva: ISO 2015.

\_\_\_\_\_. **ISO 17034:2016.** General requirements for the competence of reference material producers. Geneva: ISO, 2016.

\_\_\_\_\_. **ISO GUIDE 35:2017.** Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. Switzerland: ISO2017.

\_\_\_\_\_. **ISO 5725-2:2019.** Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. Switzerland: ISO 2019.

\_\_\_\_\_. **ISO 5725-3:1994.** Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method. Switzerland: ISO 1994.

LINSINGER, T. P. J.; PAUWELS, J.; VAN DER VEEN, A. M. H.; SCHIMMEL, H.; LAMBERTY, A. Homogeneity and stability of reference materials. **Accreditation and Quality Assurance**. v.6, p.20-25, 2001.

LINSINGER, T. P. J.; BACQUART, T. Alternative designs for the assessment of homogeneity: use of characterization data. **Accreditation and Quality Assurance**, v.21, p.281-287.2019.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 7.ed. New York, John Willey and Sons, Inc., 1976. 418p.