



Pecuária Sudeste

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL

EPLNA – ANO 9 – 2006

RELATÓRIO ANUAL

Gilberto Batista de Souza

INTRODUÇÃO

De acordo com padrões internacionais da ISO/IEC 17025 (2001), laboratórios devem implementar e manter um sistema de qualidade apropriado para o escopo de suas atividades, sendo que os procedimentos típicos de controle de qualidade incluem análises de amostras referência e amostras fortificadas, análises em duplicatas, brancos analíticos e participação em ensaios de proficiência (EP). A participação em atividades de EP fornece informações para que o laboratório possa detectar resultados com desempenhos insatisfatórios e aplicar ações corretivas ou preventivas, alcançando um percentual mínimo de acertos para atingir níveis de desempenho satisfatórios. A estrutura organizacional de Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos emprega procedimentos operacionais baseados nas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999 e no Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos).

Baseado nestes critérios e com o propósito de conferir confiança e credibilidade dos resultados fornecidos por laboratórios que executam análise de alimentos utilizados em Nutrição Animal (forrageiras, concentrados e misturas minerais), foi criado e implementado um programa interlaboratorial, intitulado: “Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal (EPLNA)”, cuja estrutura e a normatização foi planejada em conformidade com o Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos). Em 2006, o programa englobou a participação de 38 laboratórios. Sendo esses procedentes de empresas/instituições de pesquisa, universidades e da iniciativa privada de todas as regiões brasileiras.

O EPLNA prevê a avaliação dos principais ensaios executados por laboratórios de Nutrição Animal, tais como: matéria seca (MS), digestibilidade “in vitro” da matéria seca (DIV-MS), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), proteína bruta (PB), fibra bruta (FB), extrato etéreo (EE), lignina, cinzas, nitrogênio não protéico (NNP), nitrogênio insolúvel em detergente neutro (NIDN), nitrogênio insolúvel em detergente ácido (NIDA), nitrogênio insolúvel em tampão borato-fosfato (NITBF) e os macro e micro nutrientes (Ca, P, Mg, K, S, Cu, Fe, Mn, Zn e Na).

OBJETIVOS

Entre os objetivos do EPLNA estão: comparar o desempenho de diferentes métodos analíticos utilizados; promover uma melhoria quanto à qualidade dos dados analíticos; produzir materiais de referência para utilização no controle interno de qualidade (CIQ); fornecer regularmente uma avaliação de desempenho enfocando a exatidão e precisão dos resultados analíticos; reduzir a variabilidade dos resultados fornecidos por diferentes laboratórios, assegurando a uniformidade e comparabilidade das medições, e gerar maior confiança dos analistas no fornecimento dos resultados aos clientes.

ESTRUTURA ORGANIZACIONAL E NORMAS DO EPLNA

PARTICIPANTES

Participaram do EPLNA 35 laboratórios, sendo 12 unidades da Embrapa, 9 instituições de ensino superior, 5 instituições de pesquisa estaduais e 9 empresas privadas (Figura 01): Laboratório de Bromatologia - Embrapa Acre; Laboratório de Nutrição Animal - Embrapa Tabuleiros Costeiros; Laboratório de Nutrição Animal - Embrapa Suínos e Aves; Laboratório de Nutrição Animal - Embrapa Semi-Árido; Laboratório de Nutrição Animal - Embrapa Pecuária Sudeste; Laboratório de Nutrição Animal - Embrapa Gado de Corte; Laboratório de Nutrição Animal - Embrapa Pantanal; Laboratório de Análises de Alimentos - Embrapa Gado de Leite; Laboratório de Tecido Vegetal - Embrapa Soja; Laboratório Nutrição Animal - Embrapa Pecuária Sul; Laboratório Bromatologia - Embrapa Clima Temperado; Laboratório de físico-química e minerais - Embrapa Agroindústria de Alimentos; Laboratório de Nutrição Animal - Centro Regional Universidade Espírito Santo do Pinhal – CREUPI; Laboratório de Nutrição Animal - Departamento de Nutrição e Produção Animal da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia – FMVZ-USP; Laboratório de Bromatologia - Departamento de Zootecnia da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ – USP; Laboratório de Nutrição Animal e Bromatologia - Centro de Ciências Agro veterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina; Laboratório Bromatologia e Nutrição Animal – Campus de Uruguaiana, Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia - PUC-RS; Laboratório Nutrição Animal - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB; Laboratório Nutrição Animal - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo - FZEA/ZAZ-USP; Laboratório de Nutrição Animal - Departamento de melhoramento e

nutrição animal - FMVZ – UNESP; Laboratório de Análise por Ativação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-USP; Laboratório Nutrição Animal - Estação Experimental de Lages, EPAGRI; Laboratório de Nutrição Animal - Empresa Baiana de Desenvolvimento. Agrícola S.A– EBDA; Laboratório Bromatologia - Instituto de Zootecnia/SAA; Laboratório Nutrição Animal - Coordenadoria de Defesa da Agricultura - CDA/SAA-SP; Laboratório de Bromatologia - Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais – EPAMIG; Laboratório de Nutrição Animal de Itapira - Nutron Alimentos Ltda; Laboratório de Bromatologia - Fundação ABC; Laboratório de Nutrição Animal - Rodes Análises Químicas Ltda.; Laboratório de Nutrição Animal - CBO – Assessoria e Análises; Laboratório de Bromatologia - Hidrocepe Serviços de Qualidade Ltda; Laboratório de Controle de Qualidade e Pesquisa - Companhia Nacional de Nutrição Animal - (Connan); Laboratório de Bromatologia - Agrocere Nutrição Animal Ltda; Laboratório de Nutrição Animal - Multimix Nutrição Animal Ltda; Laboratório Central - Cooperativa Agroindustrial Lar.

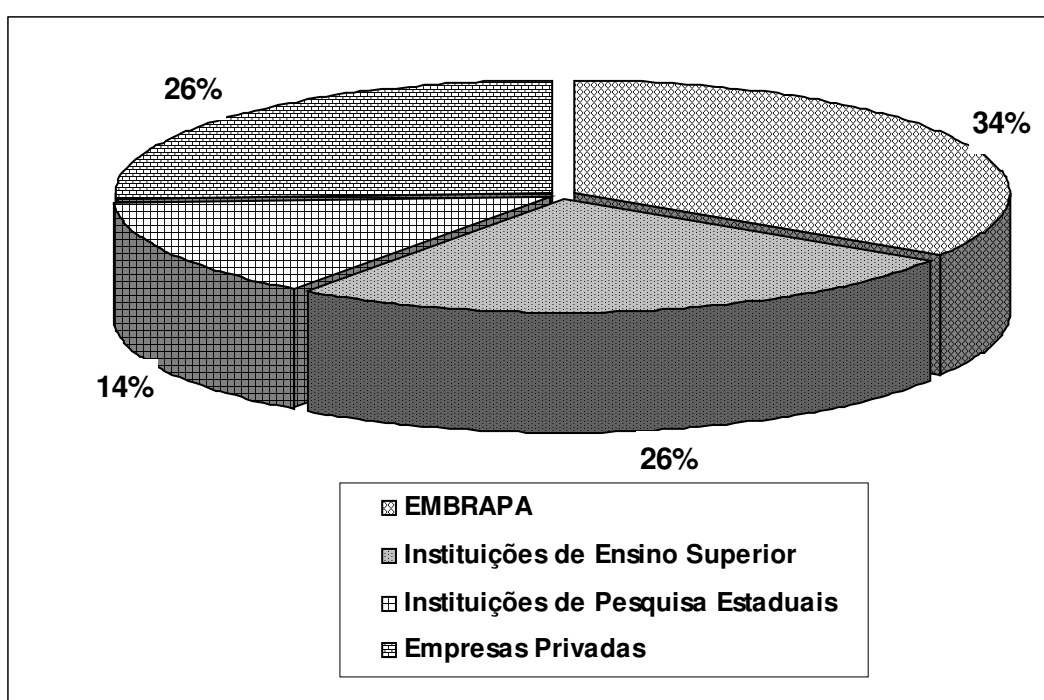


Figura 01. Perfil dos participantes do EPLNA no ano 9 (2006)

MATERIAIS DE ENSAIO (AMOSTRAS)

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

O grupo de amostras avaliado, com diferentes características físicas e químicas, foi constituído de forrageiras, alimentos concentrados e mistura mineral. Entre as amostras foram incluídas três especialmente preparadas. Uma de volumoso, denominada "amostra referência (ARV6)", uma de concentrado, "amostra referência (ARC1)" e outra de mistura mineral denominada "amostra referência de mistura mineral (ARM3)". Essas amostras estiveram presentes nos quatro lotes de 2006.

Foram preparados 2000 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 2000 g de amostra para a mistura mineral triturada em almofariz de porcelana. Para ARV6 ARC1 foi preparado 25 kg de matéria seca e ARM3 foram preparados 4 kg de amostra.

A definição dos lotes foi realizada através de sorteio sendo as amostras escolhidas de forma aleatória. Cada lote foi constituído de: uma forrageira, um alimento concentrado, uma mistura mineral, uma amostra de referência de volumoso, uma amostra referência de concentrado e uma amostra de referência de mistura mineral. Na Tabela 1, é apresentada a composição dos quatro lotes, com informações sobre a identificação para cada amostra (espécie, variedade, etc.). E também como se observa algumas amostras foram repetidas, sendo que a amostra do volumoso, Feno de Coast Cross (1 e 7), foi repetida nos lote 1 e 2, a amostra de concentrado, ração para vacas secas (3 e 21), foi repetida nos lotes 1 e 4 e a amostra de mistura mineral, mistura mineral para gado de corte (11 e 21), foi repetida nos lote 2 e 3..

Durante o ano foi distribuída aos laboratórios participantes uma única remessa com lotes separados, contendo 24 amostras identificadas com número código e divididas em 4 lotes. As amostras foram enviadas via correio para cada participante em data pré-estabelecida.

Tabela 1. Composição dos lotes com identificação dos materiais de ensaio utilizados no EPLNA ano 9 de 2006.

NR.SEQUENCIA	NR. AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO
1º LOTE	9/01	Volumoso: USP-FMVZ – Feno de Coast Cross
	9/02	ARV 6: CPPSE – Capim Estrela Roxa
	9/03	Concentrado: USP-FMVZ – Ração para Vacas Seca
	9/04	ARC 1: USP-FMVZ – Farelo de Soja 46%
	9/05	Mistura Mineral: CNPSA – Mistura Mineral
	9/06	ARM 3: CPPSE – Mistura Mineral para Vacas em Lactação
2º LOTE	9/07	Volumoso: USP-FMVZ – Feno de Coast Cross
	9/08	ARV 6: CPPSE – Capim Estrela Roxa
	9/09	Concentrado: CPPSE – Farelo de Trigo
	9/10	ARC 1: USP-FMVZ – Farelo de Soja 46%
	9/11	Mistura Mineral: CPPSE – Mistura Mineral p/ Gado de Corte
	9/12	ARM 3: CPPSE - Mistura Mineral para Vacas em Lactação
3º LOTE	9/13	Volumoso: CNPGC – Feno de Braquiária
	9/14	ARV 6: CPPSE – Capim Estrela Roxa
	9/15	Concentrado: CNPGC – Milho em Grão Moído
	9/16	ARC 1: USP-FMVZ – Farelo de Soja 46%
	9/17	Mistura Mineral: CPPSE - Mistura Mineral p/ Gado de Corte
	9/18	ARM 3: CPPSE - Mistura Mineral para Vacas em Lactação
4º LOTE	9/19	Volumoso: CPATC – Leucena
	9/20	ARV 6: CPPSE – Capim Estrela Roxa
	9/21	Concentrado: USP-FMVZ – Ração para Vaca Seca
	9/22	ARC 1: USP-FMVZ – Farelo de Soja 46%
	9/23	Mistura Mineral: Mistura Mineral para Vacas Seca
	9/24	ARM 3: CPPSE - Mistura Mineral para Vacas em Lactação

DETERMINAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DOS MATERIAIS DE ENSAIO

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). 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). Foi quantificado o teor de proteína bruta (PB) para as amostras de volumoso, concentrado e amostras referência (ARV6 e ARC1), e para as amostras de mistura mineral e ARM3 foi determinado os teores de cálcio (Ca).

A variância entre as amostras (s_{am}^2) e a variância analítica (s_{an}^2) foi calculada utilizando análises de variância de um fator, sem excluir valores dispersos. Na Tabela 2, são apresentados os resultados médios (**M**) obtidos para cada material de ensaio, acompanhados do desvio padrão estimado empregando a equação de Horwitz (σ), a soma dos quadrados entre amostras ($\sum Q_{AM}$), a soma dos quadrados analítica ($\sum Q_{AN}$),

o desvio padrão entre as amostras ($s_{am} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\sum \varrho_{AM}}{N-1} - \frac{\sum \varrho_{AN}}{N}\right)}{2}}$) e o desvio padrão analítico ($s_{an} = \sqrt{\frac{\sum s\varrho_{AN}}{N}}$).

A homogeneidade das amostras pode ser avaliada de por meio do teste F ou da razão entre o s_{am} e o valor de σ (s_{am} / σ), procedimento recomendado na ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999.

Considerando o valor crítico de $F_{9,10}$ ($p=0,05$) = 3,02 observam-se na Tabela 2, que não houve diferença significativa para as amostras empregadas no EPLNA em 2006, indicando a homogeneidade suficiente desses materiais para o objetivo do Ensaio de Proficiência.

Considerando como critério para avaliar a homogeneidade a razão s_{am} / σ , considera-se a homogeneidade aceitável quando o valor dessa razão for inferior a 0,3. Dessa forma, como pode ser observado na Tabela 2, as amostras empregadas no EPLNA em 2006 indicaram homogeneidade satisfatória. Ressalta-se, que esses resultados foram empregados apenas para uma avaliação da homogeneidade das amostras do programa, não sendo o indicado para utilização como valor alvo ou referência.

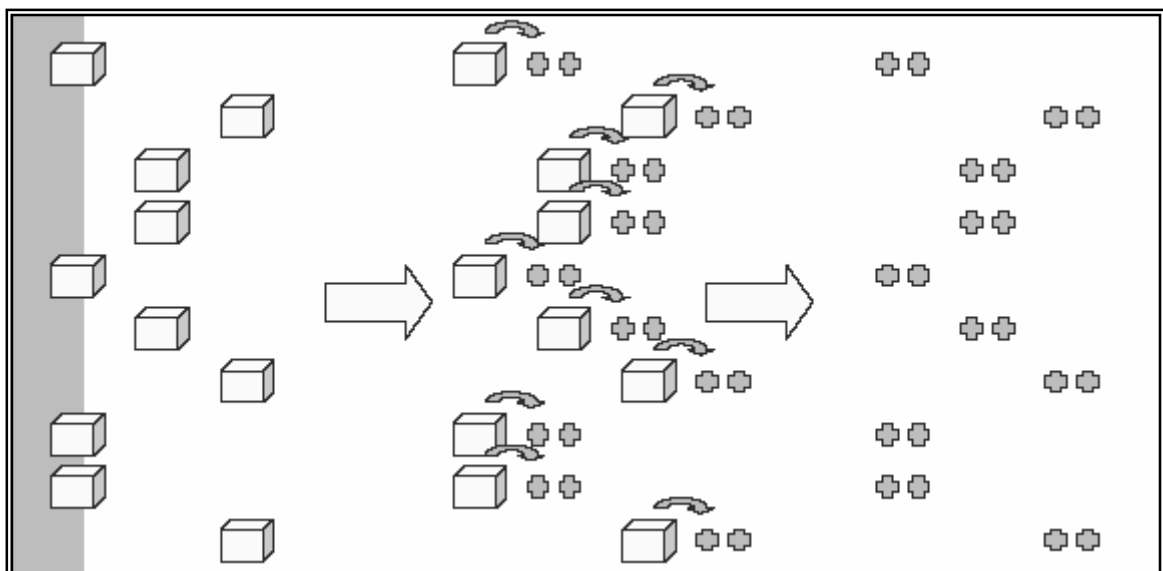


Figura 2. Esquema demonstrativo do modelo adotado para os testes de homogeneidade.

Tabela 2. Teores das determinações de proteína bruta (PB) e cálcio (Ca), obtidos no teste de homogeneidade dos materiais de ensaio.

Nº. da amostra	Ensaio	M	σ^*	$\sum Q_{AM}$	$\sum Q_{AN}$	S_{am}	Teste $F_{9, 10}$	S_{am} / σ
Amostras de volumoso								
9/01 e 9/07	PB (%)	6,46	0,20	0,2024	0,2189	0,017	1,03	0,09
9/13	PB (%)	2,76	0,09	0,0346	0,0527	0,026	1,35	0,29
9/19	PB (%)	14,90	0,40	1,2169	1,0992	0,112	1,23	0,28
ARV6 (9/02, 9/08, 9/14 e 9/20)	PB (%)	15,08	0,39	0,5141	0,3922	0,094	1,46	0,24
Amostras de concentrado								
9/03 e 9/21	PB (%)	22,24	0,56	3,7488	3,7909	0,143	1,11	0,26
9/09	PB (%)	12,91	0,35	0,3086	0,2933	0,055	1,18	0,16
9/15	PB (%)	6,64	0,20	0,1104	0,1793	0,053	1,46	0,27
ARC1 (9/04, 9/10, 9/16 e 9/22)	PB (%)	40,53	0,93	5,3270	4,5162	0,265	1,31	0,29
Amostras de mistura mineral								
9/05	Ca (g/kg)	141,80	3,77	34,3172	35,3331	0,374	1,08	0,10
9/11 e 9/17	Ca (g/kg)	136,71	3,32	290,4991	317,1792	0,529	1,02	0,16
9/23	Ca (g/kg)	131,66	3,22	439,3378	467,2812	1,021	1,04	0,32
ARM3 (9/06, 9/12, 9/18 e 9/24)	Ca (g/kg)	115,51	2,88	295,0642	325,8106	0,319	1,01	0,11

* a) para concentrações entre ≥ 120 ppb e $\leq 13,8\%$, $\sigma = 0,02c^{0,8495}/mr$, b) para concentrações $> 13,8\%$, $\sigma = 0,01c^{0,5}/mr$. σ = desvio padrão alvo; c = concentração média; mr = razão adimensional da massa ($\% = 10^{-2}$).

MÉTODOS ANALÍTICOS

Os participantes adotam procedimentos analíticos independentes, utilizando os de sua escolha e que estejam de acordo com os aplicados no seu trabalho analítico de rotina. No entanto, de forma geral, os laboratórios de nutrição animal mantêm seus protocolos de análises fundamentados nos métodos-padrão aceitos nacional ou internacionalmente. Além de algumas adaptações, conservam-se os princípios teóricos originais.

Para as amostras de forrageiras e concentrados foram realizados os ensaios apresentados na Tabela 3 e os resultados, expressos nas unidades citadas, foram corrigidas com base na matéria seca a 105°C . Na análise de FDN das amostras com altos teores de amido, apenas os laboratórios que utilizaram uréia e alfa-amilase na digestão participam da avaliação. Na Tabela 4 estão citados os ensaios previstos para as amostras de mistura mineral, sendo os resultados expressos no “material como fornecido”, sem correção pela matéria seca.

Tabela 3. Ensaios, abreviações e unidades de concentração previsto no EPLNA para as amostras de volumoso e concentrado.

Ensaios	Abreviações	Unidades
Matéria seca	MS	%
Digestibilidade in Vitro da matéria seca	DIVMS	%
Fibra em detergente neutro	FDA	%
Fibra em detergente ácido	FDN	%
Fibra bruta	FB	%
Proteína bruta	PB	%
Extrato etéreo	EE	%
Lignina via ácido sulfúrico	Lignina	%
Cinzas	Cinzas	%
Nitrogênio não protéico	NNP	%
Nitrogênio insolúvel em tampão borato-fosfato	NITBF	%
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 4. Ensaios, abreviações e unidades de concentração previstos no EPLNA para as amostras de mistura mineral.

Ensaios	Abreviações	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:

Na Tabela 5, estão apresentados o cronograma do EPLNA. Neste constam a época a serem realizadas as análises e as datas para envio dos resultados para a coordenação.

Tabela 5. Cronograma para o EPLNA.

Amostras	Época de análises	Data limite para envio de resultados
9/01 a 9/06	Abril e Maio	20/05/2006
9/07 a 9/12	Junho e Julho	20/07/2006
9/13 a 9/18	Julho e Agosto	30/08/2006
9/19 a 9/24	Setembro e Outubro	15/10/2006

IDENTIFICAÇÃO DOS PARTICIPANTES

Cada laboratório participante do EPLNA 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 (<http://eplna.cppse.embrapa.br>), onde foi possível digitar os resultados. Para a implementação dessa etapa foi desenvolvido programa gerenciador de banco de dados que permite a aquisição e geração dos resultados com as avaliações estatísticas e relatórios de andamento.

Resultados

O envio dos resultados analíticos para a Coordenação foi feito via Internet, por e.mail em arquivo anexo, ou através da digitação dos resultados na Internet em área restrita apenas aos participantes do programa, obedecendo ao cronograma do EPLNA para envio de resultados (Figuras 3 e 4).

The screenshot shows a web browser window with the URL <http://eplna.cppse.embrapa.br/>. The page features a header with a banner image of a farm and the Embrapa logo. Below the banner, there are navigation links: 'Página Inicial', 'Mapa do Site', 'Fonte mínima', 'Fonte normal', and 'Fonte grande'. A login section on the left includes fields for 'Nome do Usuário' and 'Senha', with an 'Acessar' button and a link for 'Esqueceu sua senha?'. The main content area is titled 'EPLNA' and includes the text: 'Bem-vindo(a) ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL "EPLNA"'. It describes the program's purpose, structure, and objectives. At the bottom, there is a calendar for July 2006 and a list of participants.

EPLNA
Última modificação 12/07/2006 11:03
Bem-vindo(a)
ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL "EPLNA"

Entre as inúmeras medições químicas realizadas anualmente no mundo para diferentes propósitos e tomadas de decisão, pode ser destacada, entre outras, a garantia da qualidade de alimentos. Um resultado analítico não pode ser interpretado a não ser que o valor de sua incerteza associada seja conhecido. Por outro lado, essas incertezas devem ser continuamente reavaliadas, pois apresentam grandes variações dentro do próprio laboratório e entre laboratórios. Para conferir confiança e credibilidade em laboratórios de rotina, foi otimizado um programa de controle de qualidade interlaboratorial "ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL - EPLNA", envolvendo determinações normalmente feitas em laboratórios de nutrição. Criado em 1997 durante o III Encontro Nacional Sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa - MET, que ocorreu na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos, SP. No primeiro ano o EPLNA contou com quatorze membros participantes.

A estrutura e normatização do programa seguem protocolo internacional harmonizado para ensaio de proficiência em laboratórios analíticos e conta com a participação de 36 laboratórios, sendo 16 unidades da Embrapa, 13 instituições de ensino superior, 4 instituições de pesquisa estaduais e 3 empresas privadas, com representantes de todas as regiões brasileiras.

De forma geral, os materiais de ensaio distribuídos no programa são similares quanto ao tipo dos materiais rotineiramente analisados (volumosos, concentrados e mistura mineral) e são avaliados os resultados referentes às seguintes determinações: 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 e cinzas, além de Ca, P, Mg, K, Cu, Fe, Mn, S, Na e Zn.

Entre seus objetivos estão a redução da variabilidade entre os resultados fornecidos por diferentes laboratórios, assegurando a uniformidade e comparabilidade das medições, gerando maior confiança dos analistas no fornecimento dos resultados aos clientes dos laboratórios.

Lista dos participantes

Para cadastrar-se envie um email para : gilberto@cppse.embrapa.br

Figura 3. Tela de acesso à digitação de resultados (<http://eplna.cppse.embrapa.br>).

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL
 2006 - ANO 9
LABORATÓRIO Nº **LOTE Nº 2**
Embrapa Pecuária Sudeste - GILBERTO BATISTA DE SOUZA
 gilberto@cnpse.embrapa.br

RESULTADOS DE ANÁLISES - VOLUMOSOS E CONCENTRADOS

Amostra	MS	DIYMS	FDA	FDN	PB	EE	LIG	CINZAS	FB	NNP	NIDN	NIDA	NITBF
	%												
7													
8													
9													
10													

Amostra	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g/kg					mg/kg			
7									
8									
9									
10									

RESULTADOS DE MISTURA MINERAL

Amostra	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g/kg					mg/kg			
11									
12									

Obs.: Utilizar ponto(.) como separador decimal.

Figura 4. Tela do programa para a digitação de resultados no programa.

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 das atividades, junto com as normas e com as amostras. 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

O projeto estatístico empregado seguiu os conceitos recomendados pelas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43-1 e pelo protocolo internacional harmonizado para ensaio de proficiência em laboratórios analíticos (Químicos). Várias técnicas estatísticas podem ser adotadas para avaliação dos resultados. O EPLNA adotou a técnica do “índice z ” (Fórmula 1), onde x_i é o resultado informado pelo laboratório participante; $\bar{X}$ é o valor designado (é uma estimativa do valor verdadeiro), e foi considerada a média (**M2**) dos resultados após exclusão dos valores discrepantes e” s “ é o desvio padrão.

$$z = \frac{(x_i - \bar{X})}{s}$$

Fórmula 1. Equação empregada para calcular o **Índice z** .

O critério utilizado para definir o valor designado (**M2**) e o desvio padrão "*s*" dos ensaios foi: considerando todos os resultados enviados pelos participantes, realizou-se a média (**M1**), o desvio padrão (**s**) e o coeficiente de variação (**cv**). Os resultados que ficaram fora do intervalo entre **M1 ± 1s** foram separados. Com os outros dados (os que ficaram entre **M1 ± 1s**), foi determinada a média (**M2**), o respectivo desvio padrão (**s**) e o coeficiente de variação (**cv**).

AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS LABORATÓRIOS

O desempenho dos laboratórios foi avaliado para cada ensaio considerando o valor do **Índice z**. Para definir os resultados que estão fora do intervalo de confiança foi adotado o seguinte critério: o resultado que estivesse dentro do intervalo $|z| \leq 2$ foi considerado **satisfatório** e, portanto não recebeu asterisco; o resultado que estivesse no intervalo $2 < |z| < 3$ foi considerado resultado **questionável** e recebeu um asterisco (*); e o resultado que estivesse acima do intervalo $|z| \geq 3$ foi considerado **insatisfatório** e recebeu dois asteriscos (**).

Para o ranqueamento dos laboratórios foram considerados a quantidade de ensaios com desempenho satisfatório e o número de ensaios com asteriscos. Foram designados peso dois (2) para os resultados com dois asteriscos (**), **A2**, e peso um (1) para os dados com um asterisco (*), **A1**. O índice de acerto do laboratório (**IA**) foi calculado da seguinte maneira.

$$(N^* = [(AI \times 1) + (A2 \times 2)] / 3)$$

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

Onde: **N*** quantidade de asteriscos recebidos; **NE**: quantidade de ensaios enviados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico são demonstrados, por meio de tabelas e gráficos, informações relevantes para que os participantes do EPLNA possam comparar o seu desempenho em relação aos demais participantes, avaliar a repetitividade das análises para as amostras que foram repetidas durante o ano (9/01 e 9/07; 9/03 e 9/21; 9/11 e 9/17) e também uma

avaliação da dispersão interlaboratorial, considerando o coeficiente de variação dos ensaios.

⇒ Índice de desempenho

Os laboratórios foram avaliados pela diferença entre seu resultado e o valor médio, valor designado para avaliação de desempenho. Na Tabela 6, são apresentados os índices de desempenho obtidos pelos laboratórios no EPLNA de 2006. Os índices estão informados pôr amostra e agrupados pelo tipo da amostra, assim os responsáveis pelos laboratórios poderão observar em qual tipo de amostras obteve menor valor de desempenho, e dessa maneira avaliar o controle interno de qualidade para corrigir eventuais fontes de erros.

Tabela 6. Valores do Índice de Acerto (IA) recebido pelos laboratórios no ano 9 do EPLNA.

EPLNA -ÍNDICE DE ACERTOS - FINAL (IA FINAL) - ANO 09														
LAB	VOLUMOSOS				CONCENTRADOS				MISTURA MINERAL				MÉDIA	
	1	7	13	19	3	9	15	21	5	11	17	23		
1	55	100	100		71	100	85						85,2	
2	88	87	74	76	76	100	100	88					86,1	
3	70	82	87	94	88	82	81	94	76	76	100	100	85,8	
4	70	76	84	77	62	70	85	70	65	76	76	76	73,9	
5		80	100			50	100						82,5	
6	56			25	56		56	70					52,6	
7	100			100	67			84	87			74	85,3	
8	85		83	65	49		100	75					76,2	
9	100	66	100	100	100	66	100	66					87,3	
10	56	74	40	65	55	53	70	31	65	56	85	100	62,5	
11	91	91	82	74	91	100	91	64	100	100	50	100	86,2	
12	100	100	85	100	100	85	100	100	100	60	100	100	94,2	
13	100	100	87	83	100	100	74	83					90,9	
14	92	92	75	83	42	50	75	58	18	18	41	76	60,0	
15	90	79	100	88	80	79	90	100	100	56	85	85	86,0	
16	70	75	100	100	76	86	82	90		0	83	100	78,4	
17														
18	81	100	86	93	94	100	80	93					90,9	
19	100	85	85	70	100	85	100	85					88,8	
20	79	84	50	92	92	71	92	74	53	100	64	76	77,3	
21	63	52	65	65	70	81	86	42	88	53	85	56	67,2	
22	89	95	84	84	87	79	100	89	88	77	88	88	87,3	
23	68	27	38	61	74	61	67	39	100	100	100	100	69,6	
24	85	91	82	86	100	100	100	91	64	65	100	41	83,8	
25	85	100	48	61	39	100	85	85					75,4	
26	31	31	83	39	13	13	83	59					44,0	
27			29	30			42	76			34	22	38,8	
28	48	61	100	87	55	85	100	70	0				67,3	
29	85	69	79	87	89	85	89	82	88	88	88	88	84,8	
30	73		81	80	91		51	90					77,7	
31														
32	100	93	93	100	85	93	92	92		100	83	100	93,7	
33	83				100								91,5	
34	70	64	88		70	74	48						69,0	
35	100	90	90	83	100	90	100	90	100	100	88	100	94,3	
36	95	72	89	78	84	84	100	78	100	100	100	88	89,0	
37														
38		59	59	100		80	80	80		100	100	100	84,2	
Média/Amostra	79,9	78,4	78,9	78,3	76,8	79,4	84,4	77,0	76,0	73,6	81,6	83,5		
Média/Tipo de amostra	78,9				79,4				78,7					
Média Global														78,5

Considerando todas as amostras de volumoso, concentrado e de mistura mineral, a exceção das amostras referência (ARV6, ARC1 e ARM3), a média dos índices de desempenho obtidos pelos laboratórios participantes do EPLNA em 2006, foi 78,5%. Na Figura 5 é apresentada a classificação dos participantes, e observa-se que dos 35 participantes, 21 obtiveram desempenho satisfatório, ou seja, acima da média, sendo que o laboratório nº. 35 foi o que atingiu o melhor índice (94,4%), e o laboratório nº. 27 com o menor desempenho, ficando com IA de 38,8%. Para

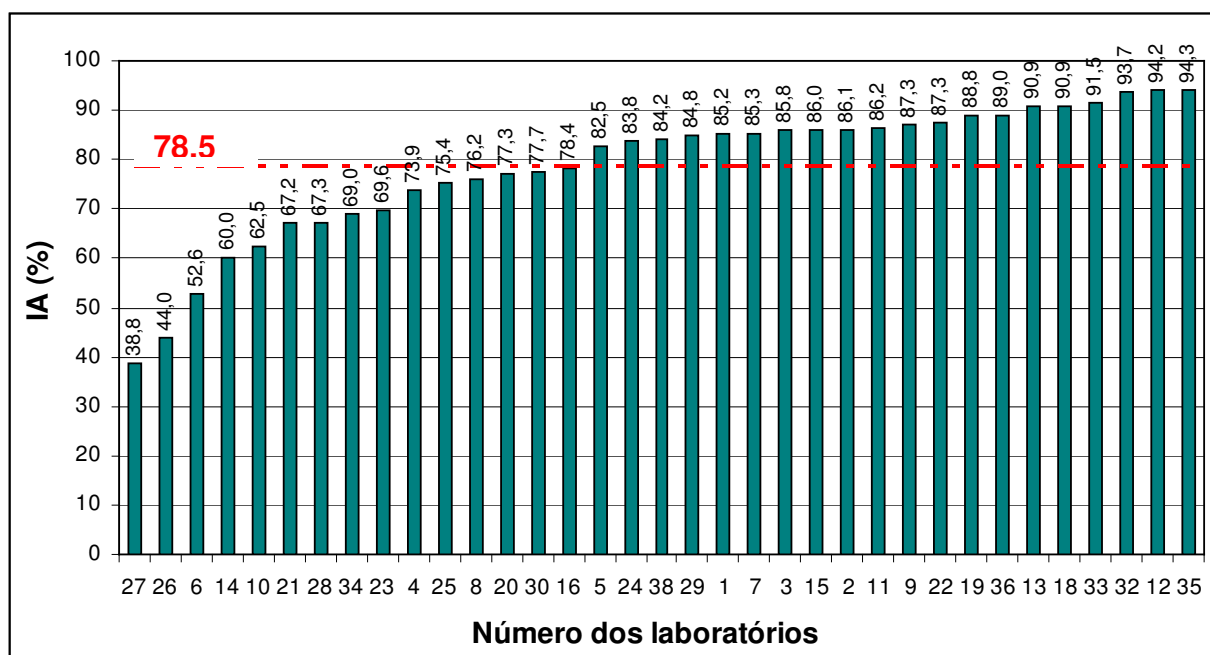


Figura 5. Índice de acertos médios (IA) dos laboratórios para os ensaios das amostras de volumosos, concentrados e mistura mineral.

⇒ Avaliação das amostras repetidas

A repetição de amostras durante o ano, visa avaliar a precisão do laboratório na realização dos ensaios previstos no EPLNA. Entre as principais medidas de precisão incluem o desvio padrão da repetitividade, o qual indica a variabilidade observada dentro do laboratório quando o ensaio é realizado em um curto período, pelo mesmo analista e no mesmo equipamento.

⇒ Amostra de volumoso – 9/01 e 9/07.

A amostra do volumoso, Feno de Capim *Coast Cross*, foi repetida nos lotes 1 e 2. Como exemplo, na Figura 6 e 7 é demonstrado exemplo para as análises de proteína bruta e extrato etéreo respectivamente. No exemplo, para cada laboratório foi considerada a média e o desvio padrão das amostras repetidas e para determinar o intervalo de

Gilberto Batista de Souza

confiança, foi aplicado o “teste t” de Student no nível de 95% de confiança sendo a mediana considerada como valor central do conjunto de dados. Dessa forma, os participantes poderão avaliar o grau de precisão dentro do seu laboratório e comparar os seus relutados com os outros participantes.

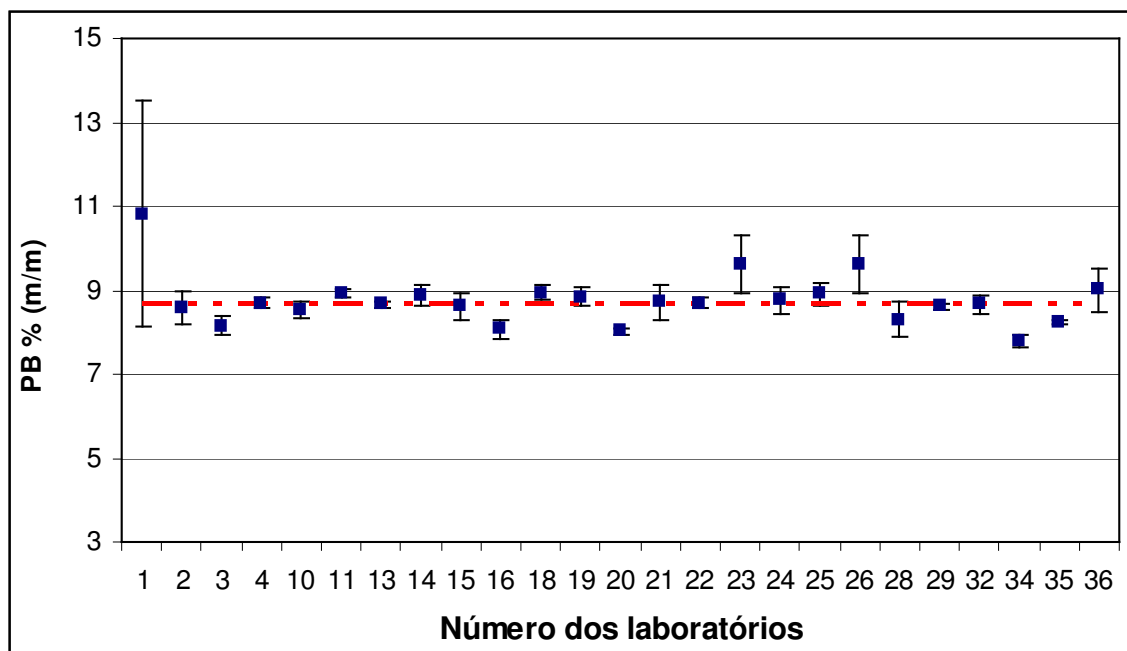


Figura 6. Resultados da análise de proteína bruta (PB) da amostra repetida (9/01 e 9/07).

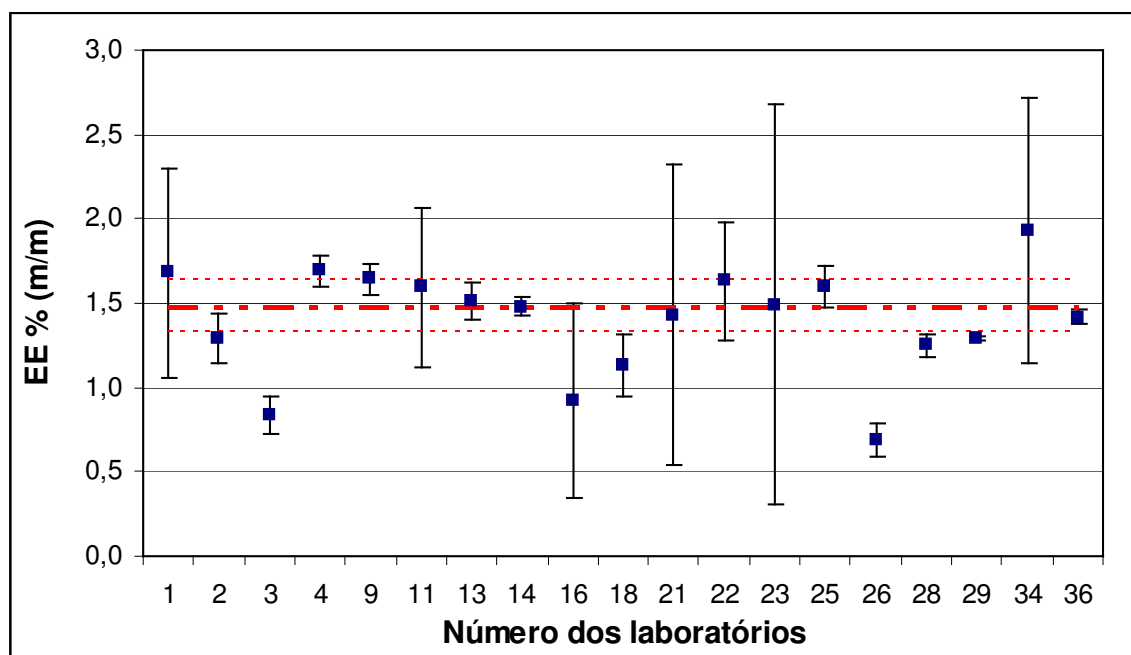


Figura 7. Resultados da análise de extrato etéreo (EE) da amostra repetida (9/01 e 9/07).

Também é apresentado um diagrama de dispersão o qual, por meio de uma visualização rápida e simples, é possível identificar laboratórios dispersos e avaliar a precisão da análise em estudo.

Nas Figuras 8 e 9 é apresentado os diagramas das análises de PB e EE respectivamente, cada laboratório está representados por um ponto, na abscissa (X) encontra-se a mediana obtida para a amostra 7/01 e na ordenada (Y) encontra-se a mediana para a amostra 9/07. Para a análise de PB os laboratórios produziram resultados pouco dispersos indicando boa precisão analítica, visualizando-se apenas um laboratório distante do eixo central. Entretanto, para a análise de EE a dispersão interlaboratorial é extremamente alta, indicando baixa precisão analítica.

Ressalta-se que conforme levantamento realizado sobre as metodologias empregadas pelos participantes do EPLNA, para a análise de PB apenas dois procedimento distintos são utilizados pelos participantes, no entanto, para a análise de EE são utilizados nove procedimentos diferentes para o mesmo ensaio (Tabela 7). Assim, é sugerida a uniformização do procedimento para a análise de EE, e para isso será levada à discussão pelo grupo de participantes.

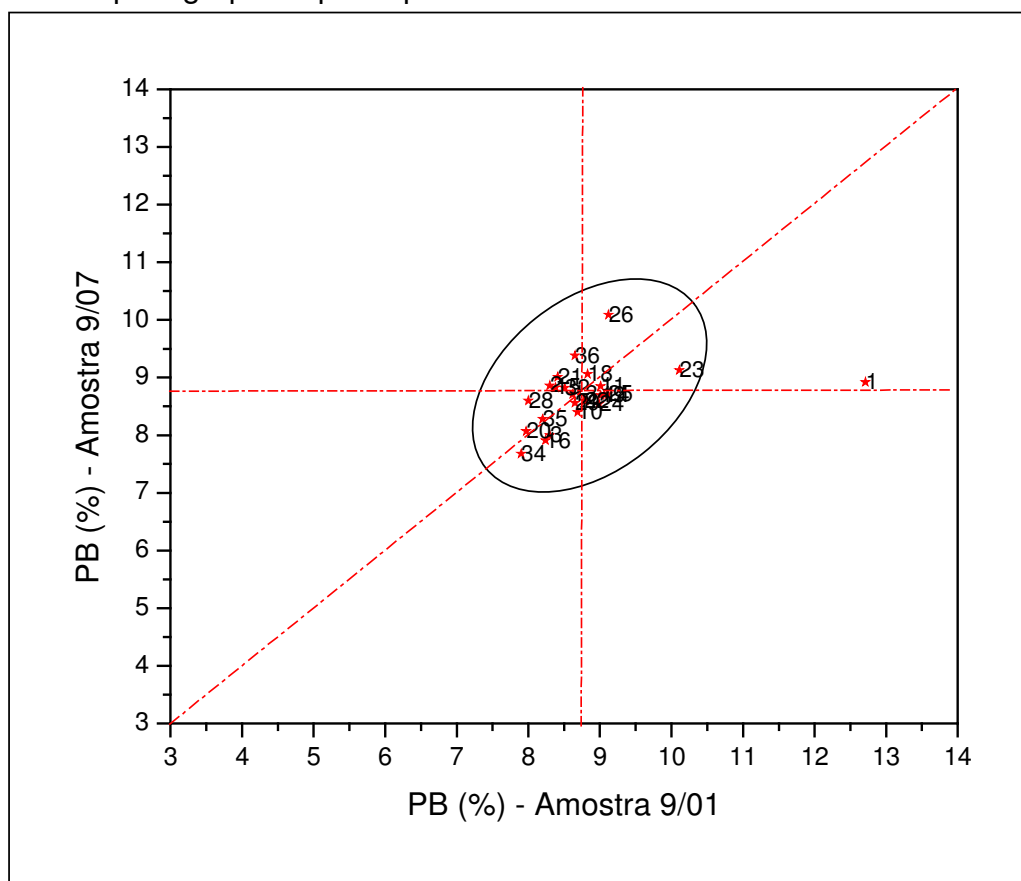


Figura 8. Diagrama de dispersão para a análises de PB da amostra repetida (9/01 e 9/07).

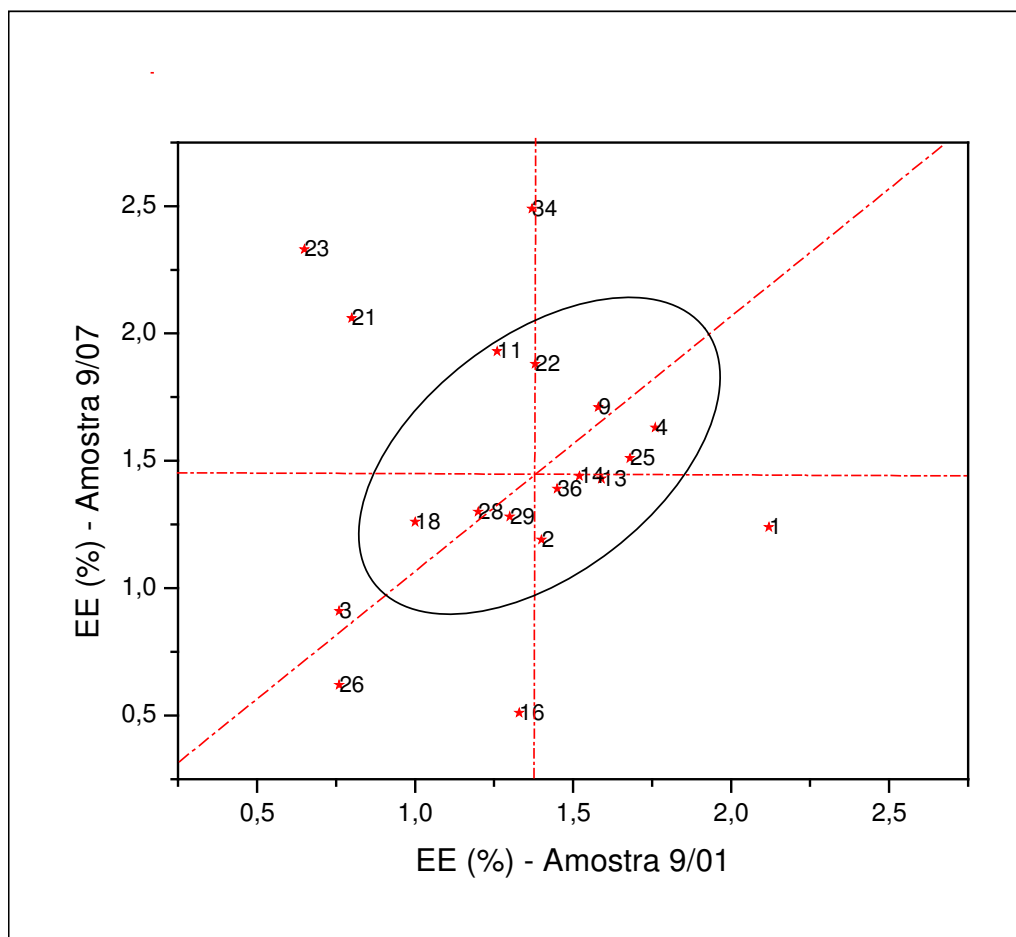


Figura 9. Diagrama de dispersão para a análise de EE da amostra repetida (9/01 e 9/07).

Tabela 7. Levantamento sobre as variações nas metodologias de PB e EE realizadas pelos participantes do EPLNA.

Análise de proteína bruta (PB)		%
Método Kjeldahl - Destilação Sistema Manual		54,2
Método Kjeldahl - Destilação Sistema Automático		37,5
Análise de extrato etéreo (EE)		
Método	Tempo de extração (h)	%
Método Soxhlet	4	36,4
Método Soxhlet	2	4,5
Método Soxhlet	6	22,7
Método Soxhlet	16 - 20	4,5
Método Goldisch	4	9,1
Método Goldisch	6	13,6
Extrator Tecator - 45 min	45 min	4,5
Extrator Ankom - 40 min	40 min	4,5

⇒ **Amostra de concentrado – 9/03 e 9/021.**

A amostra de concentrado, ração para vacas seca, foi repetida nos lotes 1 e 4. Como exemplo, na Figura 10 e 11 é apresentado exemplo para as análises de fibra em

detergente neutro (FDN) e cálcio (Ca). No exemplo, foi empregado o mesmo critério das amostras 9/01 e 9/07. Para a análise de FDN observa-se que os laboratórios 6, 7, 22 e 26 além de apresentarem baixa precisão analítica, também estão com problemas relacionados com a exatidão dos resultados. Aparentemente, como indicam tendência positiva nos resultados da análise de FDN da amostra repetida, evidencia a presença de erros sistemáticos.

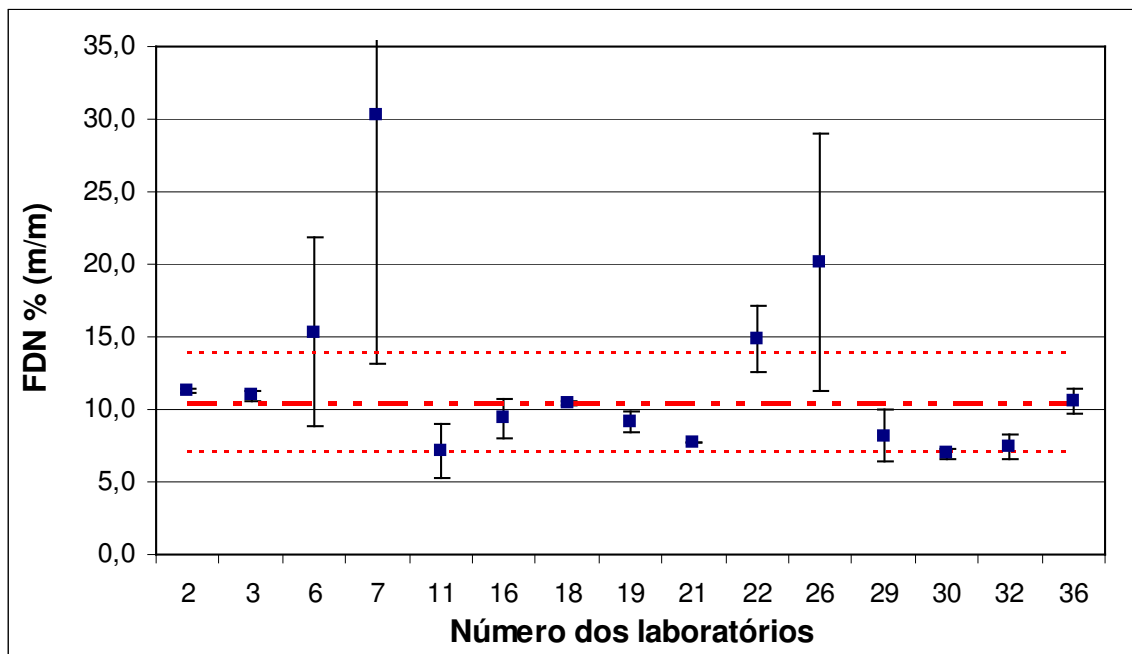


Figura 10. Resultados da análise de fibra em detergente neutro (FDN) da amostra repetida (9/03 e 9/21).

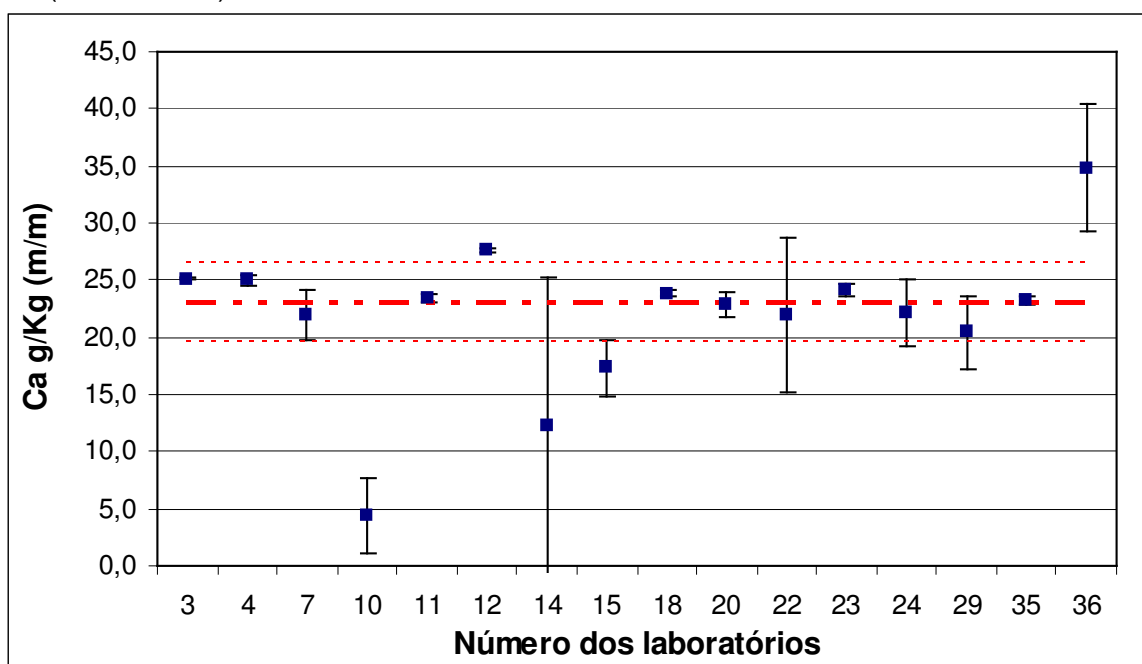


Figura 11. Resultados da análise de cálcio (Ca) da amostra repetida (9/03 e 9/21).

Nas Figuras 12 e 13, são apresentados os diagramas de dispersão das análises de FDN e Ca da amostra repetida. O critério para a construção do diagrama foi o mesmo empregado nas amostras 9/01 e 9/07. Para a análise de FDN foram observados que os resultados apresentados pelos laboratórios 6, 7 e 26 não são compatíveis com os demais, necessitando assim de revisão da metodologia utilizada para análises de FDN em amostras de concentrado.

Na análise de Ca das amostras repetidas de concentrado, observa-se dispersão uniforme entre os laboratórios, embora os laboratórios 10, 14 e 36 apresentaram resultados não concordantes com os demais. Ressalta-se que esses laboratórios afastados do eixo central, utilizam o método por via seca para decomposição da matéria orgânica. Esse procedimento de abertura de amostras é eficiente e amplamente utilizado, entretanto aparentemente é mais suscetível a erros de análises do que os procedimentos empregando via úmida. Assim, é importante salientar a necessidade de alguns cuidados com relação perda de analito por volatilização, perda de amostra através de possíveis fissuras nas paredes dos cadinhos e contaminação promovida pelo efeito de memória nos cadinhos de porcelana devido à porosidade dos mesmos.

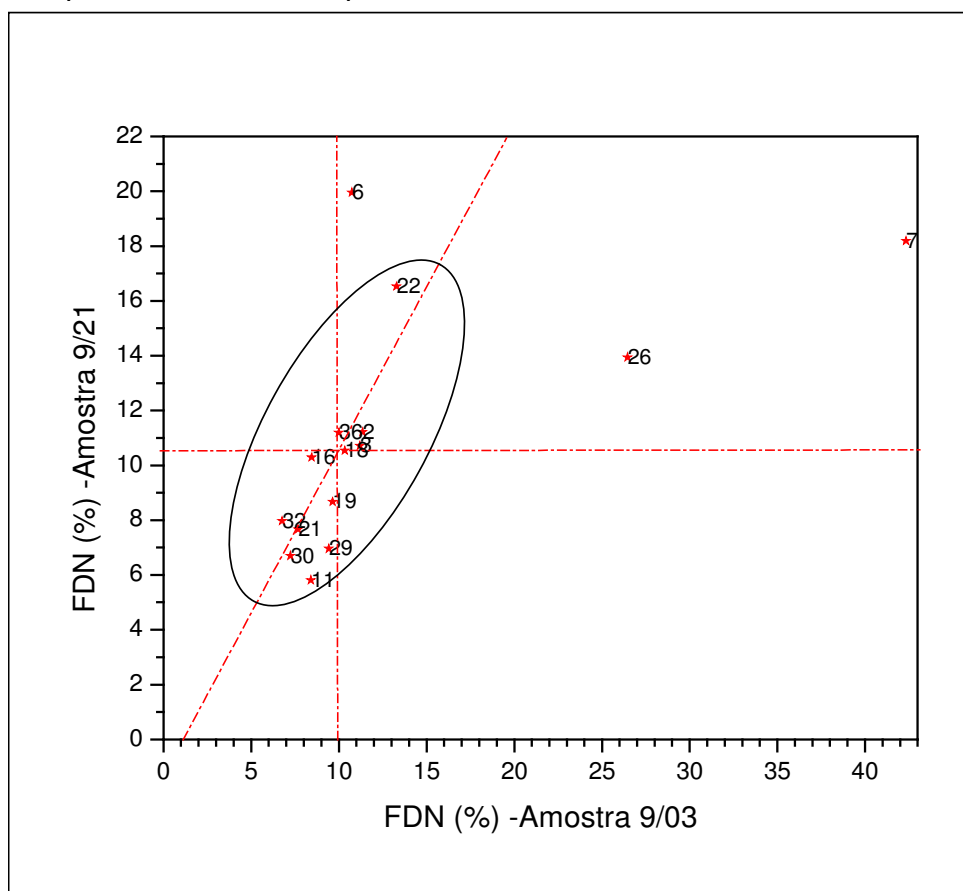


Figura 12. Diagrama de dispersão para a análise de FDN da amostra repetida (9/03 e 9/21).

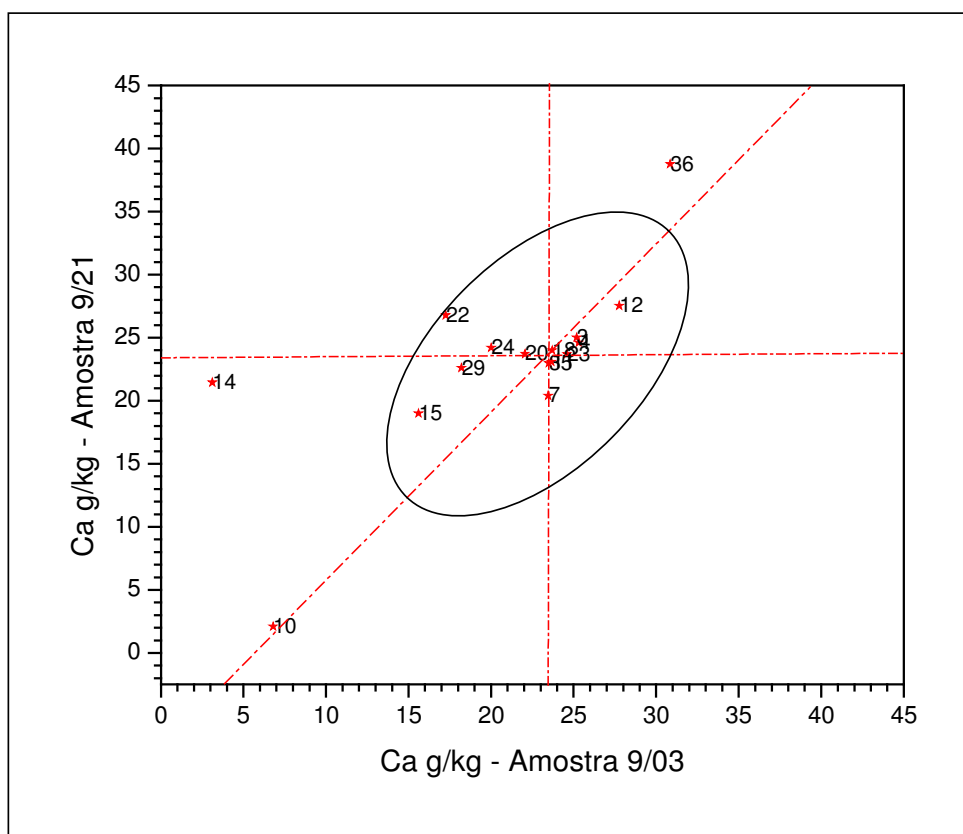


Figura 13. Diagrama de dispersão para a análise de Ca da amostra repetida (9/03 e 9/21).

⇒ **Amostra de concentrado – 9/11 e 9/017.**

Para a amostra repetida de mistura mineral, foi utilizado como exemplo os resultados da análise de cobre. Nesse exemplo, observa-se que os quatro laboratórios que se distanciaram dos demais apresentaram elevado desvio padrão, sendo que desses, três indicaram tendência positiva em relação ao eixo central do conjunto de resultados (Figuras 14 e 15).

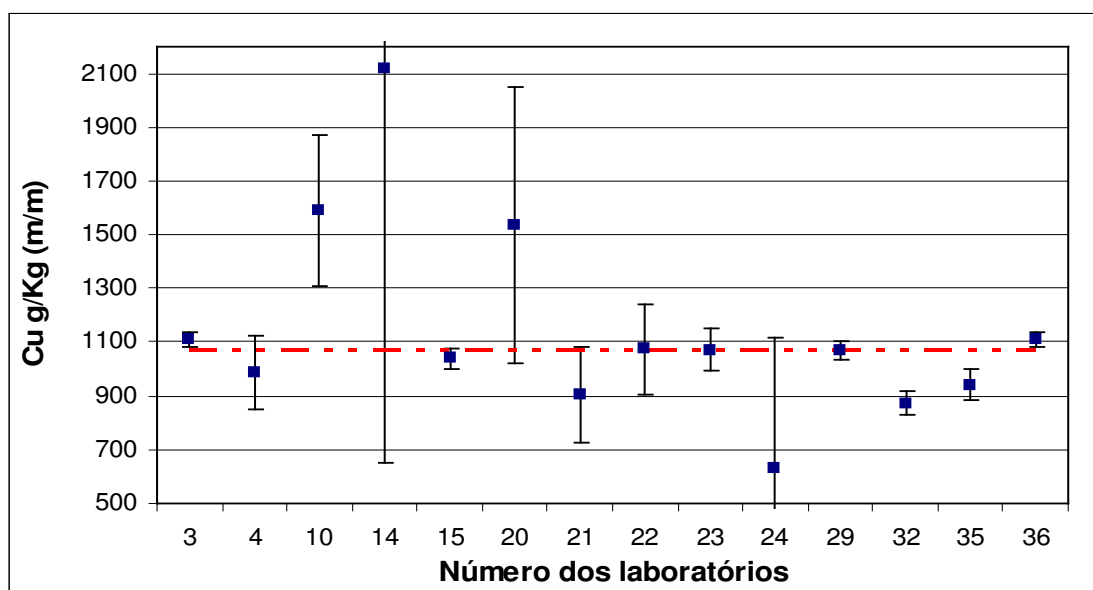


Figura 14. Resultados da análise de cobre (Cu) da amostra repetida (9/03 e 9/21).

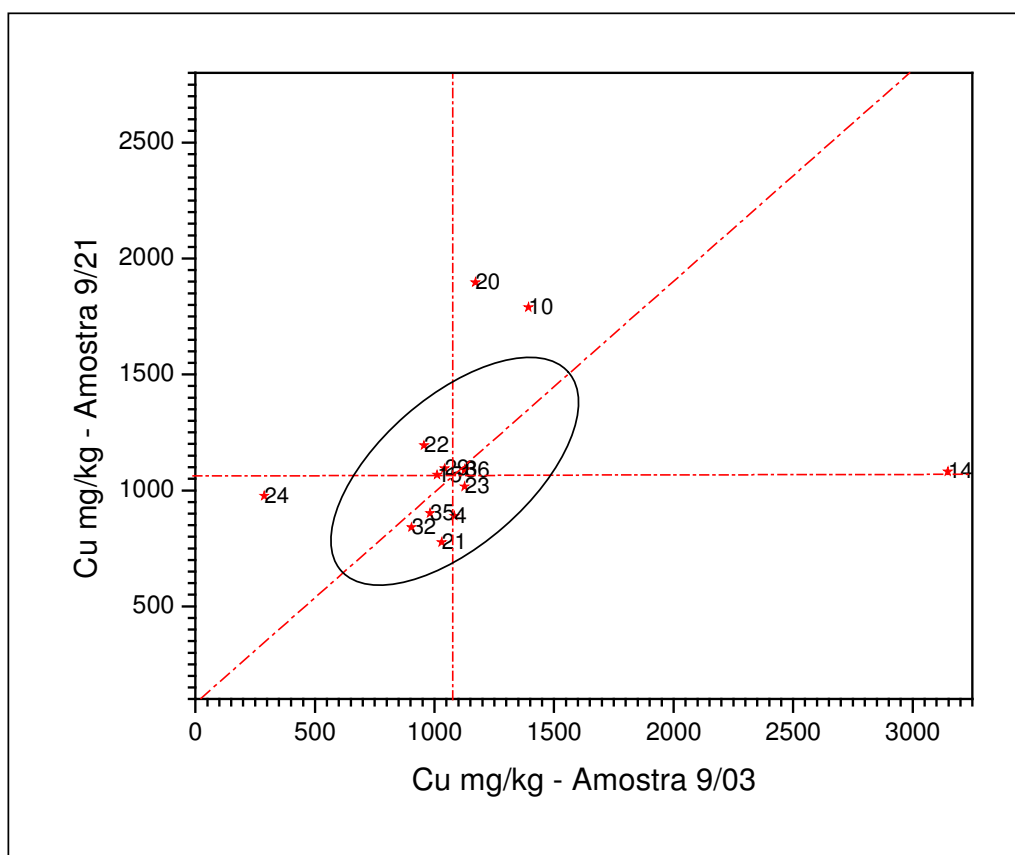


Figura 15. Diagrama de dispersão para a análise de Cu da amostra repetida (9/03 e 9/21).

⇒ Coeficiente de variação (cv)

Para expressar a relação percentual do desvio padrão com a média utiliza-se o coeficiente de variação, também conhecido como desvio padrão relativo (DPR ou RSD), o cv é expresso em porcentagem e está relacionado à precisão da análise em questão. A informação desse coeficiente proporciona uma visão da precisão de um método analítico, independente da grandeza dos valores. Quanto maior for o cv menos uniforme é o conjunto de dados, ou seja, maior a dispersão interlaboratorial.

Nas Figuras 16 e 17 são informados as médias dos coeficientes de variação para os ensaios realizados nas amostras de volumosos durante o ano de 2006. Observa-se que a média do cv entre as análises bromatológicas foi de 6,2% e a análise de lignina obteve o maior coeficiente médio (cv=31,7%), indicando elevada variabilidade interlaboratorial. Dentre as análises de macro e micronutrientes a média do cv foi 30,5%, sendo a análise de sódio a que apresentou o maior valor (80,9%).

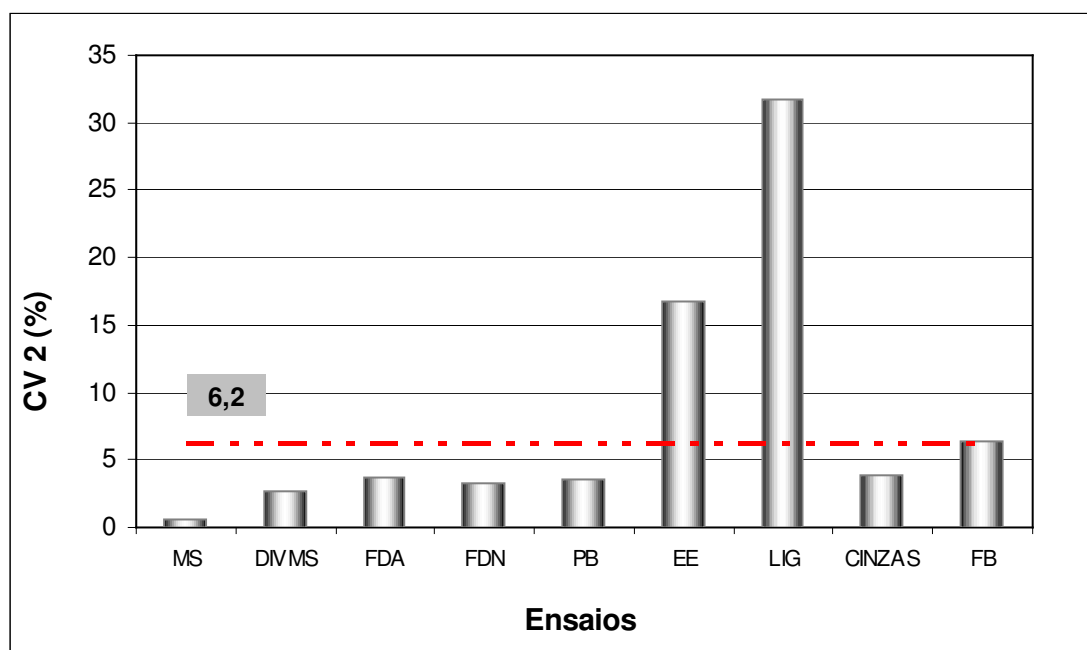


Figura 16. Coeficiente de variação das análises bromatológicas realizadas para nas amostras de volumoso (9/01, 9/07, 9/13 e 9/19).

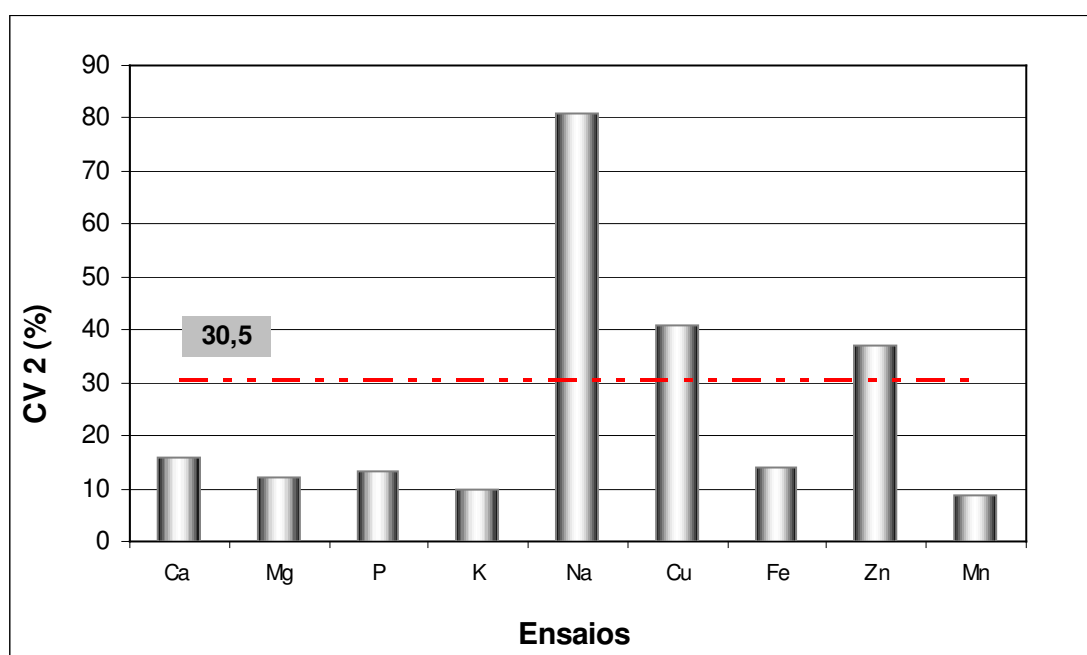


Figura 17. Coeficiente de variação das análises de macro e micronutrientes realizadas nas amostras de volumoso (9/01, 9/07, 9/13 e 9/19).

Nas Figuras 18 e 19 são informados as médias dos coeficientes de variação para os ensaios realizados nas amostras de concentrado durante o ano de 2006. Observa-se que a média do cv entre as análises bromatológicas foi de 13,4% e a análise de lignina obteve o maior coeficiente médio (cv=43,2%), indicando elevada variabilidade interlaboratorial. Dentre as análises de macro e micronutrientes a média do cv foi 26,1%, sendo a análise de sódio a que apresentou o maior valor (60,9%).

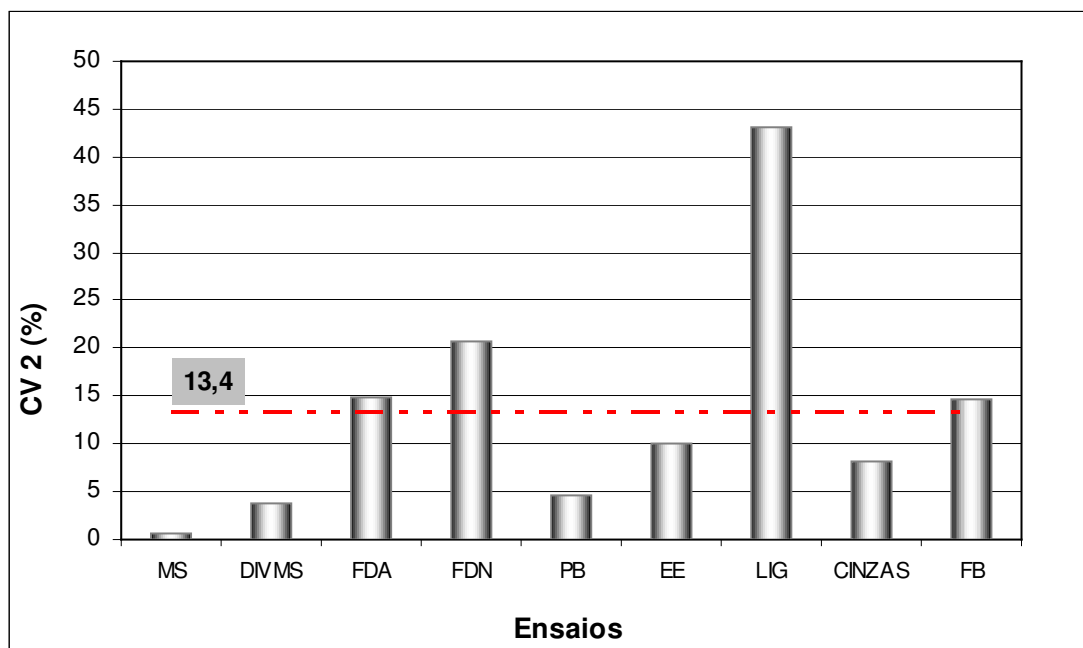


Figura 18. Coeficiente de variação das análises bromatológicas realizadas para nas amostras de concentrado (9/03, 9/09, 9/15 e 9/21).

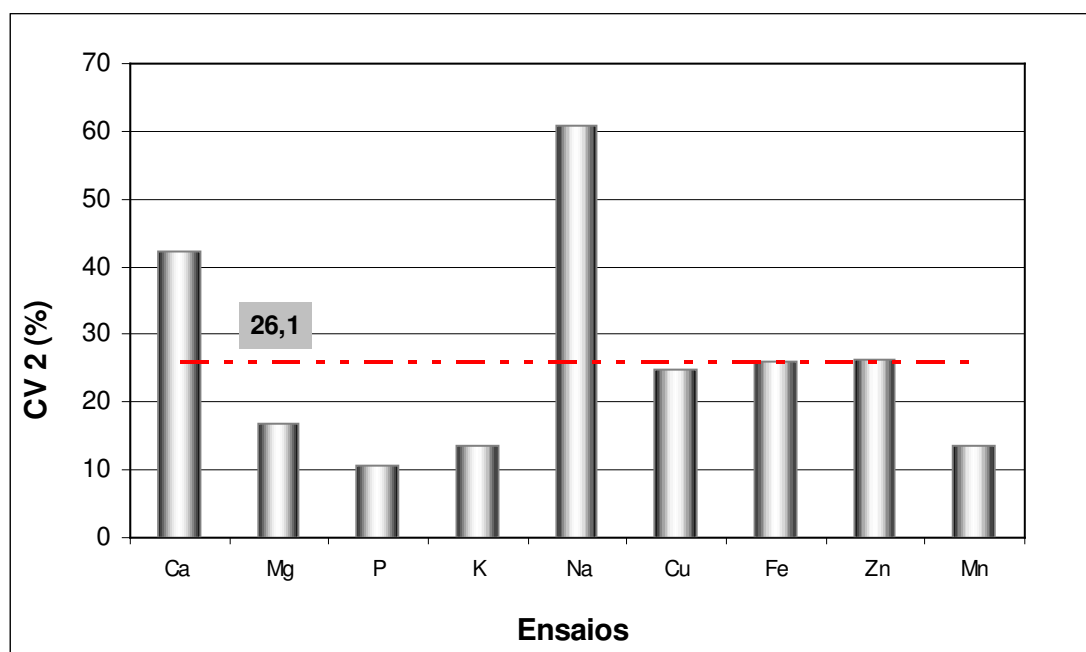


Figura 19. Coeficiente de variação das análises de macro e micronutrientes realizadas nas amostras de concentrado (9/03, 9/09, 9/15 e 9/21).

Para as amostras de mistura mineral, os coeficientes de variação são mostrados na Figura 20. Observa-se que a média dos coeficientes de variação foi 17,9%, sendo a análise de potássio o ensaio com o maior cv (cv=36,5%).

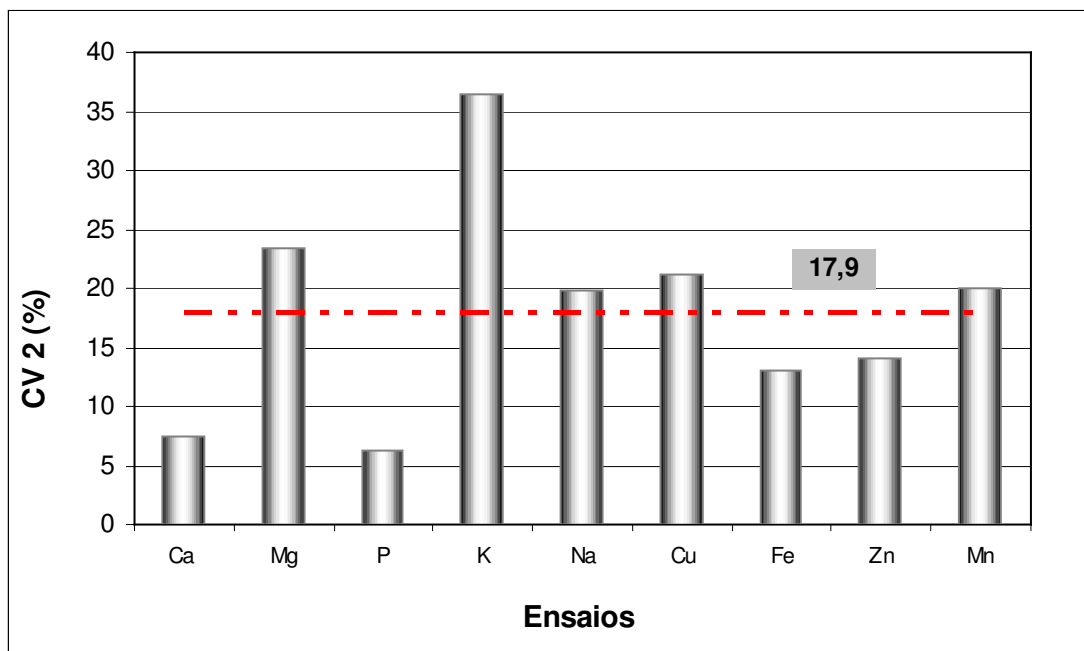


Figura 20. Coeficiente de variação das análises de macro e micronutrientes realizadas nas amostras de mistura mineral (9/05, 9/11, 9/17 e 9/23).

⇒ Soma reescalada de índices z: (RSZ)

A soma reescalada de índices z (RSZ) resume o desempenho do laboratório em um ensaio específico, realizado em várias rodadas durante longos períodos. O RSZ visa detectar tendências consistentes em um mesmo sistema analítico, entretanto o uso desse índice possui algumas restrições, como exemplo se o laboratório apresenta desempenho ruim existe a possibilidade de cancelamento de valores significativos de z de sinais opostos, assim não é recomendado que o uso do RSZ para o ensaios distintos.

O valor de RSZ é calculado por meio da divisão da soma dos índices z pela raiz quadrada do número (N) de índices combinados: $RSZ = \sum z / \sqrt{N}$. Valores elevados do RSZ podem auxiliar na identificação de erros sistemáticos em um sistema analítico de um determinado laboratório. Na Tabela 8 é apresentados os valores individuais dos índices z e o RSZ para as amostras de volumoso e concentrado, o exemplo refere-se as análises de matéria seca realizada pelos laboratórios participantes do EPLNA em 2006.

Como é possível observar na Figura 21, o RSZ do laboratório 34 apresentou valor negativo expressivo, isso ocorreu porque o laboratório obteve para todas as amostras valores de z negativos, indicando erro sistemático na análise de matéria seca, devendo o laboratório verificar as fontes que estão causando esse efeito nos resultados dessa análise.

Tabela 8. Valores dos índices z e RSZ da análise de matéria seca das amostras de volumoso e concentrado.

LAB	Análise de Matéria Seca – Índice z									
	Amostras de Volumoso e Concentrado									
	1	3	7	9	13	15	19	21	N	RSZ
1	1,6	2,5	1,9	1,3	0,9	0,3			6	3,5
2	-0,3	1,2	-0,6	0,7	-1,1	-1,2	-2,5	-3,3	8	-2,5
3	-0,4	-0,5	0,6	0,4	1	-3,1	-0,4	0,6	8	-0,6
4	1	-4,7	0,6	0,9	0,9	0	0,5	0,5	8	-0,1
5			0,3	-2,4	1,6	0,2			4	-0,2
6	1,6	0,8				-1,8			3	0,3
7	0,3	3,3					1,4	3,6	4	4,3
8	-4,5	-2,8			-1,3	-1,5	-0,8	-0,4	6	-4,6
9	1,9	-0,3	4,8	1,8	1,5	0,8	1	2,1	8	4,8
10	0,1	0,2	-0,5	-1,8	2,6	1,6	0,4	-4,9	8	-0,8
11	3,3	0,9	0,3	0,2	5,1	3,7	-0,1	-0,6	8	4,5
12	-0,4	1,2	-0,1	3,1	-1,6	1,7	0,6	1,1	8	2,0
13	-1,1	-1	-1,9	1,3	-3,3	-4,3	-3,1	-2,5	8	-5,6
14	0,2	-3,3	-1,5	0	-1,2	-0,8	-1,9	-0,9	8	-3,3
15	2	-0,3	5,2	4,6	0,7	2,4	0,1	-0,1	8	5,2
16	-0,1	1,3	-0,4	-0,3	-0,8	-0,9	-1,6	-2,1	8	-1,7
18	-1	1,8	0,1	-0,5	0,9	0,3	1,3	3,4	8	2,2
19	-1,8	-0,1	-2,7	-3,1	-0,9	-1	-0,8	4,1	8	-2,2
20	2,2	1,4	5,7	3,7	3,7	1,6	4,5	1,7	8	8,7
21	-2,3	1	-0,8	-0,3	5,3	4	1,4	0,2	8	3,0
22	0,8	0,7	1,8	1,4	2,4	1,4	0,5	-1	8	2,8
23	-1,8	-1,8	1,8	0,9	-1,2	1	1,4	2,6	8	1,0
24	-1,4	-0,2	0,3	-0,7	0,2	0	-1,1	0	8	-1,0
25	0,6	-1,7	-0,8	-0,3	-2,6	-2,5	-4,5	-3,1	8	-5,3
26	-0,7	-0,9	-0,4	-0,3	-0,5	-0,8	-1	-0,6	8	-1,8
28	0,7	-1	3,4	2,7	1	0,2	1	0	8	2,8
29	0,1	0,7	-3,3	-1,5	-2,4	-0,1	-3,4	-3,6	8	-4,8
30	3,8	0,6			-0,1	1,2	-1	-1	6	1,4
32	-0,1	-1,5	0,2	-0,3	-0,5	-0,5	-0,4	-0,6	8	-1,3
33	-0,7	-1,4							2	-1,5
34	-6,7	-5,4	-6,9	-5,3	-3,6	-4,7			6	-13,3
35	0,1	0	0,7	-0,3	0,1	-0,2	-0,5	0,1	8	0,0
36	0,7	0,7	-0,7	-1,5	0,9	-0,7	1	2,5	8	1,0
38			-1	-1,2	-0,4	-0,6	-0,7	0,8	6	-1,3

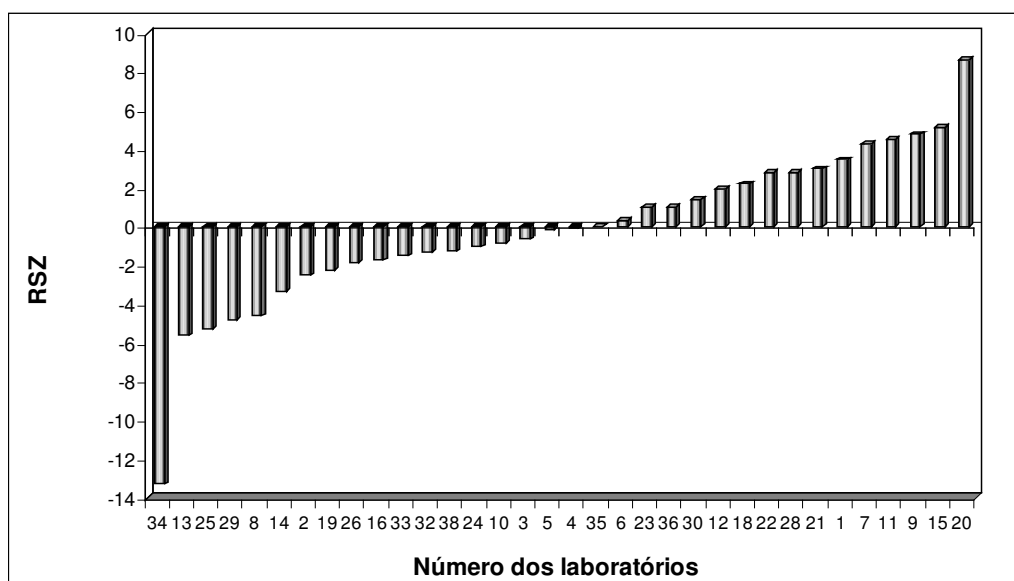


Figura 21. Gráfico da soma escalonada dos índices z (RSZ) da análises de matéria seca das amostras de volumoso e concentrado.

CONSIDERAÇÕES

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.

Conforme previsto no ano de 2005, em reunião realizada durante o Encontro sobre Metodologias da Embrapa – X MET em São Carlos, o critério estatístico empregado para avaliação do desempenho dos laboratórios participantes no ano 9 do EPLNA em 2006 foi o índice z (z -score). Esse procedimento está alinhado com os modelos citados nas normas internacionais para Ensaio de Proficiência, no entanto a definição do valor designado para a média e para o desvio padrão ainda necessita ser melhor definido.

Em etapas futuras, serão realizados estudos em relação ao procedimento estatístico, sendo avaliados o uso do índice z robusto, o qual emprega a mediana como valor alvo (estimativa do valor verdadeiro) e para o desvio padrão o uso do intervalo interquartílico normalizado (IQN) ou por meio da equação de Horwitz que prediz um desvio padrão para uma dada concentração do analito; o procedimento mais adequado para exclusão de resultados discrepantes (outliers) entre eles: Hampel, Grubs, Dixon e z -score; a técnica da elipse de confiança, para verificar a existência de erros sistemáticos e a soma dos índices z , RSZ para detectar tendências consistentes nos sistemas analíticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[ABNT] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT ISO / IEC 17025. **Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaios e Calibração**. Rio de Janeiro, 2001.

ABNT ISO/IEC GUIA 43-1, 1999, **Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais** - Parte 1: Desenvolvimento e Operação de Programas de Ensaio de Proficiência.

Thompson, M.; Ellison, S.L.R.; Wood, R.; The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. **Pure Appl. Chem.**, v.78, n.1, p.145–196, 2006.

Simonet B.M., Quality control in qualitative analysis, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 6, 2005.

Lawn, R.E.; Thompson, M.; Walker, R.F.; **Proficiency Testing in Analytical Chemistry**. The Royal Society of Chemistry, 1997, p110.

Chui, Q. S. H.; Bispo, J. M. A.; Iamashita, C. O.; Estudo de Homogeneidade de Lote de Material Silício Metálico Candidato a Material de Referência, **Química Nova**, v.27, p.993, 2004.

Horwitz, W. ; Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method Performance Studies. **Pure Appl. Chem.**v. 67, p331-343, 1995.

Analytical Methods Committee, Robust statistics: a method of coping with outliers, Technical Brief No 6, Apr 2001, <http://www.rsc.org/pdf/amc/brief6.pdf>.