



X Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da
Embrapa – X MET

**ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE
NUTRIÇÃO ANIMAL - EPLNA -**

RELATÓRIO ANUAL – ANO 08 - 2005

Coordenadores

**Gilberto Batista de Souza
Cristina M. C. Picchi**

São Carlos

- novembro de 2005 -

Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal - EPLNA-

Introdução

Entre inúmeras medições químicas realizadas para diferentes propósitos, destaca-se a garantia da qualidade de alimentos^{1,2}. Entretanto, uma medida não pode ser interpretada a não ser que o valor da incerteza associada seja conhecido, sendo que essas incertezas devem ser continuamente reavaliadas por apresentarem variações dentro do próprio laboratório e entre laboratórios^{2,3}. Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos emprega procedimentos estatísticos baseados nas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999 para verificar o desempenho de laboratórios na realização de ensaios, por meio de comparações interlaboratoriais.

Para conferir confiança e credibilidade, resultados fornecidos por laboratórios que executam análise de alimentos para Nutrição Animal são comparados em programa interlaboratorial através do Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal (EPLNA), que atualmente está no 8º ano de execução. O EPLNA envolve subamostras selecionadas aleatoriamente de uma fonte de material, as quais são distribuídas simultaneamente aos laboratórios participantes para ensaios em paralelo. Após a conclusão dos ensaios, os resultados são retornados à coordenação, sendo comparados com os valores designados, para que se tenha uma indicação do desempenho individual dos laboratórios e do grupo como um todo. A estrutura e a normatização do programa coordenado pela Embrapa Pecuária Sudeste - São Carlos, SP, segue **Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos)**⁴. Todas as etapas, da coleta de dados ao fornecimento dos resultados, são realizadas via Internet através de programa dedicado, desenvolvido especialmente para o controle do banco de dados. São entregues 20 amostras por ano para cada laboratório, divididas em quatro lotes. As amostras são preparadas por diferentes instituições, estando, porém, a cargo da Coordenação a separação, embalagem e rotulagem das amostras e a definição dos lotes. Cada lote é composto dos seguintes itens de ensaio: um volumoso, um concentrado ou alimento humano, uma mistura mineral, uma amostra de referência de volumoso e uma amostra de referência de mistura mineral.

Em 2005, o programa englobou a participação de 36 laboratórios, representantes de todas as regiões brasileiras. Foram avaliados os resultados referentes aos seguintes ensaios: matéria seca (MS), digestibilidade “in vitro” da matéria seca (DIV-MS), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), lignina, cinzas, nitrogênio não protéico (NNP), nitrogênio insolúvel em detergente neutro (NIDN), nitrogênio insolúvel em detergente ácido (NIDA) e os macro e micro nutrientes (Ca, P, Mg, K, S, Cu, Fe, Mn, Zn e Na). A realização das análises e o envio de resultados obedecem a uma programação previamente estabelecida, não sendo incluído na avaliação estatística o resultado que chegar à Coordenação após a data limite. Cada laboratório participante do EPLNA é identificado por um código conhecido apenas por ele próprio e pela coordenação.

Por ser um programa dinâmico e voltado às necessidades atuais dos laboratórios participantes, nas reuniões anuais são levantados aspectos relacionados à metodologia analítica e novos ensaios a serem contemplados, se adequando a

demanda por alguns ensaios e também propondo inovações. Não se pretende a padronização dos procedimentos efetuados pelos diferentes laboratórios, pois a realidade de cada um é diferente. No entanto é imprescindível que os resultados fornecidos estejam uniformizados, atendendo padrões de qualidade em relação à exatidão e precisão analíticas. A partir de 2005, foram inseridos ensaios relacionados às frações de nitrogênio em função da demanda por esse tipo de análise. Visando à exatidão e precisão, a produção de amostras candidata a material de referência de referência também está sendo contemplada. Para isso, o programa interlaboratorial torna-se imprescindível, pois nem sempre existem métodos primários e laboratórios especializados para a certificação de materiais de referência com matrizes reais. Participando de programas interlaboratoriais, os laboratórios podem identificar fontes de variabilidade e explicar eventuais discrepâncias de seus resultados, quando comparados aos dos demais laboratórios. Porém, é preciso salientar a importância da distribuição de amostras homogêneas aos laboratórios, papel atribuído ao coordenador e aos provedores de amostras aos programas interlaboratoriais.

Objetivos

O Ensaio de Proficiência é uma ferramenta utilizada por laboratórios para a verificação da confiabilidade dos dados por ele produzidos. Esta atividade está integrada ao processo de credenciamento, devendo o laboratório ter participação em, pelo menos, uma atividade de ensaio de proficiência. Entre os objetivos do EPLNA, estão:

- A redução da variabilidade dos resultados fornecidos por diferentes laboratórios, assegurando a uniformidade e comparabilidade das medições, o que gera maior confiança dos analistas no fornecimento dos resultados aos clientes;
- Fornecer regularmente uma avaliação de desempenho enfocando a exatidão e precisão dos resultados analíticos do laboratório participante;
- A comparação do desempenho de diferentes métodos analíticos utilizados pelos laboratórios participantes.
- Promover uma melhoria quanto à qualidade dos dados analíticos.
- Produção de materiais para utilização em controle de qualidade

Estrutura organizacional e normas do EPLNA

Participantes

No ano de 2005, o EPLNA no seu 8º ano de existência contou com a inscrição de 36 laboratórios (participaram de forma efetiva de 29 laboratórios), sendo 16 unidades da Embrapa, 13 instituições de ensino superior, 4 instituições de pesquisa estaduais e 3 empresas privadas, havendo representantes de todas as regiões brasileiras (figura 01).

A lista dos participantes no programa foi a seguinte: Centro Regional Universidade Espírito Santo do Pinhal (CREUPI) – Lab. Análise de Alimentos Dr. Walter Niero; Coordenadoria de Defesa da Agricultura de São Paulo - CDA/SAA-SP; Embrapa Acre; Embrapa Agrobiologia; Embrapa Agroindústria de Alimentos; Embrapa Cerrados; Embrapa Clima Temperado; Embrapa Gado de Corte; Embrapa Gado de

Leite; Embrapa Pantanal; Embrapa Pecuária Sudeste; Embrapa Pecuária Sul; Embrapa Roraima; Embrapa Semi-Árido; Embrapa Soja; Embrapa Suínos e Aves; Embrapa Tabuleiros Costeiros; Embrapa Arroz e Feijão; Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola S.A. – EBDA; EPAGRI – Lages/SC; ESALQ - USP – Departamento de Zootecnia – Laboratório de Bromatologia; Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel – Universidade Federal de Pelotas; Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Departamento de Zootecnia - Produção Animal Universidade Estadual Paulista – UNESP; Faculdade de Medicina Veterinária – Universidade da Região Campanha – Laboratório de Bromatologia; Faculdade. Zootecnia, Veterinária e Agronomia – Laboratório de. Bromatologia e Nutrição Animal - PUC-RS, Campus de Uruguaiana; Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, USP/Pirassununga; Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, USP/Pirassununga; Instituto de Zootecnia de Nova Odessa; Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB/LNA, Laboratório de Nutrição Animal; Universidade Federal da Bahia, UFBA/LANA, Laboratório de Nutrição Animal; Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agro-veterinárias – Laboratório de Nutrição Animal e Bromatologia; Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Departamento de Zootecnia – Laboratório de Nutrição Animal; Universidade Federal Rural de Pernambuco; Nutron Alimentos Ltda., Laboratório de Itapira; Fundação ABC, laboratório de Bromatologia; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-SP, Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica; Rodes Análises Químicas Ltda.

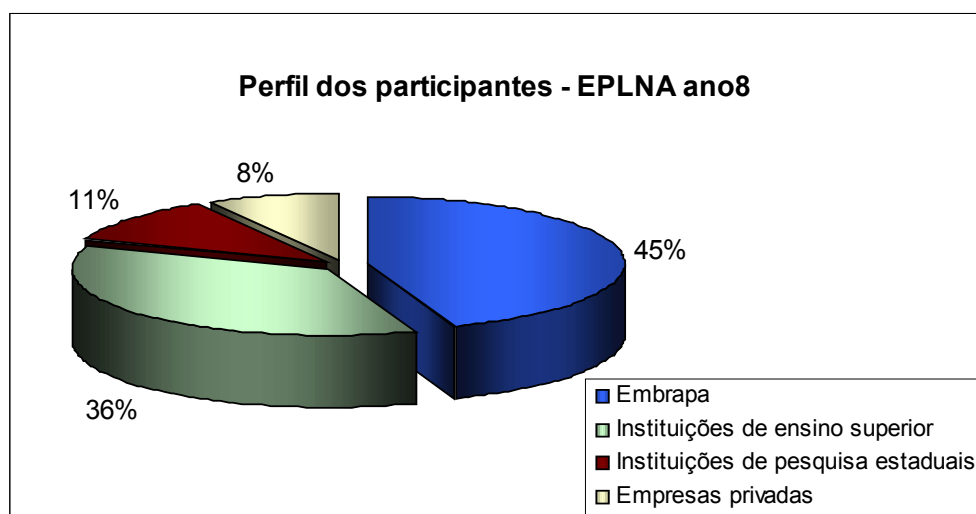


Figura 01 - Perfil dos participantes no EPLNA ano 8 (2005).

Materiais de ensaio (amostras)

Os materiais de ensaio distribuídos no programa devem ser, de forma geral, similar, quanto ao tipo, aos materiais rotineiramente analisados (quanto à composição e faixa de concentração). A homogeneidade e a estabilidade das amostras devem ser aceitáveis¹.

O grupo de amostras avaliadas, com diferentes características físicas e químicas, foi constituído de forrageiras, alimentos concentrados e mistura mineral. Entre as amostras foram incluídas duas especialmente preparadas. Uma de volumoso, denominada "amostra referência (AR5)" e outra de mistura mineral denominada "amostra referência de mistura mineral (ARM2)". Tanto a AR5 quanto a ARM2, presentes nos quatro lotes foram analisadas em duplicatas. As amostras utilizadas durante o ano de 2005 (8º EPLNA) foram preparadas por diferentes instituições:

- **Volumoso:** Embrapa Pecuária Sudeste (1), Embrapa Gado de Corte (1) e Embrapa Gado de Leite (1);
- **Mistura Mineral:** Embrapa Pecuária Sudeste (1), Embrapa Suínos e Aves (1) e Embrapa Gado de Leite (1);
- **Concentrado:** FMVZ-USP (1), Embrapa Pecuária Sul (1), Embrapa Suínos e Aves (1) e UFRPE (1);
- **Amostra referência de volumoso (AR5):** FMVZ-USP e Embrapa Pecuária Sudeste;
- **Amostra referência de mistura mineral (ARM2):** Embrapa Pecuária Sudeste.

Foram preparados 1500 g de material seco a 65°C e moído em moinho de facas em aço inoxidável de bancadas (tipo Wiley), com peneiras de 1,00 mm (20-40 mesh), para cada amostra de volumoso e de concentrado, e 1600 g de amostra para a mistura mineral triturada em almofariz de porcelana. Para **AR5** e **ARM2** foram preparados 25 kg e 4 kg de amostra respectivamente. Os participantes colaboradores informaram a coordenação sobre características relevantes das amostras (PE alto teor de amido), sendo essas informações repassadas aos participantes, para que adotassem metodologias adequadas para cada tipo de amostra.

A coordenação de posse das amostras providenciou a separação, embalagem e rotulação das mesmas. A definição dos lotes foi realizada através de sorteio sendo escolhida de forma aleatória as amostras para cada lote. Cada lote foi constituído de: uma forrageira, um alimento concentrado, uma mistura mineral, uma amostra de referência de volumoso e uma amostra de referência de mistura mineral. Na tabela 01, são apresentados a composição dos quatro lotes, com informações sobre a identificação para cada amostra (espécie, variedade, etc.). Durante o ano foi distribuída aos laboratórios participantes uma única remessa com lotes já separados, contendo 20 amostras identificadas com número código e divididos em 4 lotes. As amostras foram enviadas via correio para cada participante em data estabelecida.

Tabela 01. Composição dos lotes com identificação dos materiais de ensaio utilizados no EPLNA ano 8 de 2005.

Nº SEQUENCIA	Nº AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO
1º LOTE	8/01	Volumoso: CNPGC (Leguminosa: Folíolos de Estilosantes Campo Grande)
	8/02	Concentrado: FMVZ-USP (Farelo de trigo)
	8/03	AR 5: FMVZ-USP (Feno de Tifton)
	8/04	Mistura Mineral: CPPSE 1 (Sal mineral para vacas secas)
	8/05	ARM 2: CPPSE 2 (Sal mineral para vacas em lactação)
2º LOTE	8/06	Volumoso: CPPSE (Capim Tanzânia)
	8/07	Concentrado: CPPSUL (Farelo de Arroz Integral)
	8/08	AR 5: FMVZ-USP (Feno de Tifton)
	8/09	Mistura Mineral: CNPISA (Sal Mineral para Suínos)
	8/10	ARM 2: CPPSE 2 (Sal mineral para vacas em lactação)
3º LOTE	8/11	Volumoso: CNPGL (Capim Elefante)
	8/12	Concentrado: FMVZ-USP (Farelo de trigo)
	8/13	AR 5: FMVZ-USP (Feno de Tifton)
	8/14	Mistura Mineral: CNPGL (Sal Mineral)
	8/15	ARM 2: CPPSE 2 (Sal mineral para vacas em lactação)
4º LOTE	8/16	Volumoso: CPPSE (Capim Tanzânia)
	8/17	Concentrado: CNPISA (Farelo de Soja)
	8/18	AR 5: FMVZ-USP (Feno de Tifton)
	8/19	Mistura Mineral: CPPSE 1 (Sal mineral para vacas secas)
	8/20	ARM 2: CPPSE 2 (Sal mineral para vacas em lactação)

Determinação da homogeneidade dos materiais de ensaio (amostras)

Após a formação dos lotes a homogeneidade das amostras foi avaliada de acordo com o procedimento estatístico recomendado pelas normas **ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999** e com o **Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos)**⁴. Para cada tipo de material foram realizadas determinações analíticas com dez repetições (N=10), sendo as alíquotas retiradas das amostras aleatoriamente e analisadas em duplicas (figura 2). Para amostras de volumoso, concentrado e AR5, foi quantificado o teor de proteína bruta (PB) e para as amostras de mistura mineral e ARM2 foi determinado os teores de fósforo (P) e do micro elemento manganês (Mn). Na tabela 02, são apresentados os resultados médios (**m**) obtidos para cada material de ensaio, acompanhados do desvio padrão (**s**), do coeficiente de variação (**cv**) e o teste estatístico **F** ao nível de 95% de probabilidade.

Considerando o valor crítico de **F_{9, 10}** (p=0,05) igual a 3,02, observa-se que não houve diferença significativa para a maioria das amostras, indicando a homogeneidade suficiente das amostras para o objetivo do Ensaio de Proficiência (obs.: a exceção para a amostra de volumoso (8/01) que apresentou diferença significativa). Ressalta-se, que estes resultados são apenas empregados para uma avaliação da homogeneidade das amostras do programa, não sendo, indicado para utilização como valor alvo ou referência.

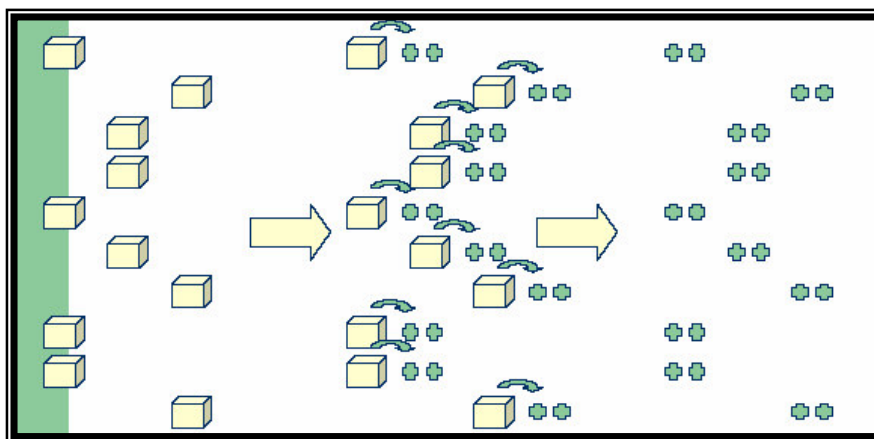


Figura 02. Esquema demonstrativo do modelo adotado para os testes de homogeneidade.

Tabela 02. Teores das determinações de proteína bruta (PB), fósforo (P) e manganês (Mn) obtidos no teste de homogeneidade dos materiais de ensaio utilizados no EPLNA ano 8 de 2005.

Nº da amostra	Ensaio	M	s	cv %	Teste $F_{9, 10}$
Amostras de volumoso					
8/01	PB (%)	16,46	0,68	4,14	3,28
8/06 e 8/16	PB (%)	9,17	0,41	4,47	1,53
8/11	PB (%)	5,93	0,33	5,49	2,05
8/03, 08, 13 e 18 (AR5)	PB (%)	12,44	0,49	3,96	0,93
Amostras de concentrado					
8/02 e 8/12	PB (%)	14,91	0,51	3,43	1,23
8/07	PB (%)	11,71	0,52	4,44	0,85
8/17	PB (%)	45,05	0,80	1,78	1,82
Amostras de mistura mineral					
8/04 e 19	P (g/kg)	65,51	3,68	5,61	1,00
	Mn (mg/kg)	482,51	34,32	7,11	1,22
8/09	P (g/kg)	60,50	3,80	6,29	0,39
	Mn (mg/kg)	6826,38	448,57	6,57	1,65
8/14	P (g/kg)	91,93	6,35	6,90	1,85
	Mn (mg/kg)	412,93	60,47	14,65	0,87
7/05, 10, 15 e 20 (ARM2)	P (g/kg)	81,90	3,12	3,81	2,29
	Mn (mg/kg)	581,80	27,56	4,74	1,01

(M = média, s = desvio padrão, cv = coeficiente de variação, N= 10 e F = teste de significância).

Métodos analíticos:

Os participantes poderão utilizar o método analítico de sua escolha, exceto quando houver orientação para adotar um método específico. É conveniente que os procedimentos utilizados pelos laboratórios participantes nos programas de ensaio de proficiência simulem aqueles utilizados no seu trabalho analítico de rotina¹.

Para as amostras de forrageiras e concentrados foram realizados os ensaios apresentados na tabela 03 e os resultados expressos nas unidades citadas, corrigidos na matéria seca a 105° C. Na análise de FDN das amostras com alto teor de amido, apenas os laboratórios que utilizaram uréia e alfa-amilase na digestão apresentaram resultados. Na tabela 04 estão citados os analitos previstos para as amostras de mistura mineral, nestas os resultados foram expressos no “material como fornecido”, sem correção pela matéria seca. As amostras de volumoso identificadas como **AR5**, e mistura mineral **ARM2**, foram analisadas em duplicatas e os resultados das repetições informados sem o cálculo da média. Esse procedimento faz parte do método de validação estabelecido por este Programa. Segundo as normas do programa não foi obrigatório realizar todas as análises.

Tabela 03. Ensaios, símbolos e unidades de concentração previstos no PCI ano 7 de 2004 para amostras de volumoso e concentrado.

Ensaios	Símbolo	Unidades
Matéria seca	MS	%
Digestibilidade in Vitro da matéria seca	DIVMS	%
Fibra em detergente neutro	FDA	%
Fibra em detergente ácido	FDN	%
Proteína bruta	PB	%
Extrato etéreo	EE	%
Lignina via ácido sulfúrico	Lignina	%
Cinzas	Cinzas	%
Nitrogênio não protéico	NNP	%
Nitrogênio insolúvel em detergente neutro	NIDN	%
Nitrogênio insolúvel em detergente ácido	NIDA	%
Cálcio	Ca	g kg ⁻¹
Magnésio	Mg	g kg ⁻¹
Fósforo	P	g kg ⁻¹
Potássio	K	g kg ⁻¹
Sódio	Na	g kg ⁻¹
Cobre	Cu	mg kg ⁻¹
Ferro	Fe	mg kg ⁻¹
Manganês	Mn	mg kg ⁻¹
Zinco	Zn	mg kg ⁻¹

Tabela 04. Ensaios, símbolos e unidades de concentração previstos no PCI ano 7 de 2004 para amostras de mistura mineral.

Ensaios	Símbolo	Unidades
Cálcio	Ca	g kg ⁻¹
Magnésio	Mg	g kg ⁻¹
Fósforo	P	g kg ⁻¹
Potássio	K	g kg ⁻¹
Sódio	Na	g kg ⁻¹
Cobre	Cu	mg kg ⁻¹
Ferro	Fe	mg kg ⁻¹
Manganês	Mn	mg kg ⁻¹
Zinco	Zn	mg kg ⁻¹

Cronograma:

Ressalta-se a importância de obedecer as datas de realização das análises e de envio de resultados. O resultado que chegar à Coordenação após a data limite não será incluído na avaliação estatística.

Na Tabela 05, estão apresentados o cronograma do EPLNA para 2005. Neste constam a época a serem realizadas as análises e as datas para envio dos resultados para a coordenação.

Tabela 05. Cronograma para o EPLNA ano 8 de 2005.

Amostras	Época de análises	Data limite para envio de resultados
8/01 a 8/05	Abril e Maio	20/05/2005
8/06 a 8/10	Junho e Julho	20/07/2005
8/11 a 8/15	Julho e Agosto	20/08/2005
8/16 a 8/20	Setembro e Outubro	20/10/2005

Identificação dos participantes

Cada laboratório participante do Programa foi identificado por um número-código obtido por sorteio conhecido apenas por ele próprio e pela coordenação. Receberam também uma senha para acessar a página da Internet (www.cppse.embrapa.br) onde foi possível acessar aos resultados estatísticos e os relatórios. Cada membro foi responsável por manter em sigilo seu código e senha.

Resultados

O envio dos resultados analíticos para a Coordenação foi feito via Internet, por E.mail para o endereço, gilberto@cppse.embrapa.br, em arquivo anexo, obedecendo ao cronograma do EPLNA para envio de resultados. No início das atividades do ano 8 do EPLNA, foi enviado via eletrônica para todos os participantes, um programa para digitação dos resultados. Este, identificado com SEPROLAB.EXE, pode ser instalado no computador do participante seguindo as seguintes instruções:

- Instalação: salvar o programa SEPROLAB.EXE em uma pasta identificada como SEPROLAB na raiz (c:/) do computador. Obs.: Criar a pasta SEPROLAB, caso a mesma não exista. Para executar o programa, clicar duas vezes no SEPROLAB.EXE e abrirá uma tela conforme a figura 3. Então digitar o número do laboratório e o número do lote e acessar.



Figura 03. Tela de acesso à digitação de resultados no programa SEPROLAB.

- Digitação dos resultados: digitar diretamente no programa, nos campos específicos para cada amostra e ensaio (Figura 04). Clicar no botão salvar e o sistema criará um arquivo na pasta SEPROLAB na raiz do computador. O arquivo terá a seguinte denominação: LAB(nº do laboratório)_LOTE(nº do lote) e terá a extensão .XML. Exemplo de um arquivo: **LAB1_LOTE1.XML**, este arquivo no caso seria do laboratório 1 e resultados do lote 1.

SEPROLAB - Sistema Ensaio Proficiência para Laboratórios

Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal 2005 - Ano 8
Laboratório Nº 36 Lote 1

Resultados de Análises - Volumosos e Concentrados

Amostra	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
1	90,11				7,82	1,25														
2																				
3A																				
3B																				

Resultados de Análises - Mistura mineral

Amostra	Ca	Mg	P	K	Na	Fe	Mn	Zn	Cu
4									
5A									
5B									

Salvar Enviar Legenda Informações Fechar

Versão 3.0

Para obter Ajuda, clique em 'Tópicos da Ajuda' no menu 'Ajuda'.

796,242

Iniciador Re: - Entrad... Explorando - ... Microsoft Po... Imagem - Paint Seprolab 08:21

Figura 04. Tela do programa SEPROLAB para a digitação de resultados no programa.

Envio dos resultados: se o computador onde os resultados foram digitados estiver conectado à Internet, clicar no botão enviar e aguardar a confirmação de envio automático do arquivo para a coordenação. Se por acaso a operação de envio não for confirmada (mensagem de falha no envio), procurar o arquivo com extensão .XML localizado na raiz do computador, na pasta SEPROLAB (c:/SEPROLAB), anexar a uma mensagem e enviar via e.mail para a coordenação do EPLNA (gilberto@cppse.embrapa.br).

Para aqueles laboratórios que não possuem acesso à Internet, foi permitido o envio dos resultados por correio ou fax, desde que utilizassem o formulário padrão fornecido no início do ano, junto com as normas e com as amostras e que os dados chegassem à Coordenação antes de encerrado o prazo limite.

Todos os resultados das amostras de volumosos e concentrados já devem estar corrigidos na matéria seca a 105 °C. Os resultados das amostras de mistura mineral deverão ser expressos no material como fornecido.

Avaliação estatística

No mesmo link da página Internet do Programa estará disponível, após o encerramento de cada lote, um quadro estatístico com informações que os laboratórios podem consultar e utilizar. Este quadro estará disponível exclusivamente na página Internet do Programa.

Alem de disponibilizada na Internet, as avaliações estatísticas e os resultados das amostras de cada lote, também foram enviadas via E.mail em arquivos anexos para todos participantes. O critério empregado para a avaliação estatística, foi estabelecido no início das atividades do EPLNA através do consenso entre os participantes, ou seja:

- Procedeu-se a média dos valores de cada determinação (**m**) a qual fornece uma estimativa do valor verdadeiro; calcula-se o desvio-padrão (**s**) para definir a dispersão dos dados experimentais e o coeficiente de variação (**cv**) conhecido como desvio padrão relativo (**RSD**) expresso em porcentagem e que está relacionado à precisão da análise em questão (Figura 5).

$$\begin{array}{lll} \text{A)} & \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i & \text{B)} \quad s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} & \text{C)} \quad cv\% = \frac{s \times 100}{\bar{x}} \end{array}$$

$\bar{x}$ = média (m); N = nº de laboratórios que forneceram os resultados;
 x_i = resultados informado pelo laboratório i.

Figura 05. Equações empregadas para as análises estatísticas: A) equação da média; B) equação para o desvio padrão e C) equação do coeficiente de variação.

- Estabeleceu-se uma faixa de aceitação - *intervalo de confiança* -, que inclui os resultados dentro do limite de confiança, ou seja, **m ± 1s**. Os resultados que ficaram fora desse limite (**m1 ± 1s**) foram separados e identificados com dois asteriscos (**).

- Efetuou-se nova média (**m2**) com os dados que ficaram dentro do limite **m1 ± 1s**, calculou-se novo **s**, **cv** e novo intervalo de confiança. De acordo com esse segundo intervalo, foi distribuído um asterisco (*) para aqueles laboratórios que ficaram fora da faixa de aceitação e se foi estabelecido um segundo intervalo de confiança, **m2 ± 1s**.

Assim, os relatórios de cada lote apresentaram a avaliação estatística contendo dois intervalos de aceitação de resultados, observando-se no segundo intervalo redução significativa do **cv**, o qual aponta uma melhor precisão das análises, evidenciando a redução da discordância interlaboratorial.

Avaliação de desempenho

É recomendável que os relatórios enviados aos participantes sejam claros e completos e contenham dados sobre a distribuição de resultados de todos os laboratórios, juntamente com o índice de desempenho dos participantes¹.

O desempenho dos laboratórios foi avaliado através da diferença entre o seu resultados e o valor designado $m \pm 1s$. Para cada laboratório foi calculado um índice de desempenho, denominado de índice de Acerto (**IA**), considerando a quantidade de resultados com asteriscos (*). Considerando, peso dois (2) como penalidade para os resultados com dois asteriscos (**), e peso um (1) para os dados com um asterisco (*). O **IA** e o índice de Acerto Final (**IA final**) utilizado para classificar os laboratórios foi calculado empregando as equações apresentada na figura 6.

$\% \text{ IA} = 100 - \left[\frac{N^* \times 100}{NE} \right]$	$\% \text{ IA final} = \% \text{ IA} - \text{MP}$
--	---

N*: quantidade de asteriscos recebidos; **NE**: quantidade de ensaios enviados; **MP**: média ponderada considerando peso um para **A1** e peso dois para **A2**, ($\text{MP} = [(A1 \times 1) + (A2 \times 2)] /$

Figura 05. Fórmulas utilizadas para calcular os Índices de Acerto (**IA** e **IA final**) de cada Laboratório participante.

Resultados e discussões

Para cada rodada foram feitas cartas controle considerando todos os analitos e materiais de ensaio. Os laboratórios foram avaliados pela diferença entre seu resultado e o valor médio, valor designado para avaliação de desempenho. E os ensaios foram avaliados através do coeficiente de variação (**cv**), expresso em porcentagem, o qual se relaciona com a precisão dos ensaios realizados, indicando a dispersão interlaboratorial.

Avaliação do primeiro lote de amostras

Considerando as amostras 01, 02 e 04, dos 36 laboratórios participantes, 28 enviaram resultados no primeiro lote, significando 78% de participação (frequência). As médias para o índice de acerto, **IA final**, para as amostras 01, 02 e 04 foram respectivamente, 56,2%, 61,2% e 55,6%.

Para os coeficientes de variação (**cv**) dos ensaios, segue os comentários:

- Para a amostra um (1), a média dos coeficientes de variação foi: análises bromatológicas, cv1 igual a 21,78% e cv2 igual a 9,54%; análises de minerais, cv1 igual a 74,94% e cv2 igual a 23,60%. Considerando o cv2, o menor cv foi o da MS (0,49%) entre as análises bromatológicas e o Fe (5,46%) entre as análises de minerais.
- Para a amostra dois (2), a média dos coeficientes de variação foi: análises bromatológicas, cv1 igual a 23,06% e cv2 igual a 13,04%; análises de minerais, cv1 igual a 71,11% e cv2 igual a 25,96%. Considerando o cv2, o menor cv foi o da MS (0,70%) entre as análises bromatológicas e o Fe (9,06%) entre as análises de minerais.

- Para a amostra três (3), a média dos coeficientes de variação foi: análises de macro elementos, cv1 igual a 29,02% e cv2 igual a 12,49%; análises de micro elementos, cv1 igual a 36,11% e cv2 igual a 13,60%. Considerando o cv2, o menor cv foi o da Ca (6,61%) entre as análises de macro elementos e o Cu (8,56%) entre as análises de micro elementos.

Avaliação do segundo lote de amostras

Considerando as amostras 06, 07 e 09, dos 36 laboratórios participantes, 29 enviaram resultados no segundo lote. Isso significa 80% de participação (frequência). A média para o índice de acerto, **IA final**, para as amostras 01, 02 e 04, foram respectivamente, 56,2%, 61,2% e 55,6%.

Considerando os coeficientes de variação (cv) dos ensaios, observou que em geral para as amostras de volumosos (am. 01 e 06) e concentrados (am. 02 e 07) diminuição na média dos coeficientes de variação, com exceção para os ensaios de macro e micronutrientes na amostra 07 (Tabela 06).

- Para a amostra seis (6), considerando-se o cv2, o menor cv foi o da MS (0,49%) entre as análises bromatológicas e o Fe (5,46%) entre as análises de minerais.
- Para a amostra sete (7), a média dos coeficientes de variação foi: análises bromatológicas, cv1 igual a 23,06% e cv2 igual a 13,04%; análises de minerais, cv1 igual a 71,11% e cv2 igual a 25,96%. Considerando o cv2, o menor cv foi o da MS (0,70%) entre as análises bromatológicas e o Fe (9,06%) entre as análises de minerais.

Para as amostras de mistura mineral observou um aumento significativo na média dos coeficientes de variação quando se compara as amostras 4 e 9.

- Para a amostra nove (9), a média dos coeficientes de variação foi: análises de macro elementos, cv1 igual a 29,02% e cv2 igual a 12,49%; análises de micro elementos, cv1 igual a 36,11% e cv2 igual a 13,60%. Considerando o cv2, o menor cv foi o da Ca (6,61%) entre as análises de macro elementos e o Cu (8,56%) entre as análises de micro elementos.

Tabela 06. Comparação entre o coeficiente de variação das amostras do primeiro segundo lotes.

Amostras	Bromatológica		Minerais	
	cv 1	cv 2	cv 1	cv 2
1	21,78	9,54	74,94	23,60
2	23,06	13,04	71,11	25,96
6	17,90	8,93	64,44	22,86
7	20,60	8,84	85,19	34,42
Amostras	Macronutrientes		Micronutrientes	
	cv 1	cv 2	cv 1	cv 2
4	29,02	12,49	36,11	13,60
9	75,80	49,58	46,35	13,45

Avaliação do terceiro lote de amostras

Considerando as amostras 11, 12 e 14, dos 36 laboratórios participantes, 25 enviaram resultados no terceiro lote. Isso significa 70% de participação (frequência) no terceiro lote.

O ensaio de proficiência é uma ferramenta utilizada por laboratórios para a verificação da confiabilidade dos dados por ele produzidos, permitindo uma avaliação do desempenho do laboratório por monitoração contínua. Considerando o Índice de Acertos final (IA final), observou-se que houve diminuição na porcentagem média deste índice nas amostras do segundo lote (6, 7 e 9) em relação ao as amostras primeiro lote (1, 2 e 4), no entanto, para as amostras do terceiro lote, o IA final apresentou um pequeno incremento em relação ao segundo lote (Figura 06).

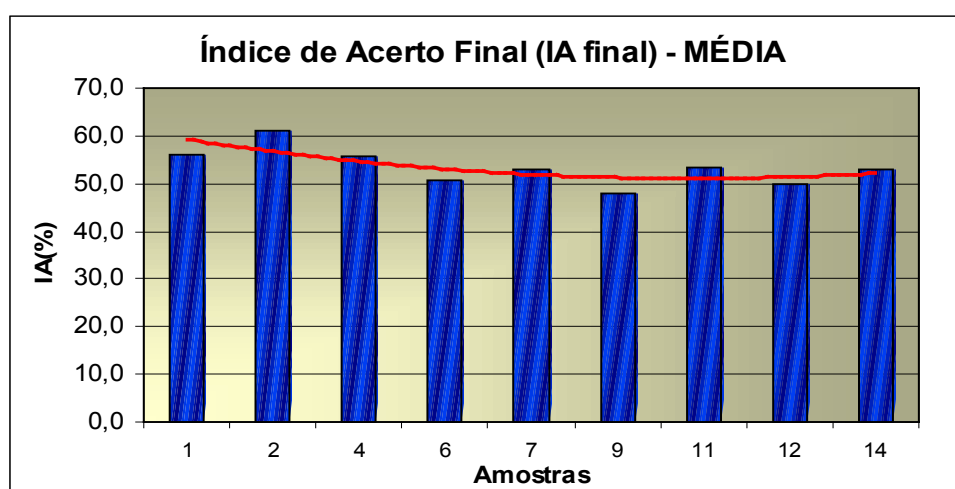


Figura 06. Média do Índice de Acertos (IA final) das amostras do primeiro, segundo e terceiro lotes.

Um dos principais objetivos do ensaio de proficiência é a identificação de problemas relacionados com a sistemática dos ensaios, sendo o coeficiente de variação (cv) um excelente indicador da variabilidade interlaboratorial. Na Tabela 07, apresentamos a média dos coeficientes de variação dos ensaios realizados nos lotes 1, 2 e 3. Observamos que as amostras de volumosos (am. 01, 06 e 11) e concentrados (am. 02, 07 e 12) apresentaram para as análises bromatológicas $cv2 \leq 13,04\%$ e para as análises de minerais $cv2 \leq 34,42\%$. Para as amostras de mistura mineral, apesar do aumento significativo na média do coeficiente de variação dos macronutrientes da amostra 9 (lote 2), as amostras 04 e 14 mantiveram no mesmo nível de variabilidade, tanto para os macronutrientes como para os micronutrientes, ou seja, $cv2 \leq 14,09\%$.

- Para a amostra onze (11), considerando-se o cv2, o menor cv foi o da MS (0,94%) entre as análises bromatológicas e o Cu (6,07%) entre as análises de minerais.
- Para a amostra dose (12), considerando o cv2, o menor cv foi o da DIVMS (0,73%) entre as análises bromatológicas e o K (7,49%) entre as análises de minerais.

- Para a amostra quatorze (14), considerando o cv2, o menor cv foi o da Na (7,82%) entre as análises de macro nutrientes e o Zn (10,32%) entre as análises de micro nutrientes.

Tabela 07. Média dos coeficientes de variação (cv) das amostras do primeiro, segundo e terceiro lotes.

Amostras	Bromatológica		Minerais	
	cv 1	cv 2	cv 1	cv 2
1	21,78	9,54	74,94	23,60
2	23,06	13,04	71,11	25,96
6	17,90	8,93	64,44	22,86
7	20,60	8,84	85,19	34,42
11	22,71	12,24	77,30	27,72
12	15,85	7,45	73,17	31,94
Amostras	Macro nutrientes		Micro nutrientes	
	cv 1	cv 2	cv 1	cv 2
4	29,02	12,49	36,11	13,60
9	75,80	49,58	46,35	13,45
14	36,68	14,09	40,84	13,12

Avaliação do quarto lote de amostras

Para as amostras 8/16, 8/17 e 8/19, dos 36 laboratórios participantes, 26 enviaram resultados no quarto lote. Isso significa 72% de participação (frequência). Considerando o Índice de Acertos final (**IA final**), observou-se que houve uma tendência de aumento na porcentagem média deste índice nas amostras do quarto lote (16, 17 e 19) em relação ao as amostras segundo e terceiro lotes (Figura 07).

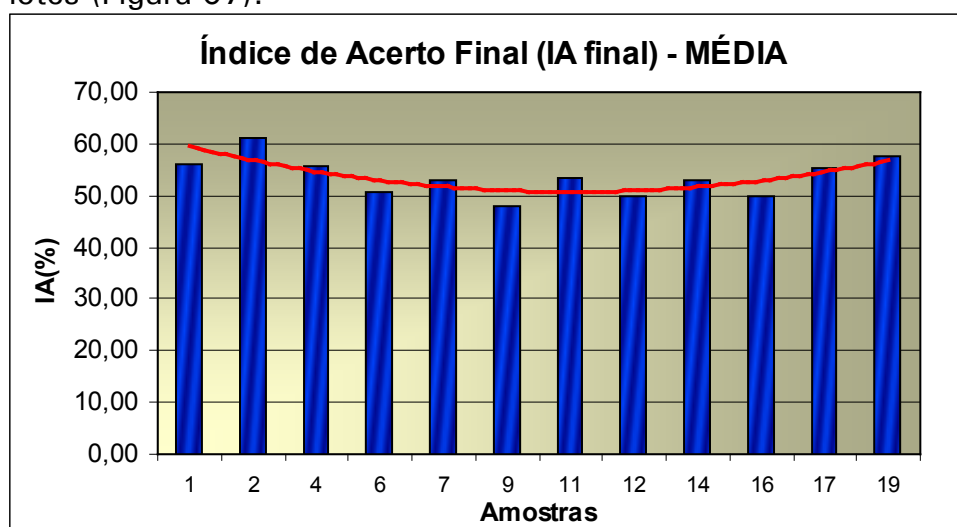


Figura 07. Média do Índice de Acertos (IA final) das amostras do primeiro, segundo e terceiro lotes.

Na Tabela 08, apresentamos a média dos coeficientes de variação dos ensaios realizados nos lotes 1, 2, 3 e 4.

- Para a amostra onze (16), considerando-se o cv2, o menor cv foi o da MS (1,02%) entre as análises bromatológicas e o K (6,95%) entre as análises de minerais.
- Para a amostra dose (17), considerando o cv2, o menor cv foi o da MS (0,81%) entre as análises bromatológicas e o K (8,11%) entre as análises de minerais.
- Para a amostra quatorze (19), considerando o cv2, o menor cv foi o da P (7,27%) entre as análises de macro nutrientes e o Zn (7,50%) entre as análises de micro nutrientes.

Tabela 08. Média dos coeficientes de variação (cv) das amostras do primeiro, segundo, terceiro e quarto lotes.

Amostras	Bromatológica		Minerais	
	cv 1	cv 2	cv 1	cv 2
1	21,78	9,54	74,94	23,60
2	23,06	13,04	71,11	25,96
6	17,90	8,93	64,44	22,86
7	20,60	8,84	85,19	34,42
11	22,71	12,24	77,30	27,72
12	15,85	7,45	73,17	31,94
16	22,92	12,33	99,92	27,33
17	49,83	25,83	109,01	34,57

Amostras	Macro nutrientes		Micro nutrientes	
	cv 1	cv 2	cv 1	cv 2
4	29,02	12,49	36,11	13,60
9	75,80	49,58	46,35	13,45
14	36,68	14,09	40,84	13,12
19	156,23	40,37	21,62	10,51

Avaliação da amostra referência de volumoso – AR5

Foi utilizada no EPLNA ano 8 de 2005 como amostra referência de volumoso, feno do capim *Tifton*, preparada em conjunto com a Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia de Pirassununga e Embrapa Pecuária Sudeste. Como pode ser observada na tabela 01, esta amostra foi repetida quatro vezes durante o ano (8/03, 8/08, 8/13 e 8/18) e os resultados informados em duplicatas.

Nas tabelas 09 e 10, encontram-se os quadros estatísticos referentes às análises bromatológicas e de minerais respectivamente. Para a **AR5**, foram realizados três intervalos de confiança, $m1 \pm s$, $m2 \pm s$ e $m3 \pm s$, o objetivo deste critério é obter

um intervalo de confiança com **cv** inferior a 20%, tendo em vista que esta amostra posteriormente poderá ser empregada para uso como padrão nas atividades de rotina dos laboratórios participantes e também no implemento de novos procedimentos analíticos. Desta forma, salienta-se que, quando for utilizada como amostra referência, seja considerado o segundo ou terceiro intervalo de confiança (**m2 ± s** e **m3 ± s**).

Tabela 09. Resultados da análise estatística para as amostras referência de volumoso do EPNA ano 8 de 2005 (determinações bromatológicas).

Intervalo de confiança	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
% (m/m) na matéria seca a 105 °C											
M 1	91,63	54,25	40,65	77,64	13,72	1,57	4,81	5,27	0,64	0,64	0,21
s	1,77	6,15	24,10	3,56	1,69	0,85	1,64	0,68	0,16	0,14	0,10
Cv	1,93	11,34	59,29	4,59	12,29	54,36	33,96	12,83	25,62	21,59	46,81
M 1 - s	89,86	48,10	16,55	74,08	12,03	0,72	3,17	4,59	0,48	0,50	0,11
M 1 + s	93,40	60,40	64,75	81,20	15,41	2,42	6,45	5,95	0,80	0,78	0,31
	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
M 2	91,64	53,74	38,73	77,53	13,81	1,35	4,56	5,36	0,66	0,63	0,19
s	0,83	3,22	1,86	1,73	0,69	0,34	0,74	0,28	0,09	0,06	0,05
Cv	0,91	5,99	4,80	2,23	4,97	25,42	16,16	5,14	13,21	10,06	26,77
M 2 - s	90,81	50,52	36,87	75,80	13,12	1,01	3,82	5,08	0,57	0,57	0,14
M 2 + s	92,47	56,96	40,59	79,26	14,50	1,69	5,30	5,64	0,75	0,69	0,24
	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
M 3	91,71	53,30	38,94	77,50	13,77	1,27	4,47	5,45	0,66	0,62	0,19
S	0,45	1,65	0,93	0,80	0,32	0,15	0,42	0,12	0,05	0,04	0,03
Cv	0,49	3,10	2,39	1,03	2,34	11,89	9,48	2,29	7,85	6,33	18,19
M 3 - s	91,26	51,65	38,01	76,70	13,45	1,12	4,05	5,33	0,61	0,58	0,15
M 3 + s	92,16	54,96	39,87	78,30	14,10	1,42	4,90	5,57	0,71	0,66	0,22

Tabela 10. Resultados da análise estatística para as amostras referência de volumoso do EPNA ano 8 de 2005 (macro e micro nutrientes).

Intervalo de confiança	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
g/kg									
m1	3,77	44,64	2,25	14,45	0,77	14,42	393,95	75,72	145,99
s	3,50	281,32	1,56	4,54	2,22	24,88	191,51	105,10	143,28
Cv	92,82	630,24	69,35	31,43	288,94	172,51	48,61	138,80	98,15
m1-s	0,27	-236,68	0,69	9,91	-1,45	-10,46	202,44	-29,38	2,71
m1 + s	7,27	325,96	3,81	18,99	2,99	39,30	585,46	180,82	289,27
	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
m2	3,32	1,73	2,02	14,98	0,27	10,66	362,01	49,22	125,25
s	1,02	1,06	0,27	1,84	0,31	4,99	58,61	24,34	27,72
Cv	30,62	60,87	13,54	12,27	116,50	46,83	16,19	49,45	22,13
m2-s	2,30	0,67	1,75	13,14	-0,04	5,67	303,40	24,88	97,53
m2 + s	4,34	2,79	2,29	16,82	0,58	15,65	420,62	73,56	152,97
	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
m3	3,22	1,64	2,02	14,77	0,13	10,39	357,01	45,31	128,32
s	0,43	0,34	0,13	0,97	0,14	1,59	32,51	7,79	12,34
Cv	13,43	21,04	6,57	6,59	106,72	15,29	9,11	17,20	9,62
m3-s	2,79	1,29	1,89	13,80	-0,01	8,80	324,50	37,52	115,98
m3 + s	3,65	1,98	2,15	15,74	0,27	11,98	389,53	53,10	140,66

Durante o ano foi realizado para estas amostras um total de 2164 determinações sendo distribuídos 759 asteriscos (35,1%). Na tabela 11, estão relacionadas a quantidade de dados enviados, dados com asteriscos e o Índice de Acerto Médio para cada laboratório para a amostra referência de volumoso, **AR5**, sendo estas informações ilustradas na figura 08, onde apresentamos uma classificação dos Laboratórios em função Índice de Acerto Médio (**IA final**).

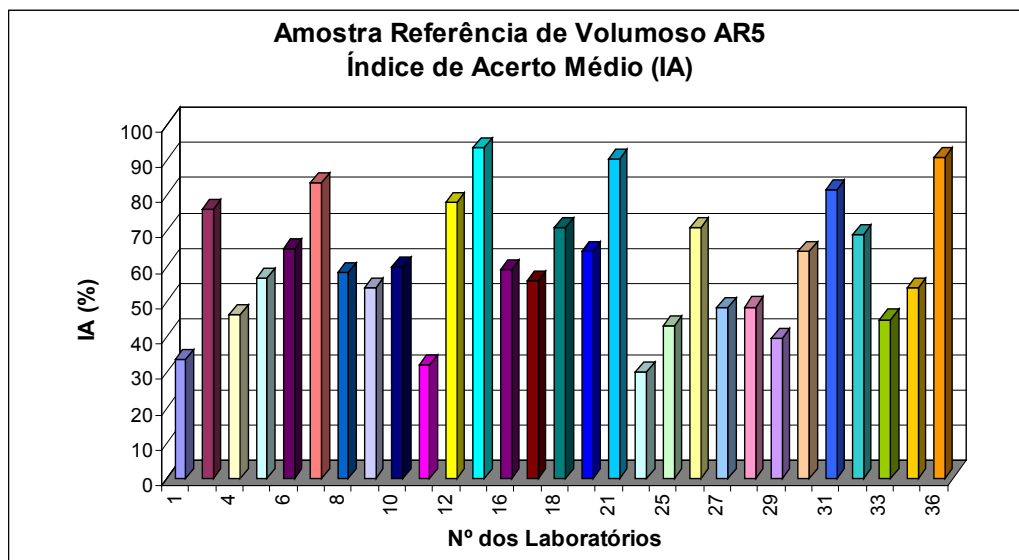


Figura 08. Classificação dos laboratórios para as amostras referência de volumoso - **AR5** de acordo com o Índice de Acerto Médio referente às amostras 8/03, 8/08, 8/13 e 8/17.

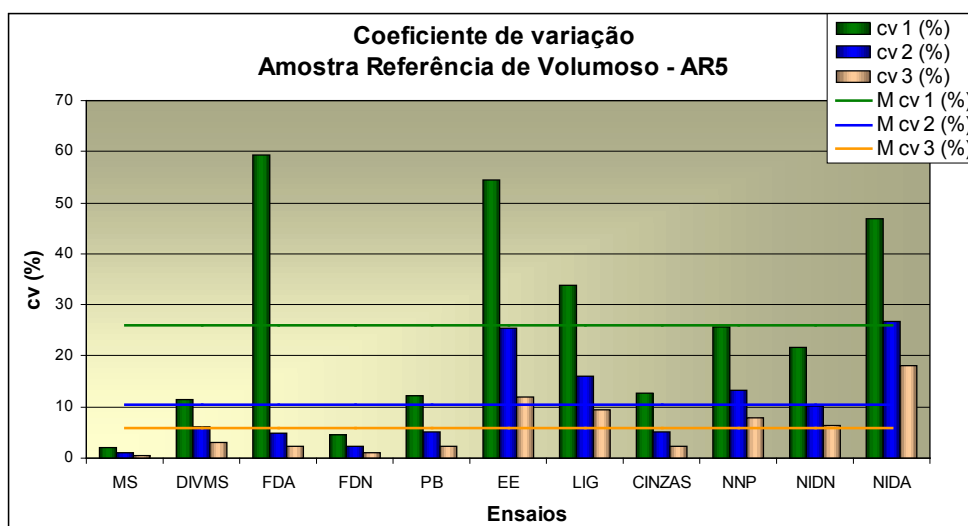


Figura 09. Gráfico com os coeficientes de variação das análises bromatológicas realizadas para nas amostras 8/03, 8/08, 8/13 e 8/18, (**AR5**).

Tabela 11. Resultado estatístico da amostra referência de volumoso, **AR5**.

AMOSTRA REFERÊNCIA DE VOLUMOSO - 2005 - AR5							
LAB	ENSAIOS	Σ *	IA	A1	A2	MP	IA_FINAL Médio
M LAB 01	90	57	37	4,4	2,8	3,3	33
M LAB 03	40	9	78	2,3	1,2	1,6	76
M LAB 04	52	27	48	1,5	1,9	1,8	46
M LAB 05	72	30	58	2,1	1,6	1,8	57
M LAB 06	98	32	67	2,8	2,5	2,6	65
M LAB 07	56	9	84	1,1	0,0	0,4	84
M LAB 08	152	58	62	3,5	3,8	3,7	58
M LAB 09	38	17	55	2,2	1,2	1,5	54
M LAB 10	78	30	62	2,3	1,5	1,8	60
M LAB 11	12	8	33	0,0	2,0	1,3	32
M LAB 12	56	12	79	1,5	0,0	0,5	78
M LAB 13	128	8	94	1,0	0,0	0,3	93
M LAB 16	90	35	61	2,6	1,8	2,0	59
M LAB 17	104	44	58	5,3	0,3	1,9	56
M LAB 18	32	9	72	0,3	1,2	0,9	71
M LAB 20	146	49	66	4,8	1,4	2,5	64
M LAB 21	144	13	91	1,3	0,4	0,7	90
M LAB 24	74	45	33	2,6	3,0	2,9	30
M LAB 25	36	20	44	2,7	0,7	1,3	43
M LAB 26	112	31	72	3,1	0,8	1,5	71
M LAB 27	50	25	50	3,2	1,0	1,7	48
M LAB 28	58	29	50	2,5	1,1	1,6	48
M LAB 29	76	39	42	3,6	1,3	2,0	40
M LAB 30	88	30	66	2,4	1,4	1,7	64
M LAB 31	50	9	82	0,9	0,3	0,5	82
M LAB 32	36	11	69	1,5	0,3	0,7	69
M LAB 33	56	30	46	2,8	1,0	1,6	45
M LAB 34	86	38	56	3,0	1,8	2,2	54
M LAB 36	54	5	91	0,6	0,0	0,2	91
Total	2164	759					
Média	75	26	62	2,34	1,23		60,7

O coeficiente de variação também foi avaliado para a **AR5**, estando representado nas figuras 09 e 10, e apresentou para as análises bromatológicas as seguintes médias: cv1 igual a 25,87%; cv2 igual a 10,51% e cv3 igual a 5,94%. Para as análises de minerais os coeficientes de variação, cv1, cv2 e cv3, igual a 174,54%, 40,93% e 22,84% respectivamente.

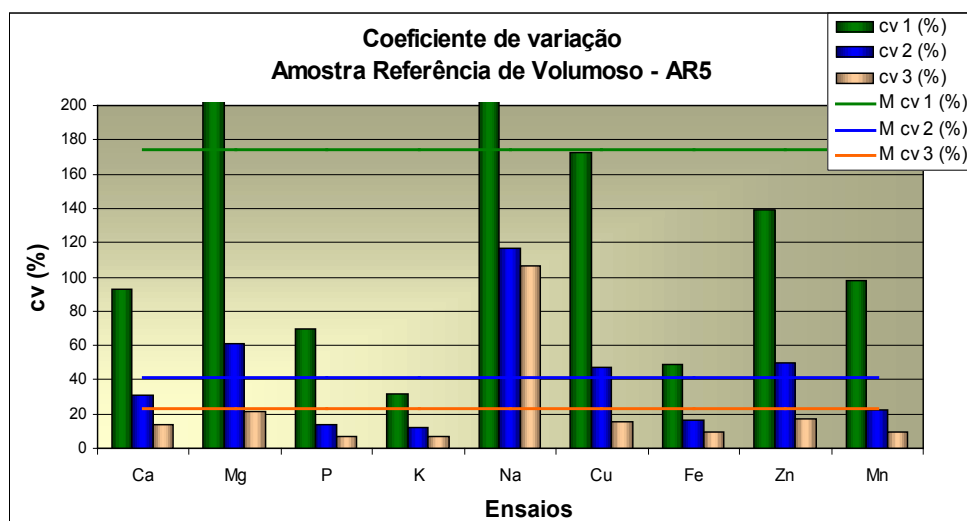


Figura 10. Gráfico com os coeficientes de variação das análises de macro e micro nutrientes, realizadas para nas amostras 8/03, 8/08, 8/13 e 8/18, (AR5).

Avaliação da amostra referência de mistura mineral – ARM2.

Foi utilizada no EPLNA ano 8 de 2005, como amostra referência de mistura mineral, **ARM2**, uma amostra de mistura mineral para vacas secas, preparada pela Embrapa Pecuária Sudeste. Como pode ser observada na tabela 01 assim como para a amostra **AR5**, esta amostra foi repetida quatro vezes durante o ano (amostras 8/05, 8/10, 8/15 e 8/20) e os resultados informados em duplicatas pelos laboratórios participantes.

Na tabela 12, encontram-se os quadros estatísticos referentes às análises dos macro e micro nutrientes. Para a **ARM2**, foram realizados três intervalos de confiança, $m1 \pm s$, $m2 \pm s$ e $m3 \pm s$, o objetivo deste critério é obter um intervalo de confiança com **cv** inferior a 20%, tendo em vista que esta amostra posteriormente poderá ser empregada para uso como padrão nas atividades de rotina dos laboratórios participantes e também no implemento de novos procedimentos analíticos. Desta forma, salienta-se que, quando for utilizada como amostra referência, seja considerado o segundo ou terceiro intervalo de confiança ($m2 \pm s$ e $m3 \pm s$).

Durante o ano foi realizado para estas amostras um total de 774 determinações sendo distribuídos 217 asteriscos (28,0%). Na tabela 13, estão relacionadas à quantidade de dados enviados, dados com asteriscos e o Índice de Acerto Médio para cada laboratório e para a amostra referência de mistura mineral, **ARM2**, sendo estas informações ilustradas na figura 11, onde apresentamos uma classificação dos Laboratórios em função Índice de Acerto Médio (**IA final**).

Tabela 12. Resultados da análise estatística para as amostras referência de mistura mineral do EPNA ano 8 de 2005 (macro e micro nutrientes).

Intervalo de confiança	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g/kg				mg/kg				
m1	173,92	1209,69	72,63	22,18	77,63	740,89	4391,99	2793,97	767,12
s	56,1	7376,33	29,74	119,63	49,25	902,54	3708,56	2723,27	1052,8
Cv	32,26	609,77	40,95	539,3	63,44	121,82	84,44	97,47	137,24
m1 - s	117,82	6166,64	42,89	-97,45	28,38	-161,65	683,43	70,7	-285,68
m1 + s	230,02	8586,02	102,37	141,81	126,88	1643,43	8100,55	5517,24	1819,92
	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
m2	182,77	43,32	78,06	0,87	63,85	564,9	3496,21	2072,62	599,82
s	22,38	20,6	7,15	0,94	16	261,21	770,39	706,22	214,73
Cv	12,25	47,56	9,15	108,54	25,06	46,24	22,04	34,07	35,8
m2 - s	160,39	22,72	70,91	-0,07	47,85	303,69	2725,82	1366,4	385,09
m2 + s	205,15	63,92	85,21	1,81	79,85	826,11	4266,6	2778,84	814,55
	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
m3	184,89	53,11	78,23	0,59	61,26	533,18	3412,92	1878,76	569,24
s	12,70	5,03	3,09	0,24	6,38	91,09	346,02	232,52	92,41
Cv	6,87	9,47	3,95	40,38	10,41	17,08	10,14	12,38	16,23
m3 - s	172,19	48,08	75,14	0,35	54,88	442,09	3066,90	1646,25	476,83
m3 + s	197,59	58,14	81,33	0,83	67,64	624,27	3758,94	2111,28	661,65

Tabela 13. Resultado estatístico da amostra referência de mistura mineral, **ARM2**.

AMOSTRA REFERÊNCIA DE MISTURA MINERAL - 2005 - ARM2							
Laboratórios	ENSAIOS	Σ *	IA	A1	A2	MP	IA_FINAL
M LAB 1	42	28	33	1,3	3,3	2,7	31
M LAB 3	35	4	89	1,0	0,0	0,3	88
M LAB 5	72	29	60	1,6	2,0	1,9	58
M LAB 6	54	9	83	0,8	0,7	0,7	83
M LAB 7	40	8	80	0,9	0,1	0,4	80
M LAB 8	72	1	99	0,1	0,0	0,0	99
M LAB 9	10	4	60	0,4	0,4	0,4	60
M LAB 10	56	4	93	0,3	0,3	0,3	93
M LAB 16	16	8	50	0,6	0,4	0,5	50
M LAB 17	72	34	53	2,5	1,8	2,0	51
M LAB 18	16	3	81	1,5	0,0	0,5	81
M LAB 20	46	9	80	1,5	0,0	0,5	80
M LAB 21	67	10	85	1,3	0,0	0,4	85
M LAB 24	54	28	48	3,8	0,8	1,8	46
M LAB 25	1	1	0	0,0	1,0	0,7	0
M LAB 26	72	24	67	1,5	1,5	1,5	65
M LAB 30	48	12	66	1,5	0,0	0,5	66
M LAB 31	1	1	0	0,0	1,0	0,7	0
Total	774	217					
Média	43	12	63	1,15	0,74		62

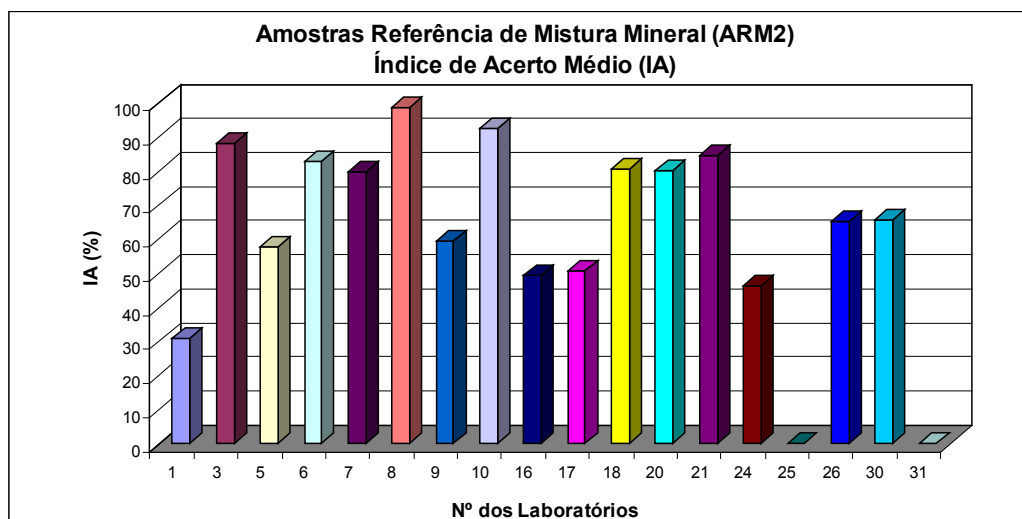


Figura 11. Classificação dos laboratórios para a amostra referência de mistura mineral – **ARM2** de acordo com o Índice de Acerto Médio referente às amostras 8/05, 8/10, 8/15 e 8/20.

O coeficiente de variação também foi avaliado para a **ARM2**, estando representado na figuras 12, e apresentou para as análises de macro e micro nutrientes as seguintes médias: macros nutrientes: cv1 igual a 191,85%; cv2 igual a 37,86% e cv3 14,10%.

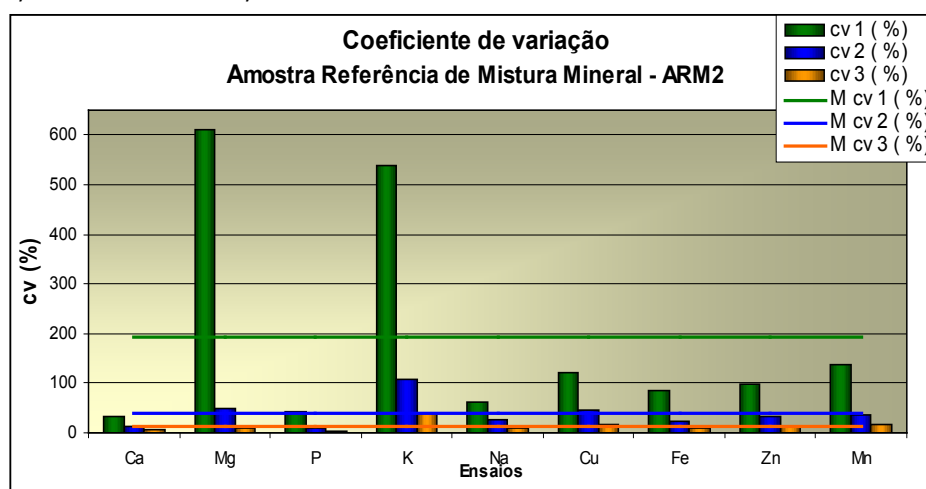


Figura 12. Gráfico com os coeficientes de variação das análises de macro e micro nutrientes, realizadas para nas amostras 8/05, 8/10, 8/15 e 8/20, (**ARM2**).

Avaliação das amostras de volumosos – 8/01, 8/06, 8/11 e 8/16.

Para as amostras de volumoso, um total de 1102 determinações foram realizadas em 2005, sendo distribuídos 487 asteriscos (44,19%). Na tabela 14, estão as informações relacionadas à quantidade de dados enviados (**N ensaios**), quantidade total de dados com asteriscos ($\Sigma *$) e a média do Índice de Acerto (**IA_FINAL média**) para cada amostra.

Tabela 14. Resultado estatístico das amostras de volumoso, 8/01, 8/06, 8/11 e 8/16.

AMOSTRAS	Nº de laboratórios	N ENSAIOS	Σ^*	A1	A2	IA_FINAL (média)
1	28	296	127	68	59	
	Média	10,6	4,5	2,4	2,1	56,2
6	29	292	133	77	56	
	Média	10,1	4,6	2,7	1,9	50,7
11	25	227	98	49	49	
	Média	9,5	4,1	2,0	2,0	53,5
16	26	287	129	75	54	
	Média	11,0	5,0	2,9	2,1	49,9
Σ Total		1102	487	269	218	
M Geral		10,3	4,5	2,5	2,0	52,5

Σ^* = soma total de asterisco por amostra; A1 = quantidade de resultados com um asterisco; A2 = quantidade de resultados com dois asteriscos e IA_FINAL = índice de acerto médio.

Considerando o coeficiente de variação (**cv2**) para estas amostras, os valores estão apresentados na Tabela 15. Nas figuras 13 e 14 apresentamos uma classificação dos ensaios em função do coeficiente de variação, onde podemos observar quais os analitos que apresentaram maior dispersão entre os laboratórios durante o ano, sendo que a média do **cv2** das análises bromatológicas foi de 10,76% e das análises de macro e micronutrientes foi de 25,38%.

Tabela 15. Resultados dos coeficientes de variação (**cv2**) das amostras de volumoso, 8/01, 8/06, 8/11 e 8/16.

Amostras	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
AM 01	0,49	5,63	5,12	12,06	5,49	16,09	12,54	4,11	15,98	8,51	18,96
AM 06	0,86	1,81	2,01	2,17	3,98	16,35	10,09	4,97	24,83	4,95	26,24
AM 11	0,94	6,06	3,65	1,11	3,86	37,9	5,96	5,35	44,45	6	19,36
AM 16	1,02	7,88	3,02	4,1	5,16	16,65	23,2	2,92	17,25	12,85	41,62
Média	0,83	5,35	3,45	4,86	4,62	21,75	12,95	4,34	25,63	8,08	26,55
Amostras	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn		
AM 01	12,50	9,74	7,83	8,13	96,03	52,54	5,46	11,24	8,94		
AM 06	12,67	9,31	6,98	19,98	77,32	31,8	7,58	32,98	7,12		
AM 11	9,69	12,92	8,87	20,51	108,37	6,07	9,49	62,37	11,21		
AM 16	34,38	29,24	12,04	6,95	23,22	29,11	23,64	42,12	45,27		
Média	17,31	15,30	8,93	13,89	76,24	29,88	11,54	37,18	18,14		

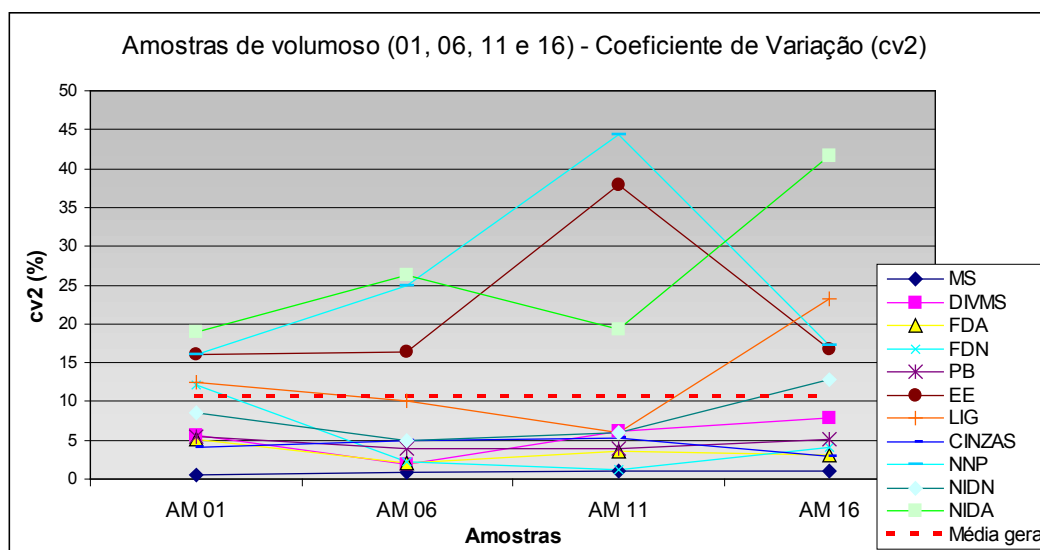


Figura 13. Gráfico com os coeficientes de variação (cv2) das análises bromatológicas, realizadas nas amostras de volumoso 8/01, 8/06, 8/11 e 8/16.

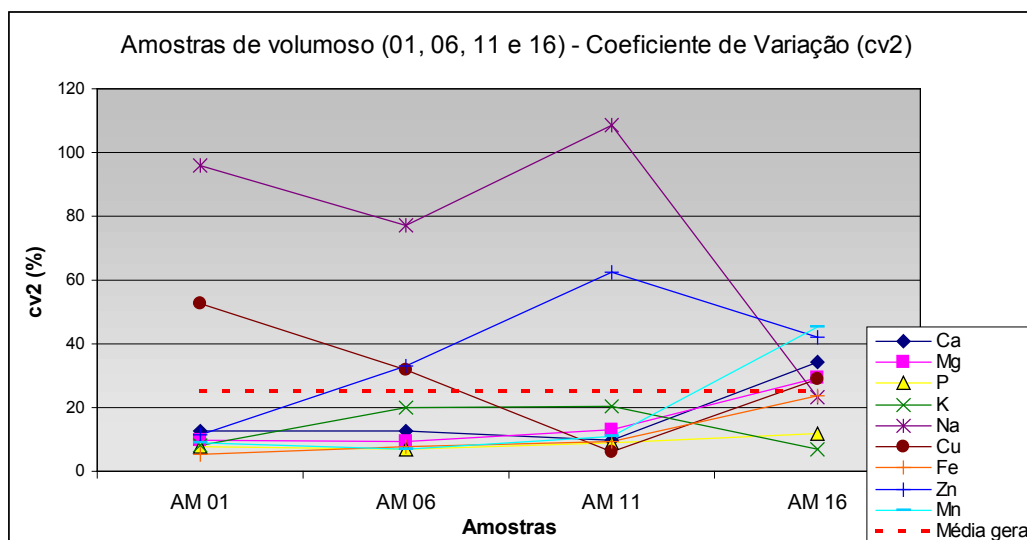


Figura 14. Gráfico com os coeficientes de variação (cv2) das análises de macro e micronutrientes, realizadas nas amostras de volumoso 8/01, 8/06, 8/11 e 8/16.

Avaliação das amostras de concentrado – 8/02, 8/07, 8/12 e 8/17.

Para as amostras de volumoso, um total de 1065 determinações foram realizadas em 2005, sendo distribuídos 434 asteriscos (40,8%). Na tabela 16, estão as informações relacionadas à quantidade de dados enviados (**N ensaios**), quantidade total de dados com asteriscos ($\Sigma *$) e a média do Índice de Acerto (**IA_FINAL média**) para cada amostra.

Tabela 16. Resultado estatístico das amostras de volumoso, 8/01, 8/06, 8/11 e 8/16.

AMOSTRAS	Nº de laboratórios	N ENSAIOS	Σ *	A1	A2	IA_FINAL (média)
2	28	287	108	61	47	
	Média	10,3	3,9	2,2	1,7	61,2
7	29	284	122	69	53	
	Média	9,8	4,2	2,4	1,8	53,2
12	25	220	97	47	50	
	Média	9,2	4,0	2,0	2,1	49,9
17	26	274	107	67	40	
	Média	10,5	4,1	2,6	1,5	55,3
Σ Total		1065	434	244	190	
M Geral		9,9	4,1	2,3	1,8	54,9

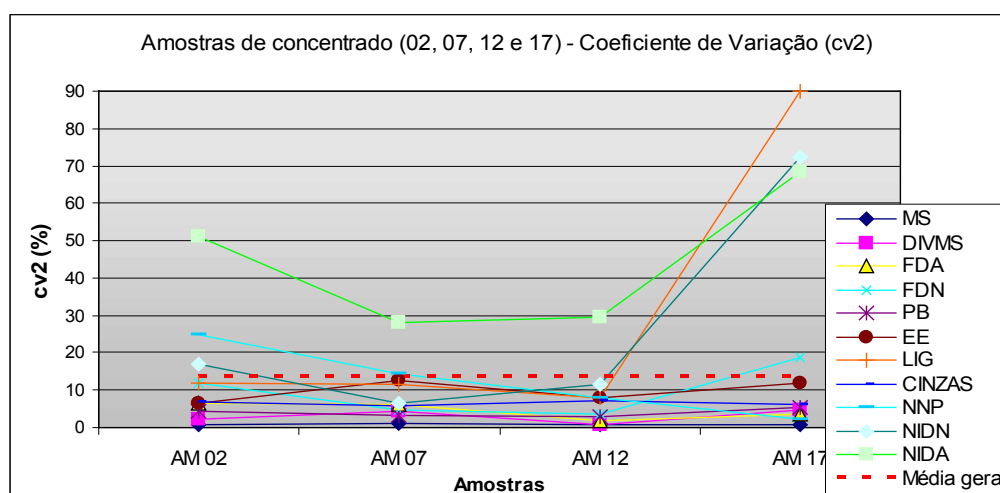
Σ * = soma total de asterisco por amostra; A1=quantidade de resultados com um asterisco; A2= quantidade de resultados com dois asteriscos e IA_FINAL = índice de acerto médio.

Considerando o coeficiente de variação (**cv2**) para estas amostras, os valores estão apresentados na Tabela 17. Nas figuras 12 e 13 apresentamos uma classificação dos ensaios em função do coeficiente de variação, onde podemos observar quais os analitos que apresentaram maior dispersão entre os laboratórios durante o ano, sendo que a média do **cv2** das análises bromatológicas foi de 13,79% e das análises de macro e micronutrientes foi de 31,72%.

Tabela 17. Resultados dos coeficientes de variação (**cv2**) das amostras de volumoso, 8/02, 8/07, 8/12 e 8/17.

Amostras	MS	DIVMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	NNP	NIDN	NIDA
AM 02	0,70	2,02	6,32	11,84	4,48	6,57	11,94	6,67	25,00	16,87	51,02
AM 07	0,91	4,49	6,02	4,56	3,12	12,51	11,35	5,59	14,24	6,45	28,04
AM 12	0,87	0,73	1,68	3,72	3,05	8,08	7,78	7,15	8,08	11,4	29,46
AM 17	0,81	4,8	3,69	18,81	5,29	11,78	90,1	6,13	1,99	72,19	68,51
Média	0,82	3,01	4,43	9,73	3,99	9,74	30,29	6,39	12,33	26,73	44,26

Amostras	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
AM 02	53,27	9,14	10,74	42,60	68,62	14,08	9,06	13,53	12,62
AM 07	76,53	18,74	13,43	13,78	119,13	33,24	14,04	7,65	13,23
AM 12	20,38	16,35	19,03	7,49	146,82	13,17	19,62	20,26	24,3
AM 17	37,36	36,12	14,37	8,11	127,74	7,88	26,62	34,93	18
Média	46,89	20,09	14,39	18,00	115,58	17,09	17,34	19,09	17,04

Figura 12. Gráfico com os coeficientes de variação (**cv2**) das análises bromatológicas, realizadas nas amostras de concentrado 8/02, 8/07, 8/12 e 8/17.

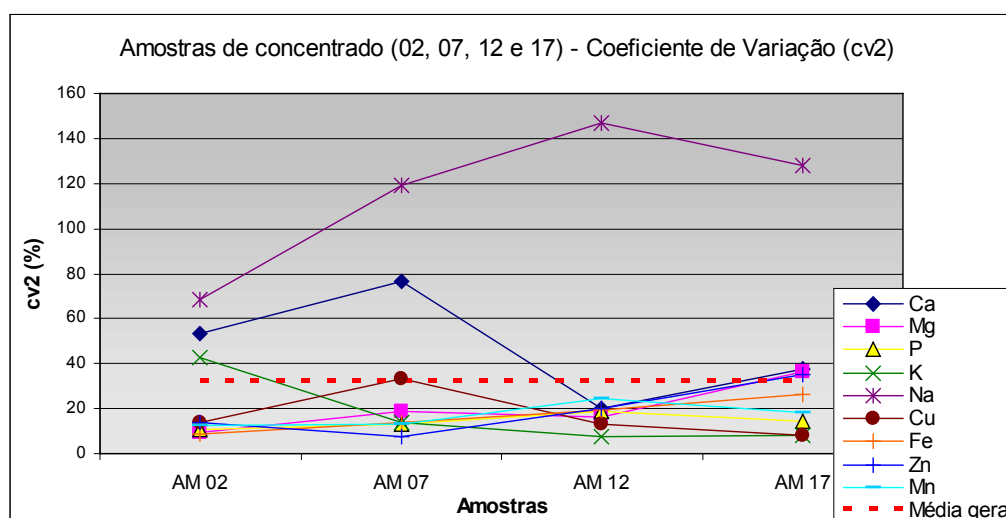


Figura 13. Gráfico com os coeficientes de variação (cv2) das análises de macro e micronutrientes, realizadas nas amostras de volumoso 8/01, 8/06, 8/11 e 8/16.

Avaliação das amostras de mistura mineral – 8/04, 8/09, 8/14 e 8/19.

Para as amostras de mistura mineral, um total de 400 determinações foram realizadas em 2005, sendo distribuídos 180 asteriscos (45,0%). Na tabela 18, estão as informações relacionadas à quantidade de dados enviados (**N ensaios**), quantidade total de dados com asteriscos ($\Sigma *$) e a média do Índice de Acerto (**IA_FINAL média**) para cada amostra.

Tabela 18. Resultado estatístico das amostras de mistura mineral, 8/04, 8/09, 8/14 e 8/19.

Amostra	Nº de laboratórios	N ENSAIOS	$\Sigma *$	A1	A2	IA_FINAL
4	14	104	48	27	21	
	Media	7,4	3,4	1,9	1,5	55,6
9	15	107	53	25	28	
	Media	7,1	3,5	1,7	1,9	48,1
14	12	85	39	22	17	
	Media	7,1	3,3	1,8	1,4	53,0
19	14	104	40	20	20	
	Media	7,4	2,9	1,4	1,4	57,6
Σ Total		400	180	94	86	
M Geral		7,3	3,3	1,7	1,6	53,6

$\Sigma *$ = soma total de asterisco por amostra; A1 = quantidade de resultados com um asterisco; A2 = quantidade de resultados com dois asteriscos e IA_FINAL = índice de acerto médio.

Considerando o coeficiente de variação (**cv2**) para estas amostras, os valores estão apresentados na Tabela 19. Nas figuras 14 e 15 apresentamos uma classificação dos ensaios em função do coeficiente de variação, onde podemos observar quais os analitos que apresentaram maior dispersão entre os laboratórios durante o ano, sendo que a média do **cv2** das análises de micronutrientes foi de 29,13% e das análises de macro e micronutrientes foi de 12,67%.

Tabela 19. Resultados dos coeficientes de variação (**cv2**) das amostras de mistura mineral, 8/04, 8/09, 8/14 e 8/19.

Amostras	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
AM 04	6,61	11,04	7,45	20,65	16,68	8,56	19,25	9,63	16,96
AM 09	11,09	38,23	6,54	35,56	156,50	18,82	12,99	9,84	12,16
AM 14	15,19	20,37	9,75	17,33	7,82	15,31	12,22	10,32	14,62
AM 19	11,67	34,95	7,27	124,80	23,15	9,87	12,51	7,50	12,14
Média	11,14	26,15	7,75	49,59	51,04	13,14	14,24	9,32	13,97

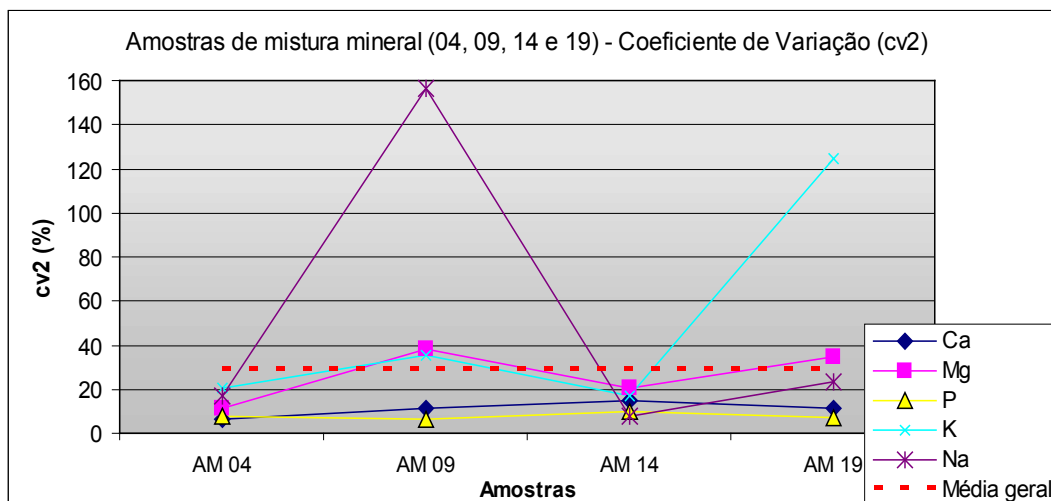


Figura 14. Gráfico com os coeficientes de variação (cv2) das análises dos macronutrientes, realizadas nas amostras de mistura mineral 8/04, 8/09, 8/14 e 8/19.

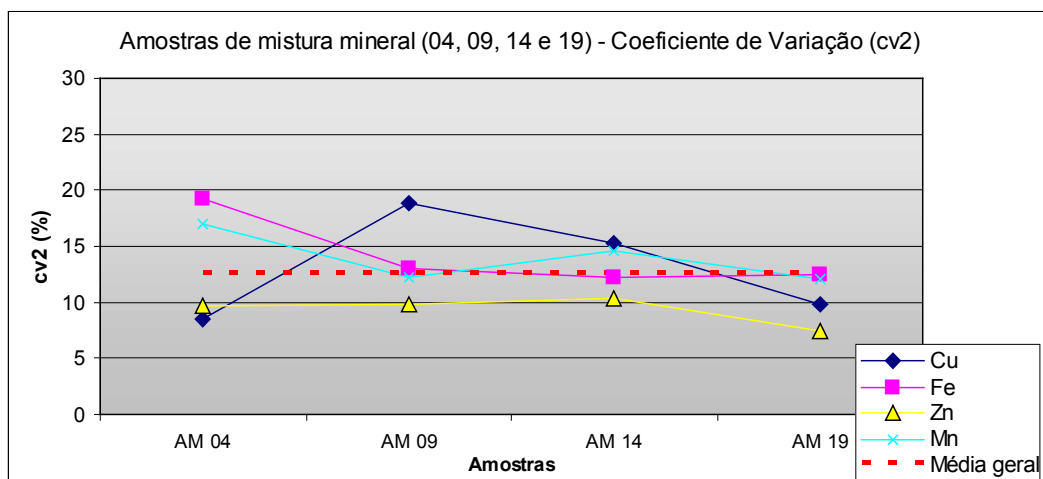


Figura 15. Gráfico com os coeficientes de variação (cv2) das análises dos micronutrientes, realizadas nas amostras de mistura mineral 8/04, 8/09, 8/14 e 8/19.

Avaliação das amostras repetidas durante o ano.

- Amostras de volumoso

Dentre as amostras de volumoso, uma foi repetida em dois lotes (2º e 4º lotes), esta amostra foi codificada como sendo amostras 8/06 e 8/16, conforme pode ser observado na tabela 01 de composição dos lotes. Através dos resultados obtidos, os laboratórios poderão verificar a reprodutibilidade de seus ensaios laboratoriais. Nas figuras 16 e 17, apresentamos um exemplo de comparação entre as amostras repetidas durante o 8º EPLNA.

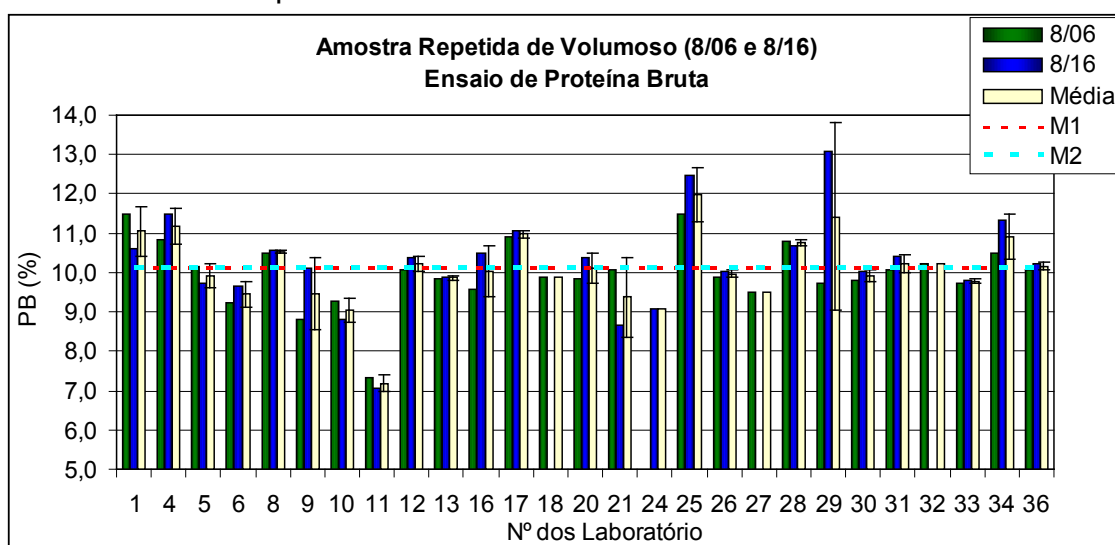


Figura 16. Comparação entre os resultados do ensaio de proteína bruta (PB) das amostras 8/06 e 8/16, repetidas no 8º EPLNA.

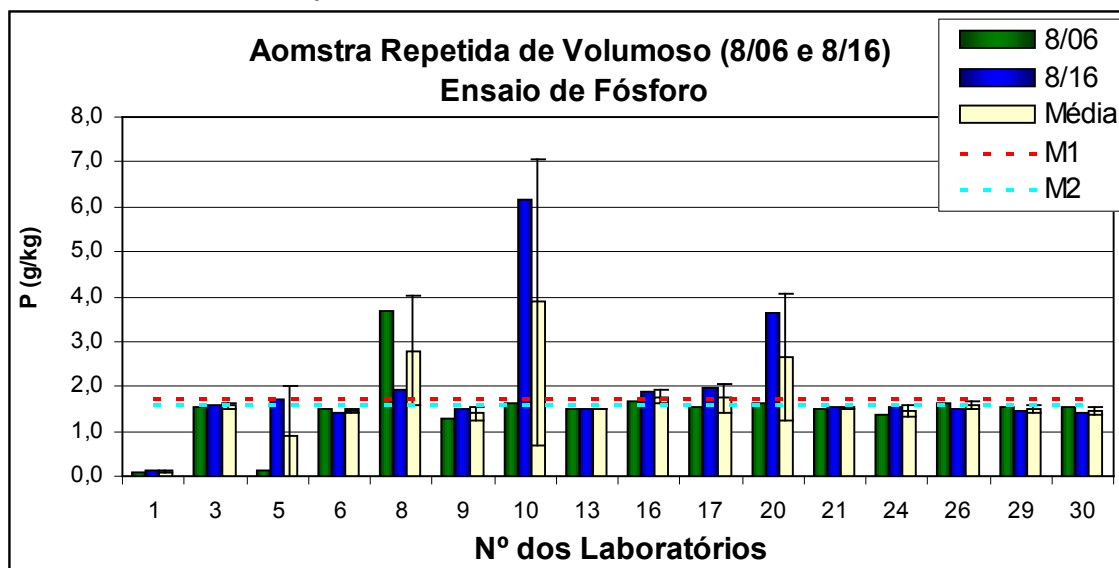


Figura 17. Comparação entre os resultados do ensaio de fósforo (P) das amostras 8/06 e 8/16, repetidas no 8º EPLNA.

- Amostras de concentrado

Dentre as amostras de concentrado, uma foi repetida em dois lotes (1º e 3º lotes), esta amostra foi codificada como sendo amostras 8/02 e 8/12, conforme pode ser observado na tabela 01 de composição dos lotes. Através dos resultados obtidos, os laboratórios poderão verificar a reprodutibilidade de seus ensaios laboratoriais. Nas figuras 18 e 19, apresentamos um exemplo de comparação entre as amostras repetidas durante o 8º EPLNA.

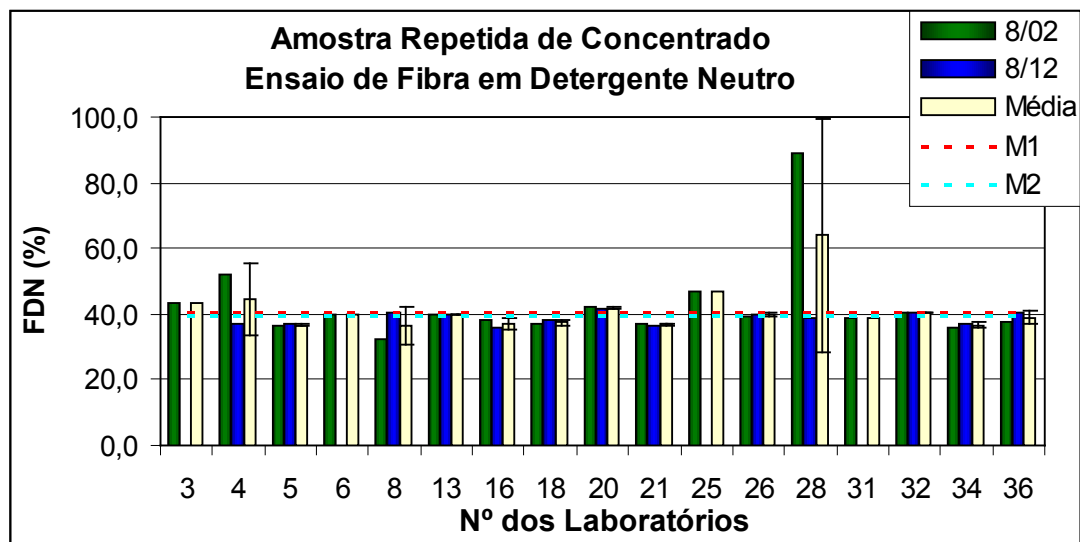


Figura 18. Comparação entre os resultados do ensaio de fibra em detergente neutro (FDN) das amostras 8/02 e 8/12, repetidas no 8º EPLNA.

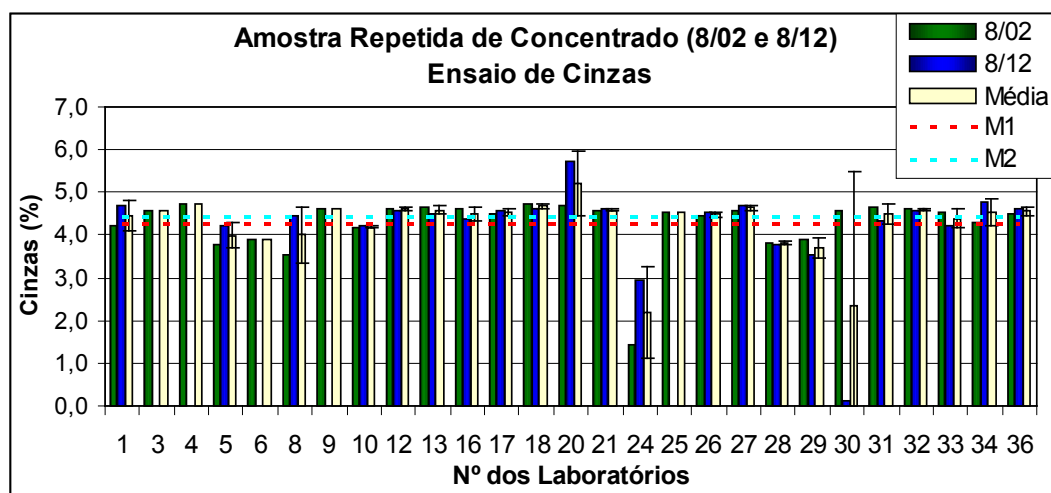


Figura 19. Comparação entre os resultados do ensaio de cinzas (FDN) das amostras 8/02 e 8/12, repetidas no 8º EPLNA.

- Amostras de mistura mineral

Dentre as amostras de mistura mineral, uma foi repetida em dois lotes (1º e 4º lotes), esta amostra foi codificada como sendo amostras 8/04 e 8/19, conforme pode ser observado na tabela 01 de composição dos lotes. Através dos

resultados obtidos, os laboratórios poderão verificar a reprodutibilidade de seus ensaios laboratoriais. Nas figuras 20 e 21, apresentamos um exemplo de comparação entre as amostras repetidas durante o 8º EPLNA.

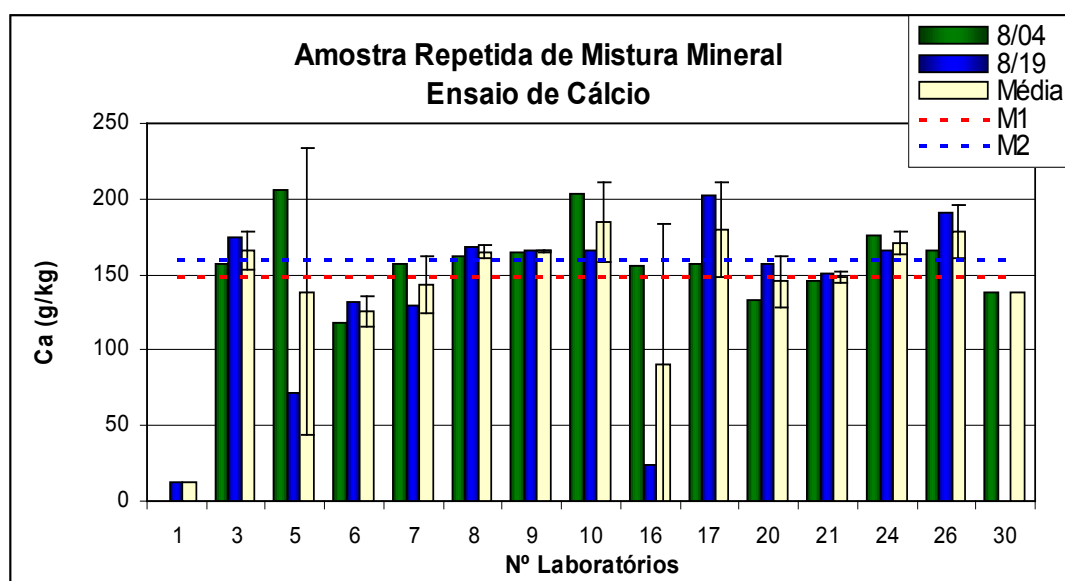


Figura 20. Comparação entre os resultados do ensaio de cálcio (Ca) das amostras 8/04 e 8/19, repetidas no 8º EPLNA.

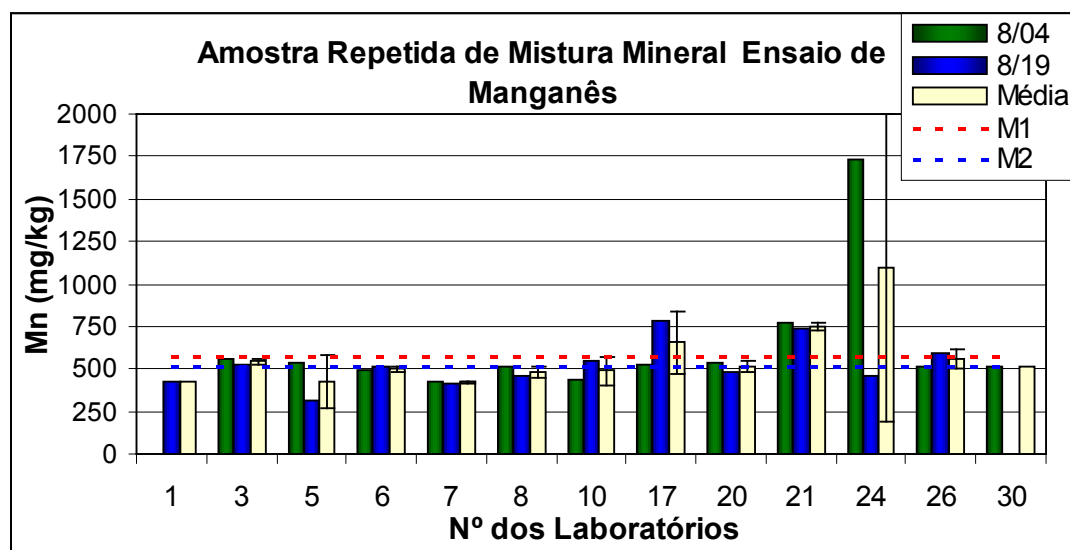


Figura 21. Comparação entre os resultados do ensaio de cálcio (Ca) das amostras 8/04 e 8/19, repetidas no 8º EPLNA.

Comentários finais

- O Ensaio de Proficiência para Laboratório de Nutrição Animal (EPLNA), é uma ferramenta de controle da qualidade por monitoramento externo, o qual possibilita que o participante monitore seu desempenho quanto à repetibilidade e reprodutibilidade por comparação interlaboratorial, além da possibilidade de verificar continuamente a existência de erros sistemáticos

(tendências) em suas atividade de rotina. Em 2005, no seu 8º ano do EPLNA, como ficou definido no IX Encontro Nacional sobre Metodologias da Embrapa (IX MET), a estrutura e organização foi otimizada de acordo com as normas ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999 e o Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos)⁴.

O procedimento estatístico adotado neste ano do EPLNA está citado nesse relatório, "Avaliação Estatística", onde ficou definida a média dos resultados como valor designado e o intervalo de confiança como sendo " $m \pm s$ ". Entretanto, pretendemos implantar ainda em alguns resultados do **ano 8**, o teste paramétrico "**Índice z**", como citado nas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999, que é um dos procedimentos estatístico habitualmente empregado pela maioria dos ensaios de proficiência para avaliar dados quantitativos, sendo um parâmetro adequado para estimar tendências e avaliar o desempenho dos laboratórios, através dos seguintes critérios:

$z \leq 2$ = **satisfatório**; $2 < |z| < 3$ = **questionável** e $|z| \geq 3$ = **insatisfatório**.

$$Z = \frac{(\sum i - \bar{X})}{S}$$

Figura 21. Equação empregada para estimar o **Índice z** ($\sum i$ = resultado do laboratório; $\bar{X}$ = média dos laboratórios (m2); S = desvio padrão).

A seguir, na Figura 22 apresentamos um exemplo a avaliação avaliação do ensaio considerando o **Índice z**.

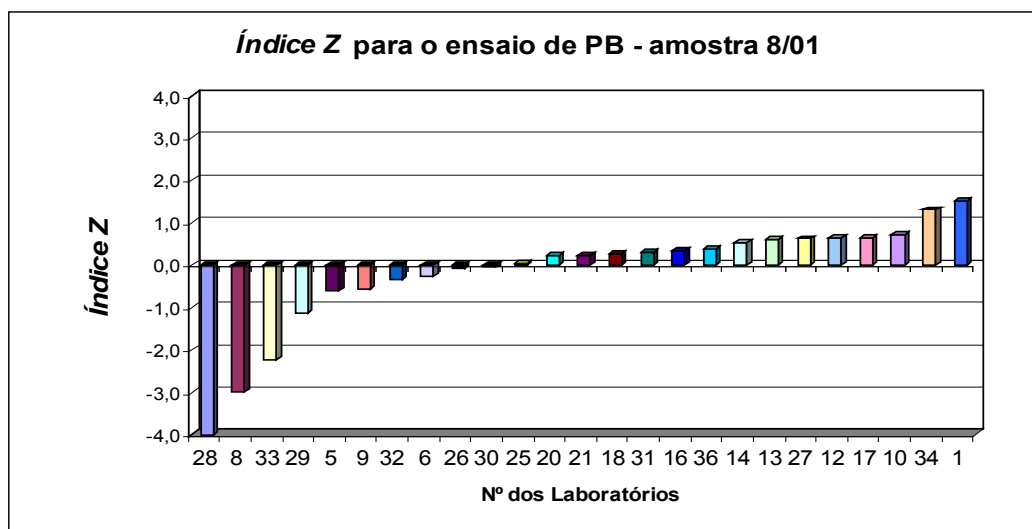


Figura 22. Avaliação dos laboratórios considerando o **Índice z** do ensaio de proteína bruta (PB) para a amostra 8/01.

- Os novos ensaios inseridos neste ano mostrou que realmente devemos discutir sobre estas metodologias, pois foi observada uma grande variabilidade interlaboratorial para estas análises: Nitrogênio Não Protéico (NNP), Nitrogênio Insolúvel em Detergente Neutro (NIDN) e Nitrogênio Insolúvel em Detergente Ácido (NIDA).
- Também encaminhamos aos participantes um questionário com o objetivo de atualizar o cadastro e de fazer um levantamento sobre as variações metodológicas utilizadas entre os laboratórios participantes do EPLNA. A conclusão desta avaliação será informada oportunamente ao participantes.
- Conforme ficou estabelecido, a coordenação do EPLNA fornecerá para todos os laboratórios que participaram neste 8º ano um Certificado de Participação no ensaio de proficiência, independente do seu Índice de Acerto (desempenho).

Definições e terminologias:

Reprodutibilidade: refere-se as determinações realizadas em dias diferentes, com outro conjunto de vidrarias, equipamentos etc., e em condições ligeiramente distintas. Ela está relacionada a erros randômicos ou aleatórios, e afetam a precisão dos resultados analíticos.

Repetibilidade: refere-se a experimentos feitos de maneira consecutiva, em condições de laboratório idênticas e na mesma vidraria.

Precisão: grau de concordância entre resultados de ensaio independentes obtidos sob condições prescritas (estipuladas).

Exatidão: está relacionada com a proximidade do valor medido em relação ao valor verdadeiro (relacionada com a veracidade).

Veracidade: grau de concordância entre o valor médio obtido em uma grande série de resultados de ensaio e um valor de referência aceito.

Ensaio: operação técnica que consiste na determinação de uma ou mais características de uma dada matriz, de acordo com um procedimento especificado.

Item de ensaio: material apresentado ao laboratório participante para o propósito de ensaio de proficiência.

Valor designado: valor a ser utilizado como valor verdadeiro no ensaio de proficiência no tratamento estatístico de resultados, sendo a melhor estimativa do valor verdadeiro.

Referências Bibliográficas

1. Maier, E. A., Boenke, A., Mériguet, P., Trends Anal. Chem., 16(1997)496.
2. Analytical Methods Committee, Analyst, 120(1995)29.
3. Chui, Q. S. H., Bispo, J. M. A., Iamashita, C. O., Quim. Nova, 27(2004)993.
4. www.inmetro.gov.br. Acessado em 20 de maio de 2004.
5. Lawn, R.E., Thompson, M., Walker, R.F., Proficiency Testing in Analytical Chemistry. The Royal Society of Chemistry, 1997, p110.
6. ABNT ISO/IEC GUIA 43-1, 1999, Ensaios de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais - Parte 1: Desenvolvimento e Operação de Programas de Ensaios de Proficiência.