



Pecuária Sudeste

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL

EPLNA – ANO 10 – 2007

RELATÓRIO ANUAL

Gilberto Batista de Souza
Coordenador

INTRODUÇÃO

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 participação em EP é um dos requisitos da norma ISO/IEC 17025 (2001) para acreditação ou habilitação de um determinado ensaio junto aos órgãos reguladores nacionais e internacionais na área de metrologia (ABNT ISO / IEC 17025, 2001; LAWN et al, 1997). Esses programas têm por finalidade demonstrar o desempenho e a competência do laboratório na realização dos ensaios para os quais se pretende ser acreditado.

A estrutura organizacional de Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos emprega procedimentos operacionais baseados nas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43 e no Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos). Assim, para qualquer analito ou espécie de amostra, a organização segue a seguinte disposição: um coordenador organiza a preparação, ensaio de homogeneidade e validação do material de ensaio; as amostras são distribuídas de acordo com um cronograma; os laboratórios participantes analisam e enviam os resultados para a coordenação; os resultados do participante são submetidos à avaliação estatística e o desempenho é informado eles; um relatório deve ser elaborado a cada rodada, contendo informações e análises críticas do desempenho do programa (ABNT ISO/IEC 43, 1999; THOMPSON et al, 2006).

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 implementado o “Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal (EPLNA)”. 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; 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.

ESTRUTURA ORGANIZACIONAL E NORMAS DO EPLNA

PARTICIPANTES

No décimo ano foram inscrito 46 laboratório sendo que participaram efetivamente 44 laboratórios, sendo 14 unidades da Embrapa, 10 instituições de ensino superior, 6 instituições de pesquisa estaduais e 14 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-CNEN; 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; Laboratório de Nutrição Animal - Avipal S/A Avicultura e Agropecuária; ; Laboratório de Nutrição Animal - Tectron Importação e Exportação de Produtos Veterinários; Laboratório Ciências Agrárias - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – USP; Laboratório de Nutrição Animal - Embrapa Cerrados; Laboratório de Nutrição Animal - IMCOPA – Importação, Exportação e Indústria de Óleos Ltda.; Laboratório de Nutrição Animal - Incoex Ind. Com. E Exportação Ltda.; Laboratório de Nutrição Animal - Coop. Agrária Mista Entre Rios Ltda. (Coopersul); Laboratório de Nutrição Animal - Universidade Estadual de Santa Cruz.

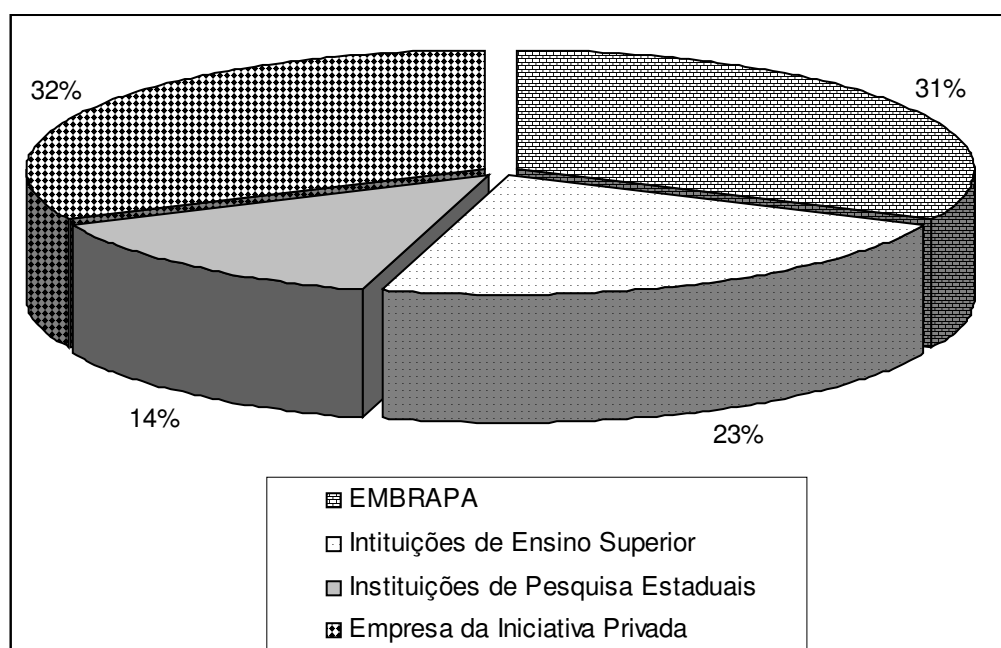


Figura 01. Perfil dos participantes do EPLNA no ano 10 (2007)

MATERIAIS DE ENSAIO (AMOSTRAS)

As amostras utilizadas durante o ano foram preparadas no laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Pecuária Sudeste, estando, porém, a cargo da Coordenação a separação, embalagem e rotulação das amostras e a definição dos lotes. Cada lote foi composto de seis amostras, sendo: uma amostra de volumoso, uma amostra de concentrado, uma amostra de mistura mineral, uma amostra de referência de volumoso (ARV7), uma amostra de referência de concentrado (ARC2) e uma amostra de referência de mistura mineral (ARM4). Foram entregues 24 amostras para cada laboratório em uma única remessa. A definição dos lotes foi realizada por meio de sorteio sendo as amostras escolhidas de forma aleatória.

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 as amostras referência de volumoso e concentrado, ARV6 ARC1, foram preparados 25 kg de matéria seca e para a amostra referência de mistura mineral, ARM3, foi preparados 4 kg de amostra.

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 de volumoso, sorgo planta inteira (10/07 e 10/19), foi repetida na segunda e na quarta rodada, a amostra de concentrado, ração para bezerros (10/09 e 10/21), foi repetida na segunda e na quarta rodada e a amostra de mistura mineral, sal mineral para gado de corte (10/05 e 10/23), foi repetida na primeira e na quarta rodada.

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 10 de 2007.

NR.SEQUENCIA	NR. AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO
1º LOTE	10/01	Volumoso: <i>Medicago sativa</i> cv. Crioula (Alfafa)
	10/02	ARV 7: <i>Panicum maximum</i> cv. Tanzânia
	10/03	Concentrado: Ração para gado de leite
	10/04	ARC 2: Farelo de Soja
	10/05	Mistura Mineral: Sal para gado de corte
	10/06	ARM 4: Sal para vacas em lactação
2º LOTE	10/07	Volumoso: Sorgo (planta inteira)
	10/08	ARV 7: <i>Panicum maximum</i> cv. Tanzânia
	10/09	Concentrado: Ração para bezerros
	10/10	ARC 2: Farelo de Soja
	10/11	Mistura Mineral: Sal para vacas seca
	10/12	ARM 4: Sal para vacas em lactação
3º LOTE	10/13	Volumoso: <i>Panicum maximum</i> cv. Mombaça
	10/14	ARV 7: <i>Panicum maximum</i> cv. Tanzânia
	10/15	Concentrado: Farelo de trigo
	10/16	ARC 2: Farelo de Soja
	10/17	Mistura Mineral: Sal para carneiros
	10/18	ARM 4: Sal para vacas em lactação
4º LOTE	10/19	Volumoso: Sorgo (planta inteira)
	10/20	ARV 7: <i>Panicum maximum</i> cv. Tanzânia
	10/21	Concentrado: Ração para bezerros
	10/22	ARC 2: Farelo de Soja
	10/23	Mistura Mineral: Sal para gado de corte
	10/24	ARM 4: Sal 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. 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 ($s_{am} = \sqrt{\frac{\left(\frac{\sum Q_{AM}}{N-1} - \frac{\sum Q_{AN}}{N}\right)}{2}}$) e o desvio padrão analítico ($s_{an} = \sqrt{\frac{\sum SQ_{AN}}{N}}$).

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.

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								
10/01	PB (%)	19,47	0,50	1,849	2,525	0,153	1,23	0,31
10/07 e 10/19	PB (%)	12,15	0,33	0,874	0,821	0,087	1,18	0,26
9/13	PB (%)	13,07	0,36	0,534	0,402	0,100	1,50	0,28
ARV7 (10/02, 10/08, 10/14 e 10/20)	PB (%)	9,49	0,27	0,289	0,286	0,042	1,12	0,15
Amostras de concentrado								
10/03	PB (%)	21,99	0,47	4,634	5,467	0,126	1,06	0,27
10/09 e 10/21	PB (%)	14,58	0,38	0,974	0,755	0,128	1,43	0,34
10/13	PB (%)	14,93	0,39	0,542	0,229	0,137	2,63	0,35
ARC2 (10/04, 10/10, 10/16 e 10/22)	PB (%)	46,51	0,68	7,808	7,828	0,206	1,11	0,30
Amostras de mistura mineral								
10/05 e 10/23	Ca (g/kg)	171,31	3,16	277,410	315,684	0,610	1,02	0,19
10/11	Ca (g/kg)	180,30	3,30	185,371	229,338	1,081	1,11	0,33
10/17	Ca (g/kg)	135,78	2,59	56,269	51,419	0,745	1,22	0,29
ARM4 (10/06, 10/12, 10/18 e 9/24)	Ca (g/kg)	153,64	2,88	133,586	160,069	0,762	1,08	0,26

* a) para concentrações entre ≥ 120 ppb e $\leq 13,8\%$, $\sigma = 0,02c^{0,8495}/mr$, b) para concentrações $> 13,8\%$, $\sigma = 0,01c^{0,5}/mr$. = 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. 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 105º C. Na análise de Fibra em Detergente Neutro das amostras de concentrado (amostras 10/03, 1/09, 10/15 e 10/21) e as amostras referência de concentrado ARC2 (10/04, 10/10, 10/16 e 10/22), apenas os laboratórios que utilizarem uréia e alfa-amilase na extração devem enviar resultados. Não há obrigatoriedade de realizar todos os ensaios, contudo, o laboratório obriga-se a apresentar os resultados expressos exclusivamente nas unidades citadas. Todos os resultados devem, estar corrigidos na matéria seca a 105ºC.

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.

Análise	Unidade	Análise	Unidade
Matéria seca	%	Fibra Bruta	%
Fibra em detergente ácido	%	Extrato etéreo	%
Proteína bruta	%	Cinzas	%
Lignina via ácido sulfúrico	%	Nitrogênio Não Protéico (NNP)	%
Digestibilidade “in vitro” da matéria seca	%	Nitrogênio Insolúvel em Fibra Deterg. Neutro (NIDIN)	%
Fibra em detergente neutro	%	Nitrogênio Insolúvel em Fibra Deterg. Ácido (NIDA)	%
Cálcio	g/kg	Nitrogênio Insolúvel em Tampão Borato-Fosfato	%
Fósforo	g/kg	Magnésio	g/kg
Sódio	g/kg	Potássio	g/kg
Cobre	mg/kg	Ferro	mg/kg
Zinco	mg/kg	Manganês	mg/kg

Tabela 4. Ensaios, abreviações e unidades de concentração previstos no EPLNA para as amostras de mistura mineral.

Análise	Unidade	Análise	Unidade
Cálcio	g/kg	Magnésio	g/kg
Fósforo	g/kg	Potássio	g/kg
Sódio	g/kg	Cobre	mg/kg
Ferro	mg/kg	Zinco	mg/kg
Manganês	mg/kg		

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
10/01 a 10/06	Abril e Maio	18/05/2007
10/07 a 10/12	Junho e Julho	20/07/2007
10/13 a 10/18	Julho e Agosto	30/08/2007
10/19 a 10/24	Setembro e Outubro	15/10/2007

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).

A imagem mostra uma interface web de login. No topo, há um cabeçalho azul com o texto "Laboratório". Abaixo, o logo da "Embrapa" em verde e azul, seguido por "Pecuária Sudeste" em azul. Há dois campos de entrada: "Laboratório" e "Lote", ambos com setas de seleção. Na base, há dois botões: "Acessar" com um ícone de checkmark verde e "Cancelar" com um ícone de X vermelho.

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

SEPROLAB - Sistema Ensaio Proficiência para Laboratórios

Ano 2006 Laboratório N° 1 Lote 1

Resultados de Análises - Volumosos e Concentrados

Amostra	MS	DIVMS	FDA	FDN	PD	EE	LIG	CINZAS	FD	NNP	NIDN	NIDA	NITDF
	%												
1	1111												
2			2222										
3						8888							
4							9999						

Amostra	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g/kg					mg/kg			
1					3333				
2	10101								
3	2020202								
4						50125			

Resultados de Análises - Mistura mineral

Amostra	Ca	Mg	P	K	Na	Cu	Fe	Zn	Mn
	g/kg					mg/kg			
5		5555							
6	77777								

Salvar Enviar Legenda Informações Fechar

Versão 4.0

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 " " 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** e realizada média ponderada (**MP**). O índice de desempenho do laboratório (**ID**) foi calculado da seguinte maneira.

$$MP = \frac{[(A1 \times 1) + (A2 \times 2)]}{3} \qquad ID(\%) = 100 - \left[\frac{N^* \times 100}{NE} \right] - MP$$

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 (10/07 e 10/19; 10/09 e 10/21; 10/05 e 10/23) 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 2007. 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 Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 10 do EPLNA.

	Volumoso				Concentrado				Mistura Mineral				
LAB	A1	A7	A13	A19	A3	A9	A15	A21	A5	A11	A17	A23	Média
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (ID, %)												
1	56		70	56	55		70	70					62,8
2	76	88	41	65	88	76	30	65					66,1
3	100	100	79	81	100	94	79	87	100	100	100	100	93,3
4	62	100	77	77	84	100	92	85	76	77	77	88	82,9
5	100		75	100	100		66	100					90,2
6	35	48	74	74	60	61	48	60					57,5
7	73	86	86	73	53	86	86	74	76	65	76	88	76,8
8	90	61	76	64	83	80	59	80	100				77,0
9	80	49	49		59	32	75				100		63,4
10	100	88	100	58	87	100	100	90	100	87	48	75	86,1
11	100	91	91	100	100	100	83	80		100	100	100	95,0
12		100	100	85		85	85	100		100	100	100	95,0
13		100	100	100		85	100	71					92,7
14	43	42	53	23	50	58	76	37	76	76	14	74	51,8
15	100	100	80	80	71	90	71	90	75	100	100	74	85,9
16	100	100	71	82	100	87	88	100			65	22	81,5
18	93	52	80	94	80	80	86	81					80,8
19	100		100		100		85						96,3
20	83	92	68	74	84	75	74	80	65	74	100	100	80,8
21	80	73	80	86	86	80	73	73	40	85	56	71	73,6
22	84	83	78	78	89	100	84	83	100	65	76	100	85,0
23	53	29	36	64	54	51	47	78	100	76	88	65	61,8
24	75	100	77	71	68	81	100	74	100	75	100	64	82,1
25	74	74	61	49	70	70	85	56					67,4
26	65	83			83	83							78,5
27	66	100	100	66	32	100	100	100					83,0
28	60	75	71	49	100	70	49	85					69,9
29	85	87	69	85	74	86	54	68	88	76	100	88	80,0
30	64		75	80	100		92	80					81,8
32	88	100	85	100	100	100	100	100	100				97,0
33	100	71	62	70	100	71	100	56		74	48	65	74,3
34	85	69	77	88	56	90	88	76					78,6
35	80	55	74	87	81	87	100	100	88	88	100	88	85,7
36	95	84	95	67	84	83	84	78	88	88	88	100	86,2
37													
38					100	80	80	75					83,8
39	74				100				24				66,0
40													

Tabela 6. Continuação.

Tabela 6: Continuação:													
41	79				37				53				56,3
42	59	71	50	78	79	68	64	19	77	88	88	76	68,1
43					100	79	100	100					94,8
44					100	100	100	60					90,0
45													
46					100	79	19	80					69,6
MÉDIA (M)	78,8	79,1	75,3	75,1	80,7	81,4	78,2	77,5	80,3	83,0	81,2	80,9	
M/Tipo de amostra	77,1				79,4				81,4				
M geral	78,8												

Considerando todas as amostras de volumoso, concentrado e de mistura mineral, a exceção das amostras referência (ARV7, ARC2 e ARM4), a média dos índices de desempenho (ID) obtidos pelos laboratórios participantes do EPLNA em 2007, foi 78,8%. 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. 32 foi o que atingiu o melhor índice (97,0%), e o laboratório nº. 14 com o menor desempenho, ficando com ID de 51,8%.

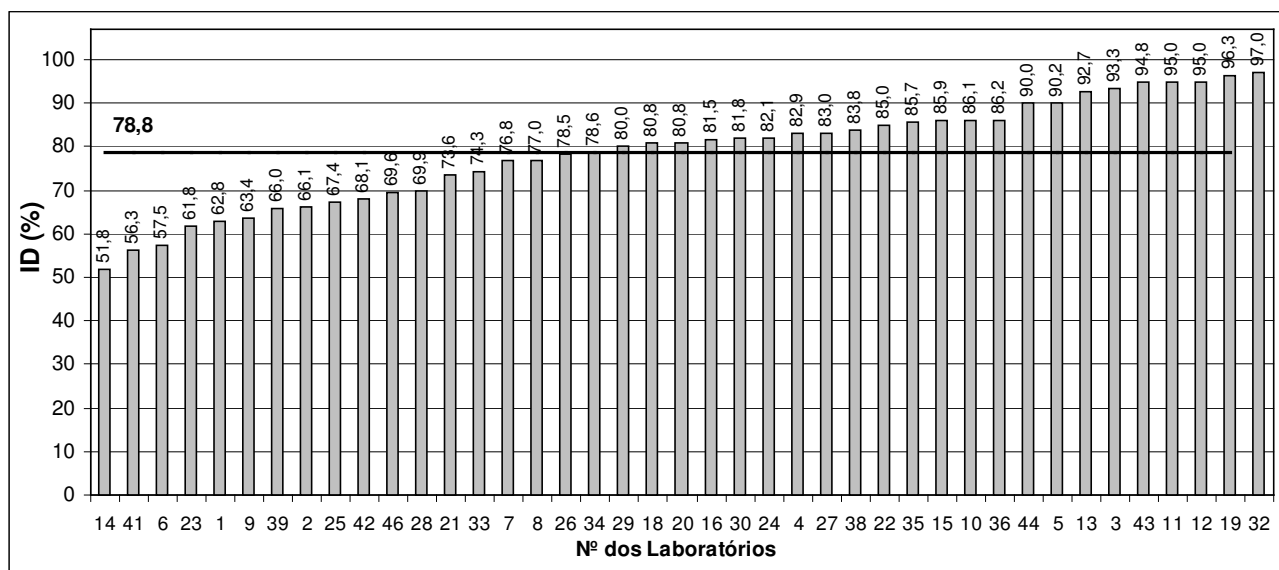


Figura 5. Índice de acertos médios (ID) dos laboratórios para os ensaios das amostras de volumosos, concentrados e mistura mineral.

⇒ 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 – 10/07 e 10/19.**

A amostra do volumoso, sorgo (planta inteira), foi repetida nos lotes 2 e 3. Na Figura 6 e 7 é demonstrado exemplo para as análises de em detergente ácido e cálcio respectivamente. Para cada laboratório foi considerada a média e o desvio padrão das amostras repetidas e para determinar o intervalo de confiança, foi aplicado o “teste t” de Student no nível de 95% de confiança sendo a média 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 resultados com os resultados dos outros participantes.

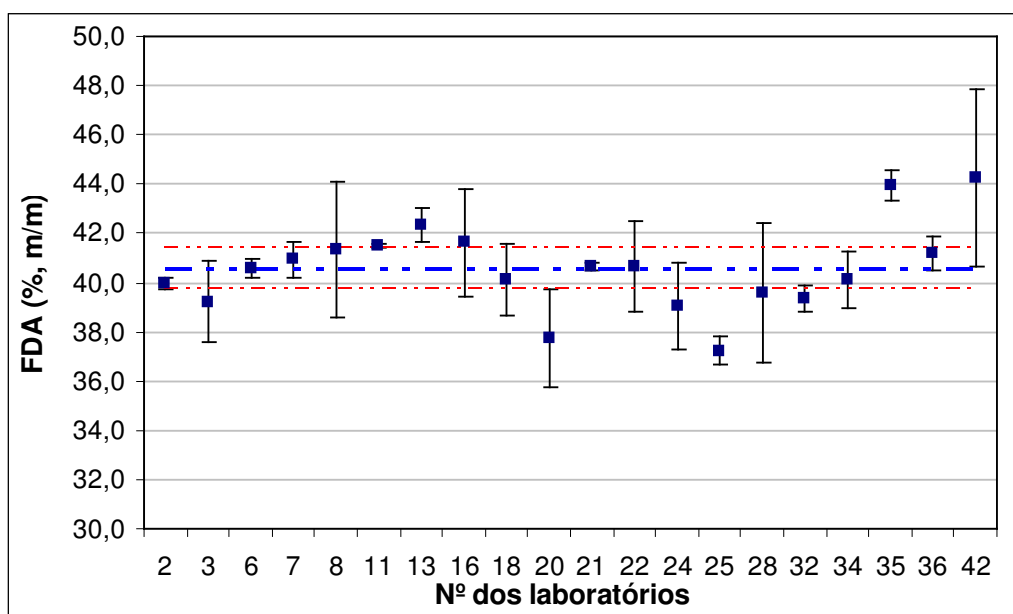


Figura 6. Resultados da análise de fibra em detergente ácido (FDA) da amostra repetida (10/07 e 10/19).

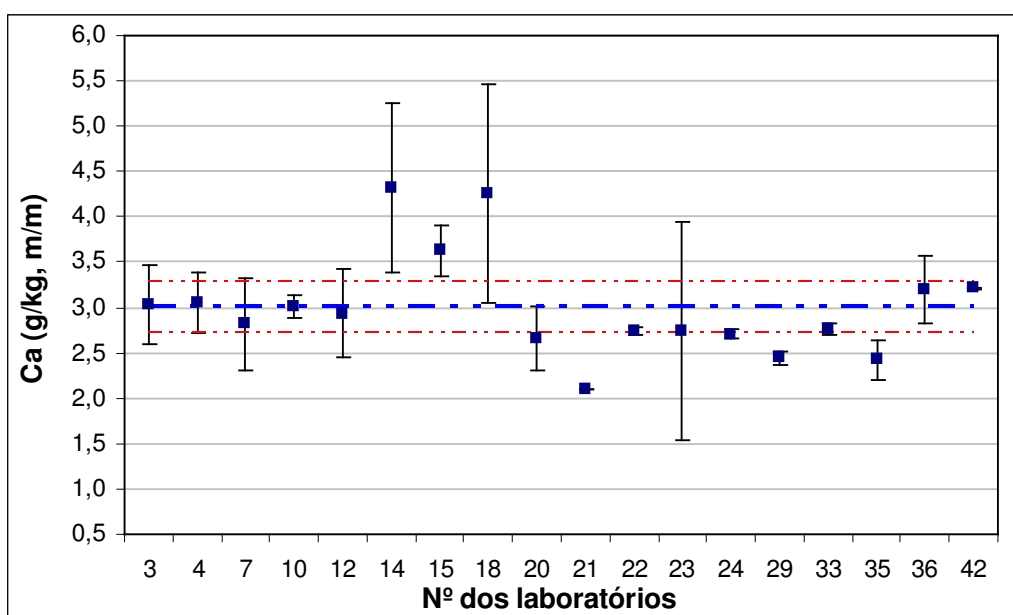


Figura 7. Resultados da análise de cálcio (Ca) da amostra repetida (10/07 e 10/19).

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 e exatidão da análise em estudo. Nas Figuras 8 e 9 é apresentado os diagramas das análises de FDA e Ca respectivamente, cada laboratório está representados por um ponto, na abscissa (X) encontra-se a mediana obtida para a amostra 10/07 e na ordenada (Y) encontra-se a mediana para a amostra 10/17. Para a análise de FDA os laboratórios produziram resultados pouco dispersos indicando boa precisão analítica. Entretanto, para a análise de Ca alguns laboratórios, como exemplo laboratórios 14, 18 e 23, apresentaram baixa precisão analítica estando distantes do eixo central do gráfico.

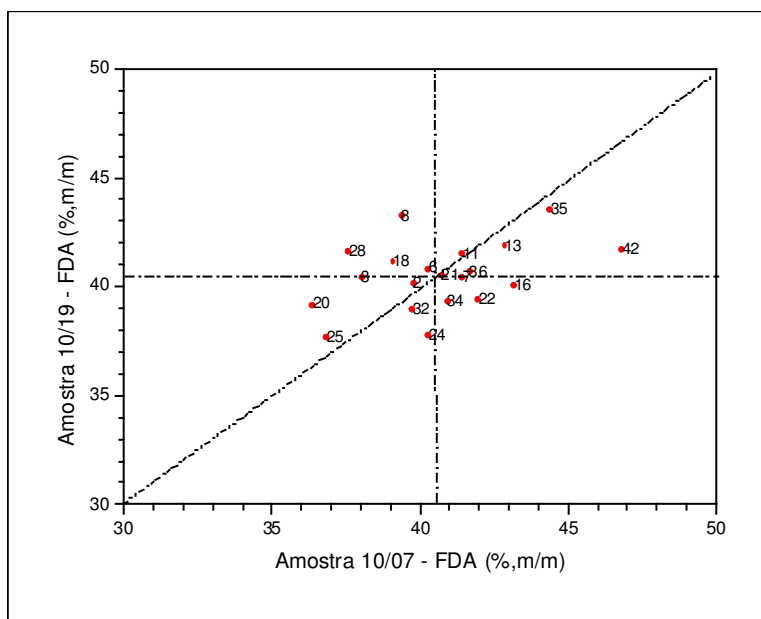


Figura 8. Diagrama de dispersão para a análises de FDA da amostra repetida (10/07 e 10/19).

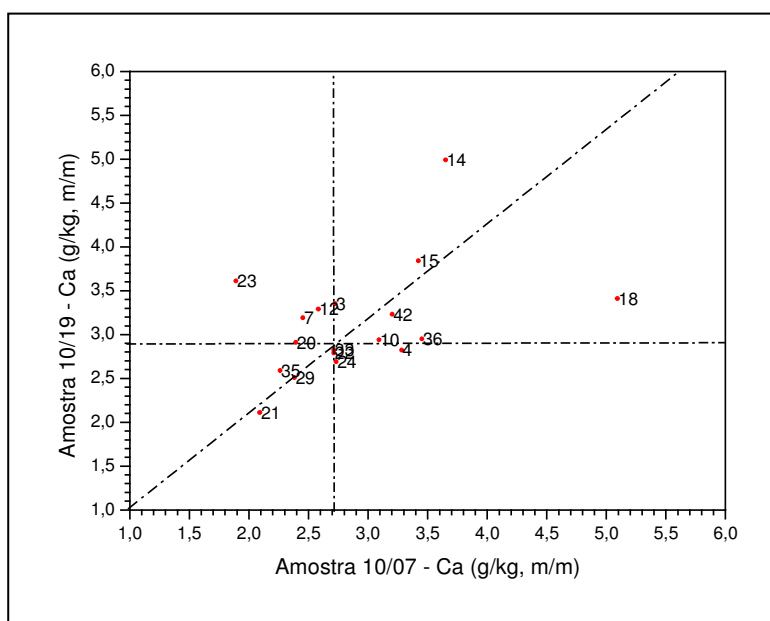


Figura 9. Diagrama de dispersão para a análise de Ca da amostra repetida (10/07 e 10/19).

⇒ **Amostra de concentrado – 10/09 e 10/21.**

A amostra de concentrado, ração para vacas seca, foi repetida nos lotes 2 e 4. Nas Figuras 10 e 11 é apresentado os resultados dos laboratórios para as análises de proteína bruta (PB) e fibra em detergente neutro (FDN) respectivamente. No exemplo, foi empregado o mesmo critério da amostra de volumoso. Para a análise de PB observa-se que os laboratórios 6 e 43 apresentaram baixa precisão e inexatidão dos resultados. Para a análise de FDN, os laboratórios 6 e 7 apresentaram maior variabilidade nos resultados (Figura 11).

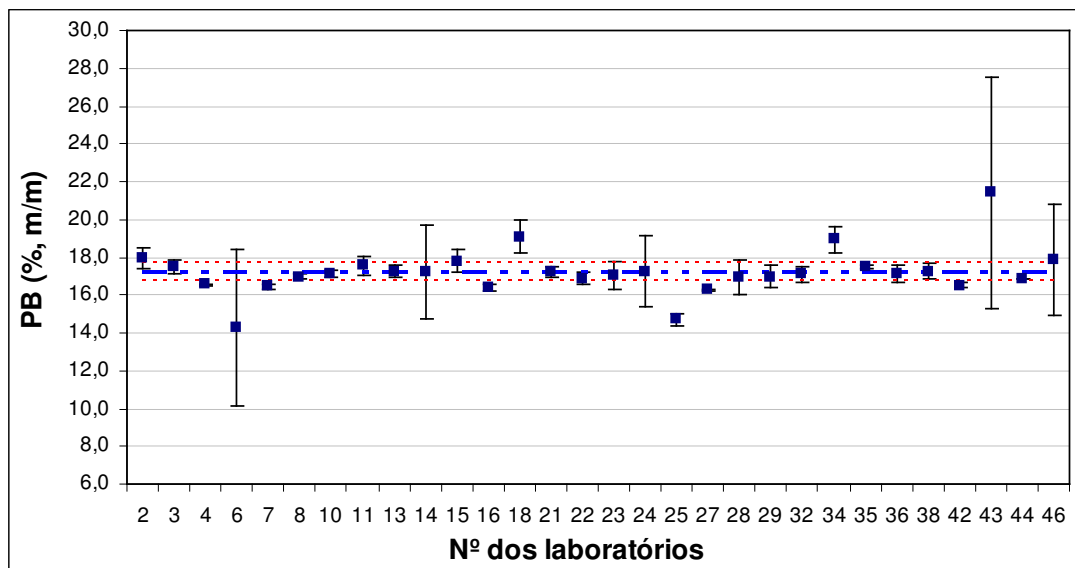


Figura 10. Resultados da análise de proteína bruta (PB) da amostra repetida (10/09 e 10/21).

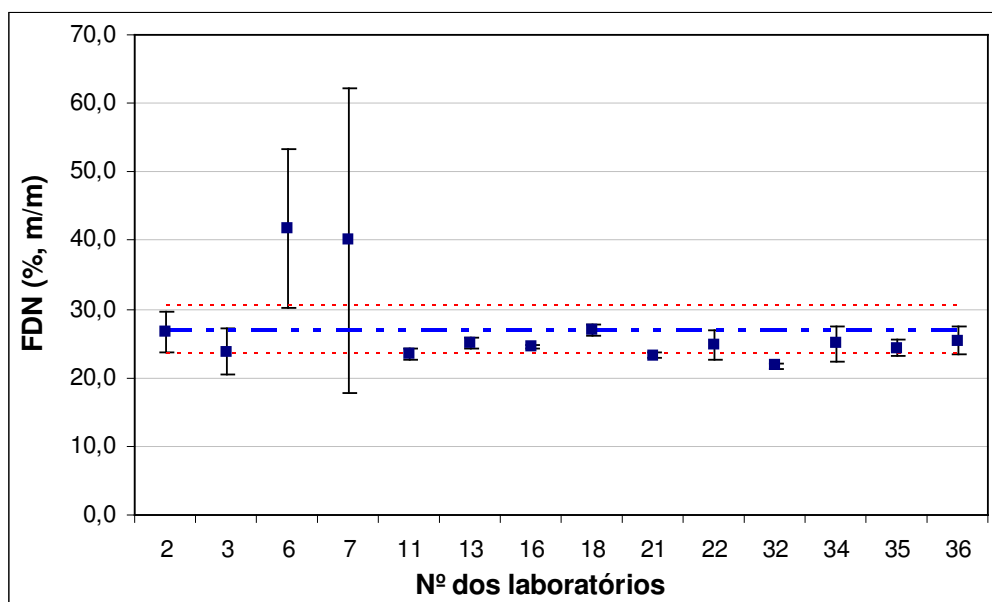


Figura 11. Resultados da análise de fibra em detergente neutro (FDN) da amostra repetida (10/09 e 10/21).

Nas Figuras 12 e 13, são apresentados os diagramas de dispersão das análises de PB e FDN da amostra repetida de concentrado. O critério para a construção do diagrama

foi o mesmo empregado na amostra de volumoso. Para a análise de PB observa-se que os resultados apresentados pelos laboratórios 6, e 43 não são compatíveis com os demais, necessitando de revisão nos procedimentos analíticos empregado para análises de PB. Na análise de FDN (Figura 13), observa-se baixa variabilidade entre os laboratórios, embora os laboratórios 6 e 7 apresentassem resultados não concordantes com os demais.

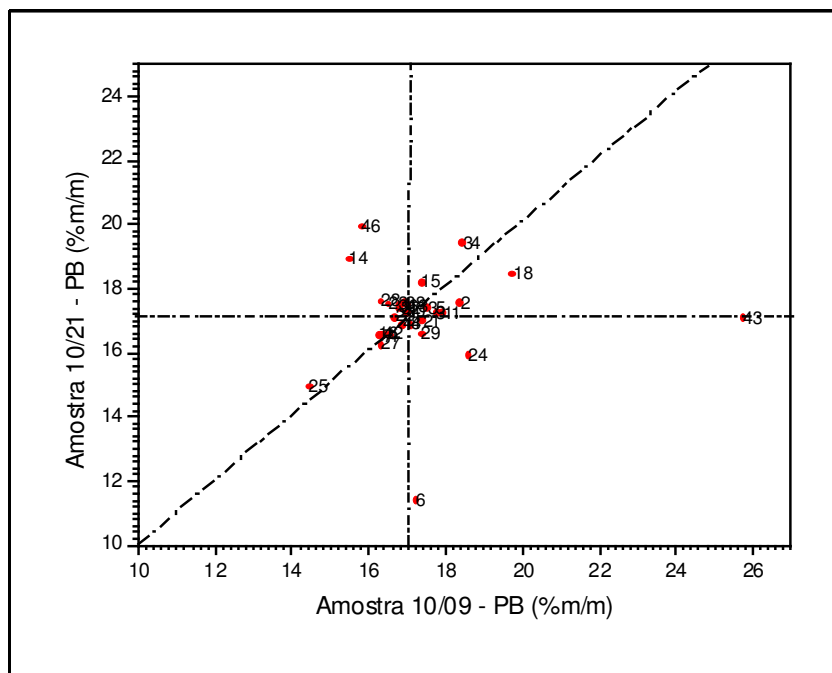


Figura 12. Diagrama de dispersão para a análise de PB da amostra repetida de concentrado (10/09 e 10/21).

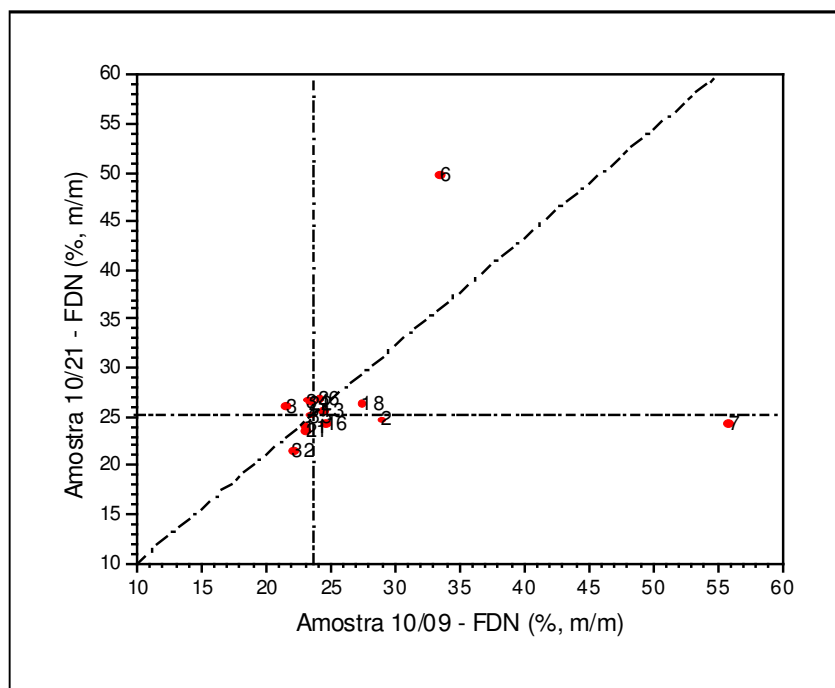


Figura 13. Diagrama de dispersão para a análise de FDN da amostra repetida de concentrado (10/09 e 10/21).

⇒ **Amostra de mistura mineral – 10/05 e 10/23.**

Para a amostra repetida de mistura mineral (sal para gado de corte), foi utilizado como exemplo os resultados da análise de sódio (Na) e análise de ferro (Fe). Para a análise de Na observa-se baixa variabilidade para a maioria dos laboratório, a exceção dos laboratórios 23, 24 e 35, que apresentaram baixa precisão analítica. Na análise de Fe, a variabilidade é mais elevada para a maioria dos laboratórios, conforme observa-se na Figura 14.

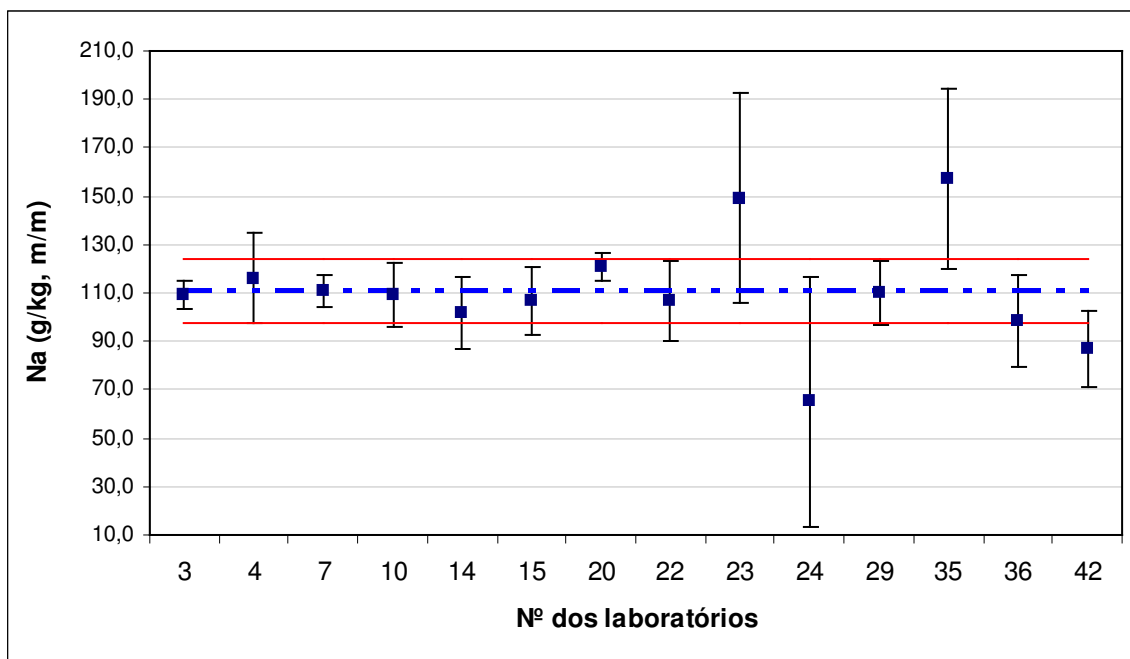


Figura 14. Resultados da análise de cobre (Na) da amostra repetida (10/05 e 10/23).

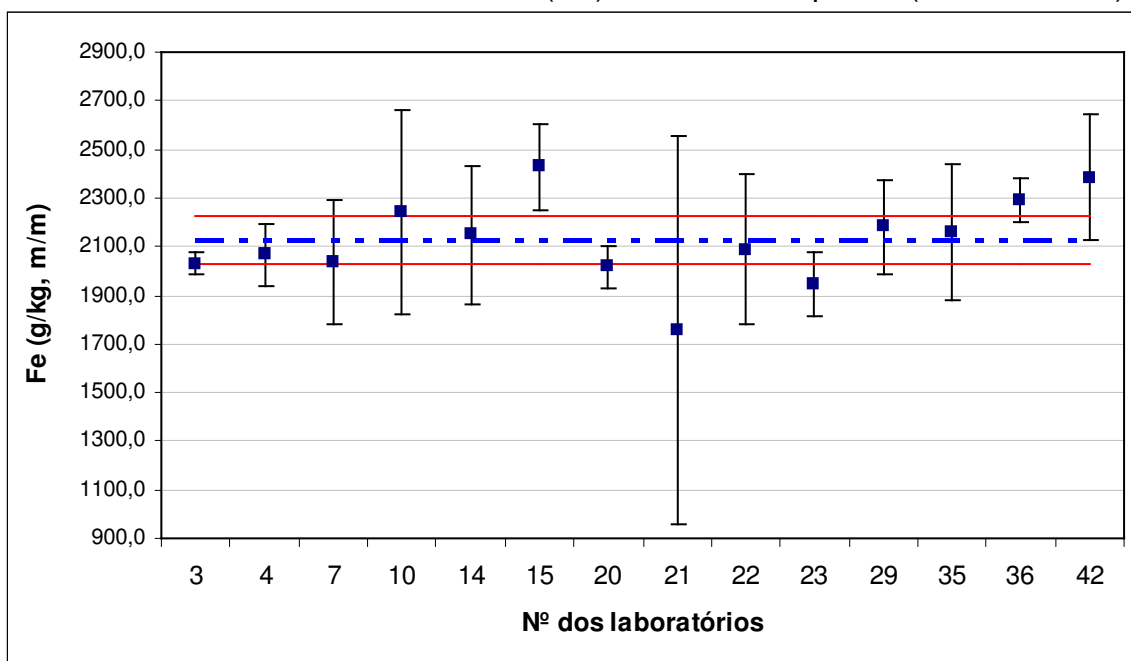


Figura 15. Resultados da análise de ferro (Fe) da amostra repetida (10/05 e 10/23).

⇒ 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 e concentrados respectivamente durante o ano de 2006. Observa-se que a média geral dos coeficientes de variação entre as análises das amostras de volumoso foi: $cv1 = 33,4\%$ e $cv2 = 15,6\%$. Para as análises das amostras de concentrados a média geral dos coeficientes de variação foi: $cv1 = 37,2\%$ e $cv2 = 15,1\%$.

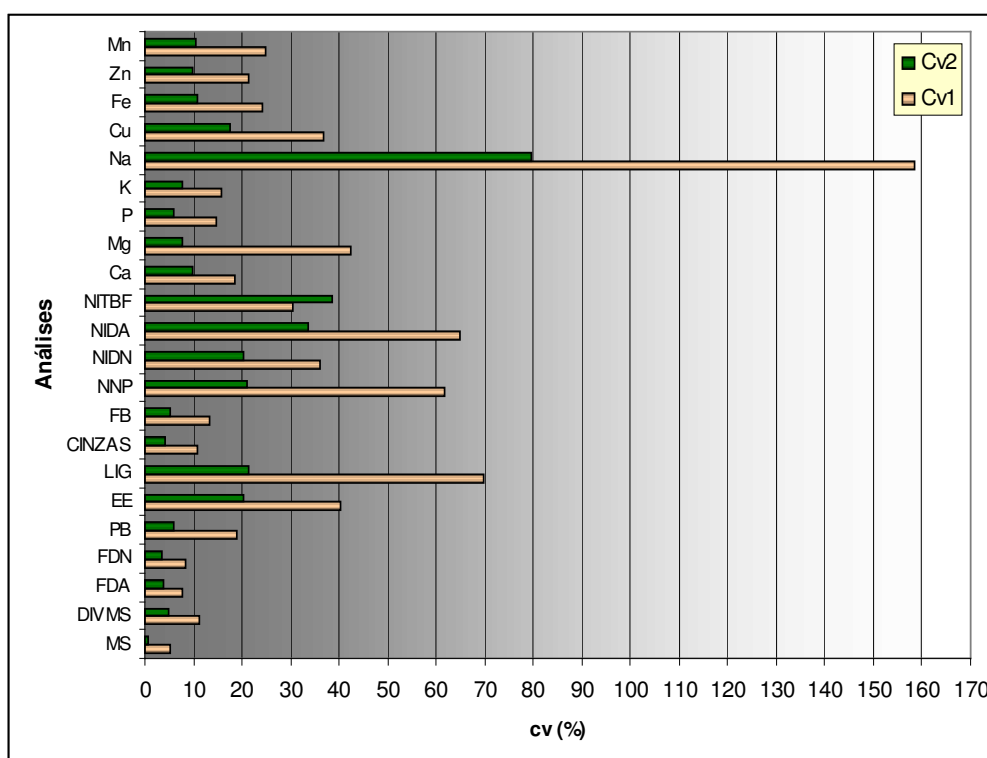


Figura 16. Valores médios dos coeficientes de variação das análises realizadas para as amostras de volumoso (10/01, 10/07, 10/13 e 10/19).

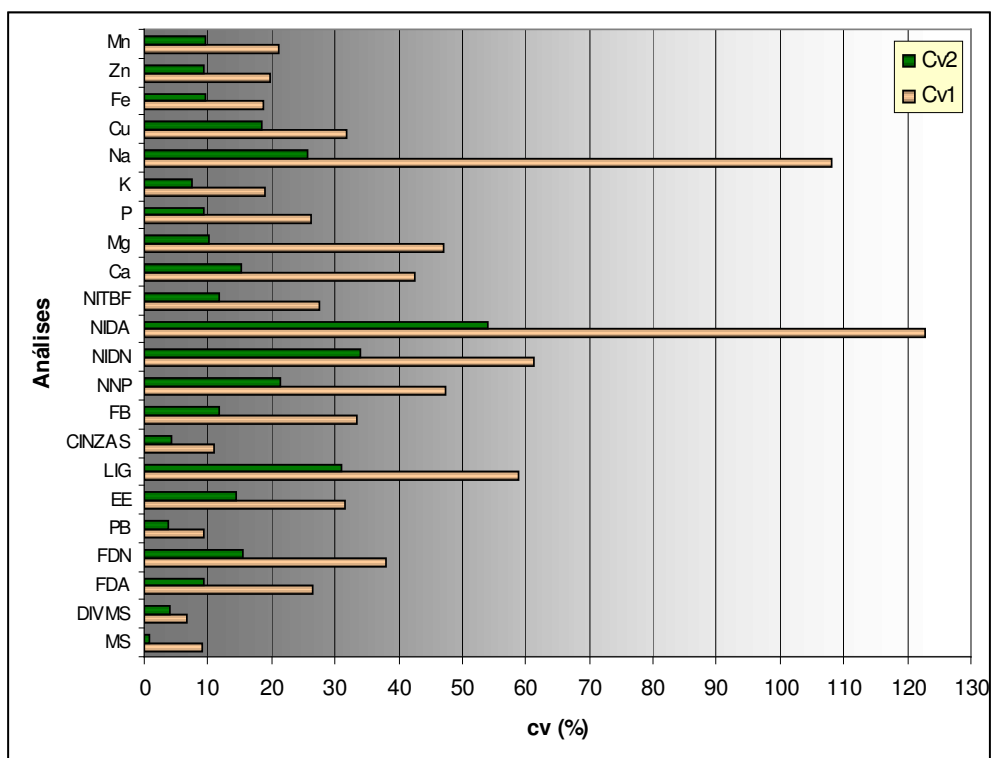


Figura 17. Valores médios dos coeficientes de variação das análises realizadas para as amostras de concentrado (10/03, 10/09, 10/15 e 10/21).

Na Figura 18 é informado as médias dos coeficientes de variação para as análises realizadas nas amostras de mistura mineral durante o ano de 2006. Observa-se que a média geral dos coeficientes de variação entre as análises das amostras de mistura mineral foi: $cv1 = 37,5\%$ e $cv2 = 13,6\%$.

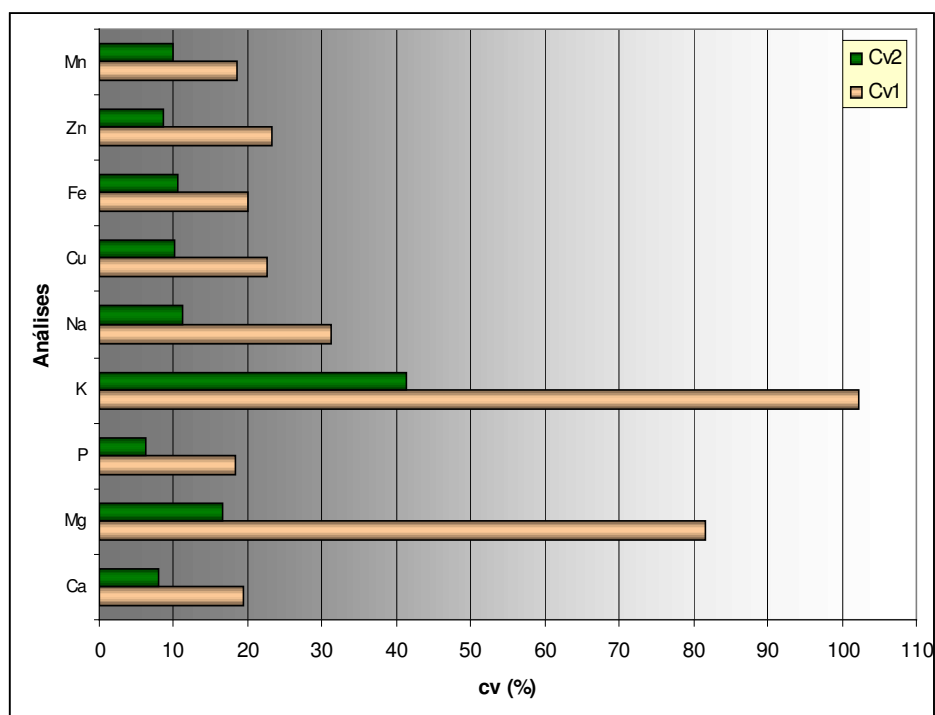


Figura 18. Valores médios dos coeficientes de variação das análises realizadas para as amostras de concentrado (10/05, 10/11, 10/17 e 10/23).

Amostras Referência

Na Tabela 7 são apresentados os valores dos Índices de Desempenho, considerando-se a média das quatro rodadas, obtidos pelos laboratórios que realizaram ensaios das amostras referência de volumoso (**ARV 7**) – *Panicum maximum* cv. Tanzânia), concentrado (**ARC 2** – Farelo de Soja) e mistura mineral (**ARM 4** – mistura mineral para vacas em lactação). Essas amostras foram repetidas nas quatro rodadas e analisadas durante o décimo ano do EPLNA.

Os valores médios dos ID's para as amostras referência **ARV 7**, **ARC 2** e **ARM 4**, foram respectivamente 78,6%; 78,6% e 78,1%, sendo que o valor médio geral dos laboratórios foi ID = 78,5. Apesar das médias serem semelhantes, observa-se maior dispersão no desempenho dos laboratórios para a **ARM 4**, quando comparados com as amostras **ARV 7** e **ARC 2**, conforme Figura 19.

Tabela 7. Valores do Índice de Desempenho (ID) dos laboratórios considerando as amostras referência do ano 10 do EPLNA .

Laboratório	ARV 7	ARC 2	ARM 4	Laboratório	ARV 7	ARC 2	ARM 4
1	50,3	50,7		24	84,0	92,3	
2	61,8	73,3	85,3	25	64,5	66,5	
3	88,5	90,3	76,5	26	83,0	65,0	
4	92,0	83,0		27	74,5	66,3	
5	73,7	77,3		28	77,3	68,8	88,0
6	74,0	50,8	70,8	29	79,3	75,0	
7	78,3	89,5	100,0	30	84,7	87,7	100,0
8	65,5	65,0		32	100,0	100,0	63,0
9	44,0	52,0	74,5	33	69,0	79,3	
10	89,5	82,5	87,5	34	88,0	85,3	97,0
11	93,0	82,3	100,0	35	69,5	82,5	73,8
12	90,0	95,0		36	89,5	88,0	
13	95,0	95,0	40,5	37			
14	56,8	62,3	77,3	38		95,0	50,0
15	90,0	87,8	63,0	39	87,0	74,0	
16	94,3	81,5		40			64,0
18	83,3	86,5		41	90,0	79,0	76,8
19	92,5	85,0	94,0	42	68,3	66,5	
20	83,3	70,5	62,5	43		95,0	
21	74,5	76,3	94,0	44		100,0	
22	82,3	86,8	76,3	45			
23	45,8	59,3	81,3	46		74,5	

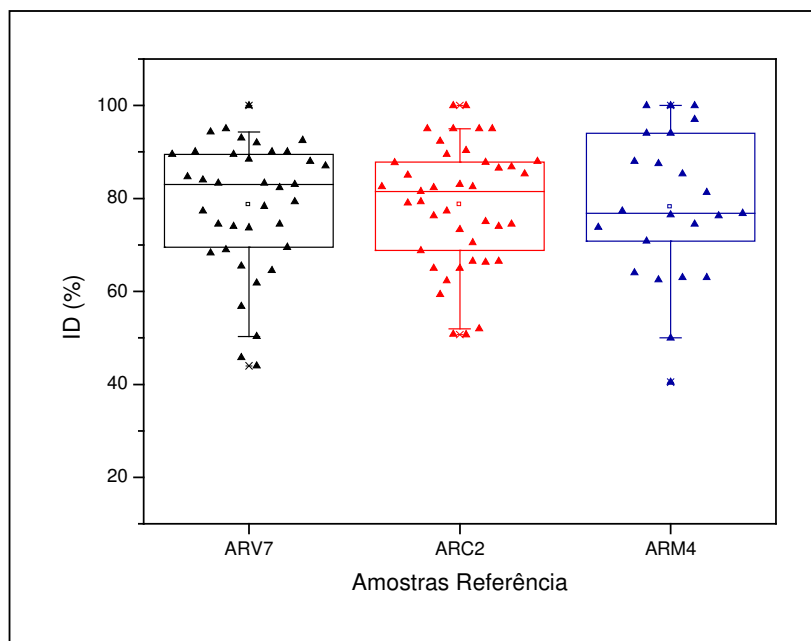


Figura 19. Gráfico de Box-Plot com os índices de desempenho obtidos para as amostras referência de volumoso (**ARV 7**), concentrado (**ARC 2**) e mistura mineral (**ARM 4**).

Os resultados obtidos nas amostras referência, também permitem aos laboratórios visualizarem de forma pontual o desempenho obtido por meio do Índice z. Assim, os participantes poderão comparar os valores do Índice z das quatro rodadas, para cada amostra e análise. O Índice z tem a vantagem de permitir a comparação direta dos resultados de diferentes amostras e de diferentes unidades, porque o valor desse índice não é expresso na unidade original da medida, ou seja, é normalizado e descrito como sendo a distância entre x_i e $\bar{X}$ em unidades de desvio padrão. Na Figura 20, é apresentado um exemplo para a análise de PB da amostra **ARV 7**.

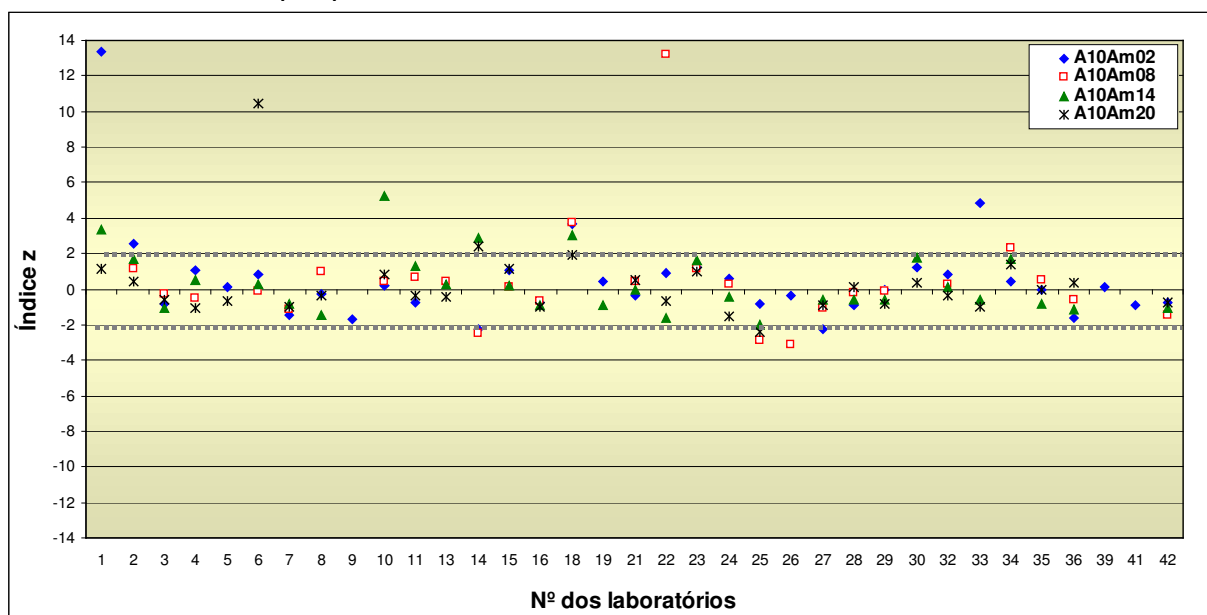


Figura 20. Gráfico com os valores do Índice z obtidos para as análises de PB da amostras referência de volumoso (10/02, 10/08, 10/14 e 10/20).

⇒ **Comparação de procedimentos para determinar o valor designado ($\bar{X}$) e o valor alvo para o desvio padrão (s).**

Para o estudo dos valores designados ($\bar{X}$) foram considerados os valores de consenso dos laboratórios participantes, sendo utilizada a média aritmética (estatística clássica) ou a mediana dos resultados (estatística robusta). Quando foi empregada a estatística clássica, os valores de $\bar{X}$ e s foram obtidos após a exclusão de “outliers” pelo teste de Hampel ou conforme os critérios empregados atualmente ($M2 \pm 1 s$). O desvio padrão robusto (σ_p) foi calculado utilizando os seguintes critérios:

- São calculadas as diferenças (d_i) entre o resultado informado pelo laboratório e o valor da mediana do conjunto de resultados ($x_i - \bar{X}$), sendo em seguida os valores de d_i arranjados em ordem de grandeza, sem considerar o sinal. O valor da diferença mediana ($\bar{d}$) multiplicado pelo fator de 1,5 fornece o desvio padrão robusto σ_p (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 2001).
- O σ_p pode ser obtido pela diferença entre o primeiro quartil (Q1) e o terceiro quartil (Q3). Essa diferença fornece o intervalo quartílico normalizado (IQN) que multiplicado por 0,7413 torna-se comparável ao desvio padrão para os testes de proficiência (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1989).

Assim, o valor do Índice z foi calculado com os diferentes procedimentos e o desempenho dos laboratórios foi avaliado. Conforme é evidenciado na Figura 19, dependendo do método estatístico utilizado observam-se valores distintos para o Índice z, e dessa forma alterando o valor do índice desempenho do laboratório (Figura 20).

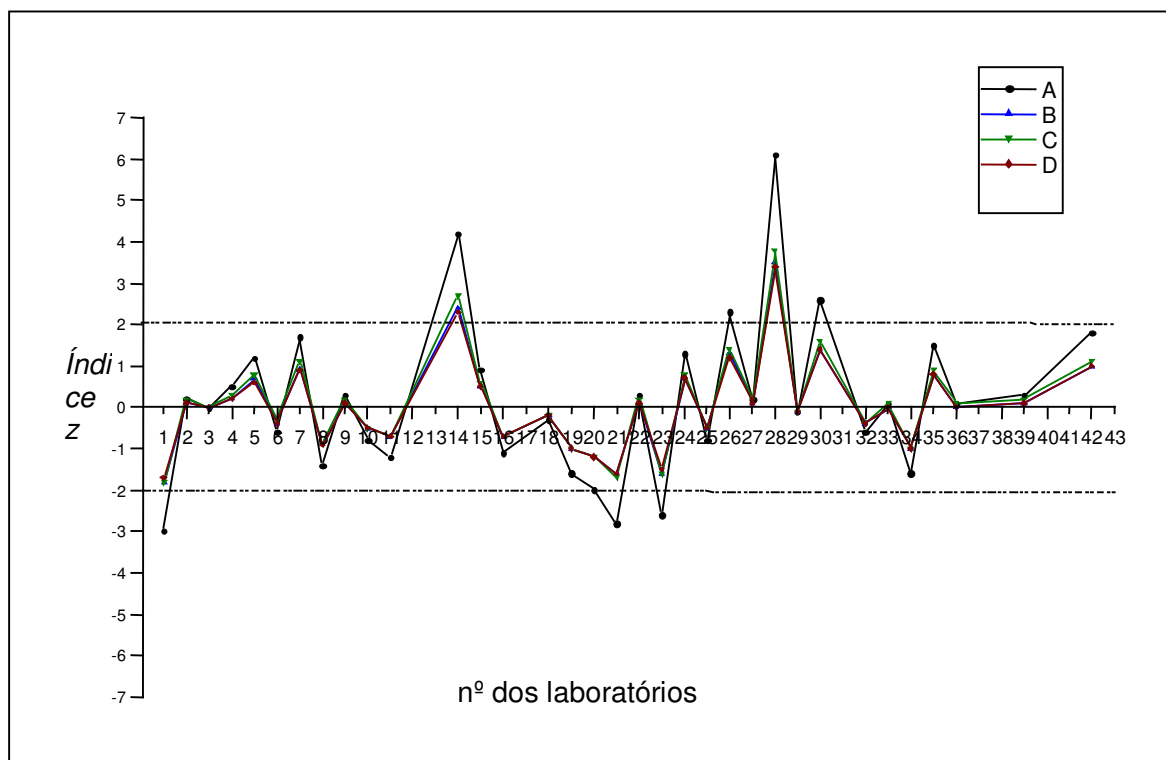


Figura 19. Valores do índice z obtido por diferentes métodos estatísticos: A: procedimento atualmente utilizado, a partir da $M2 \pm 1s$; B: estatística robusta, mediana e intervalo interquartil normalizado; C estatística clássica, média e desvio padrão obtidos a partir do teste de Hampel para "outliers"; D: estatística robusta, mediana e desvio mediano vezes 1,5.

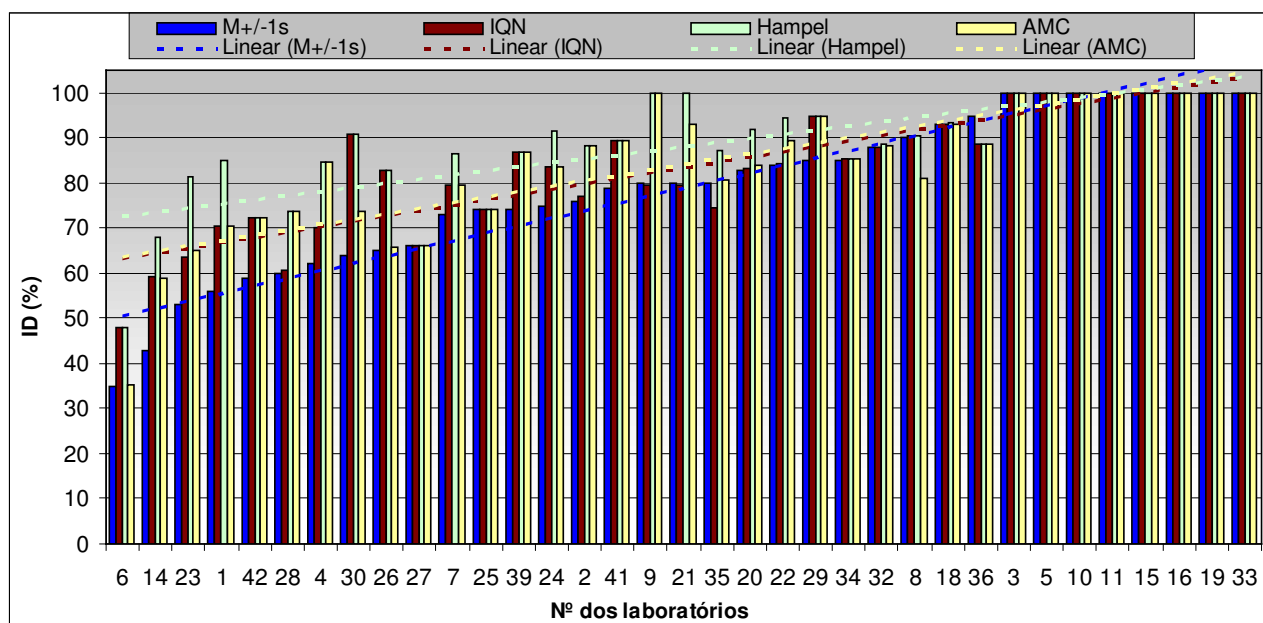


Figura 20. Valores do índice de desempenho obtido por diferentes procedimentos estatísticos.

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>.