



Pecuária Sudeste

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA LABORATÓRIOS DE NUTRIÇÃO ANIMAL

EPLNA – ANO 11 – 2008

RELATÓRIO ANUAL

Gilberto Batista de Souza
Coordenador

INTRODUÇÃO

A participação em ensaio de proficiência (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^{1,2}. 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 participação em EP é uma atividade essencial para a garantia da qualidade em laboratórios de análises de rotina e 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 43³ e no Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos)⁴. 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^{3,5}. 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 dispersão dos resultados analíticos.

ESTRUTURA ORGANIZACIONAL E NORMAS DO EPLNA

PARTICIPANTES

No décimo primeiro ano foram inscrito 52 laboratórios, sendo unidades da Embrapa (30%), instituições de ensino superior (20%), instituições de pesquisa estaduais (11%) e empresas privadas (42%) (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 - Embrapa Cerrados; Laboratório de Nutrição Animal - Embrapa Caprinos; 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 Nutrição Animal - Universidade Federal do Piauí; Laboratório de Nutrição Animal - Universidade Estadual de Santa Cruz; Laboratório de Análise por Ativação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN; Laboratório Nutrição Animal - Estação

Experimental de Lages, EPAGRI; Laboratório Bromatologia - Instituto de Zootecnia/SAA; 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 - Agrocerees Nutrição Animal Ltda; Laboratório de Nutrição Animal - Multimix Nutrição Animal Ltda; Laboratório Central - Cooperativa Agroindustrial Lar; Laboratório de Nutrição Animal – Eleva Alimentos Ltda.; Laboratório de Nutrição Animal - Tectron Importação e Exportação de Produtos Veterinários; 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 Agro-industrial Ltda.; Laboratório de Nutrição Animal - Biobell Technologies Ltda; Laboratório de Nutrição Animal - Socil Evalis Nutrição Animal Ind. e Com. Ltda; Laboratório de Nutrição Animal - Laboratório Exata; Laboratório de Nutrição Animal - Laboratório de Alta Tecnologia – Mogiana Alimentos Ltda.

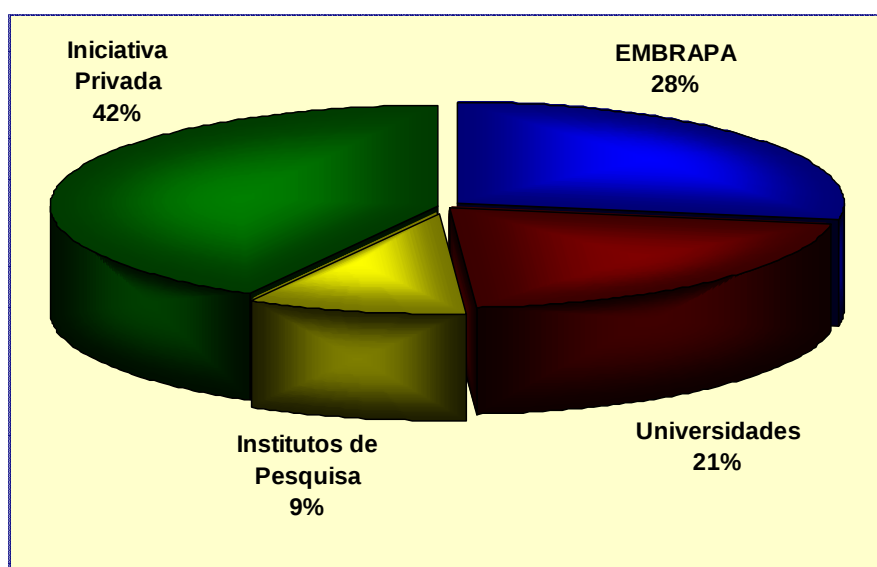


Figura 01. Perfil dos participantes do EPLNA no ano 11 (2008)

MATERIAIS DE ENSAIO (AMOSTRAS)

Dentre as amostras utilizadas durante o ano, uma foi fornecida pela Embrapa Agroindústria de Alimentos (amostra 11/15), uma amostra fornecida pela Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo (amostra 11/03) e as demais amostras coletadas na Embrapa Pecuária Sudeste. Todos os materiais foram

preparados no laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Pecuária Sudeste, sendo embalados, rotulados e definidos os lotes pela coordenação do EPLNA. A definição dos lotes foi realizada por meio de sorteio sendo as amostras escolhidas de forma aleatória. 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 (ARV 8), uma amostra de referência de concentrado (ARC 3) e uma amostra de referência de mistura mineral (ARM 5). Foram enviadas 24 amostras para cada laboratório em uma única remessa.

Foram preparados 3000 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 ARV 8 e ARC 3, foram preparados 25 kg de material seco e para a amostra ARM 3, foi preparado 4 kg. Na Tabela 1, é apresentada a composição dos quatro lotes, com informações sobre a identificação para cada amostra. E também como se observa algumas amostras foram repetidas, sendo que a amostra de volumoso, cana açúcar (11/01 e 11/13), foi repetida na primeira e na terceira rodada, a amostra de concentrado, farelo de soja (11/09 e 11/21), foi repetida na segunda e na quarta rodada e a amostra de mistura mineral, sal mineral para ovinos (11/05 e 11/11), foi repetida na primeira e na segunda rodada.

Tabela 1. Composição dos lotes com identificação dos materiais de ensaio utilizados no EPLNA ano 11 de 2008.

NR.SEQUENCIA	NR. AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO
1º LOTE	11/01	Volumoso: Cana açúcar (planta inteira)
	11/02	ARV 8: Feno de alfafa
	11/03	Concentrado: Farinha de peixe
	11/04	ARC 3: Farelo de trigo
	11/05	Mistura Mineral: Sal mineral para ovinos
	11/06	ARM 5: Sal mineral para vacas em lactação
2º LOTE	11/07	Volumoso: Capim Tanzânia
	11/08	ARV 8: Feno de alfafa
	11/09	Concentrado: Farelo de soja
	11/10	ARC 3: Farelo de trigo
	11/11	Mistura Mineral: Sal mineral para ovinos
	11/12	ARM 5: Sal mineral para vacas em lactação
3º LOTE	11/13	Volumoso: Cana açúcar (planta inteira)
	11/14	ARV 8: Feno de alfafa
	11/15	Concentrado: Feijão (CTAA)
	11/16	ARC 3: Farelo de trigo
	11/17	Mistura Mineral: Sal mineral para equinos
	11/18	ARM 5: Sal mineral para vacas em lactação
4º LOTE	11/19	Volumoso: Capim Napier
	11/20	ARV 8: Feno de alfafa
	11/21	Concentrado: Farelo de soja
	11/22	ARC 3: Farelo de trigo
	11/23	Mistura Mineral: Sal mineral para gado de corte
	11/24	ARM 5: Sal 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. Foi quantificado o teor de proteína bruta (PB) para as amostras de volumoso, concentrado e amostras referência (ARV8 e ARC3), e para as amostras de mistura mineral e ARM5 foram determinados os teores de cálcio (Na) e cobre (Cu).

A homogeneidade das amostras foi avaliada por meio do teste F utilizando análises de variância de fator único (ANOVA), sem excluir valores dispersos. Considerando o valor crítico de $F_{9, 10} (\alpha = 0,05) = 3,02$ observam-se na Tabela 2, que não houve diferença significativa para as amostras empregadas no EPLNA em 2008, indicando a homogeneidade suficiente desses materiais para o objetivo do Ensaio de Proficiência.

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. Valores do teste F das determinações de proteína bruta (PB), sódio (Na) e cobre (Cu), obtidos no teste de homogeneidade das amostras utilizadas no EPLNA em 2008 .

Nº. da amostra	Ensaio	Teste $F_{9, 10}$
Amostras de volumosos		
11/01 e 11/13	PB (%)	1,94
11/07	PB (%)	1,27
11/19	PB (%)	1,29
ARV8	PB (%)	3,04
Amostras de concentrados		
11/03	PB (%)	1,28
11/09 e 11/21	PB (%)	1,77
11/15	PB (%)	1,63
ARC3	PB (%)	1,26
Amostras de mistura mineral		
11/05 e 11/11	Na (g/kg)	1,11
	Cu (mg/kg)	1,75
11/17	Na (g/kg)	2,23
	Cu (mg/kg)	1,66
11/23	Na (g/kg)	1,94
	Cu (mg/kg)	1,67
ARM5	Na (g/kg)	1,08
	Cu (mg/kg)	1,45

MÉTODOS ANALÍTICOS

Os participantes adotaram procedimentos analíticos independentes, utilizando os de sua escolha e que estejam de acordo com os aplicados no seu trabalho analítico de rotina. O desempenho dos laboratórios das análises nas amostras de volumosos e concentrados foi avaliado considerando três grupos da análise (A, B e C), conforme apresentado na Tabela 3, sendo os resultados expressos nas unidades citadas e corrigidos com base na matéria seca a 105° C. Na análise de Fibra em Detergente Neutro das amostras de concentrado (amostras 11/03, 11/09, 10/15 e 10/21) e as amostras referência de concentrado ARC2 (11/04, 11/10, 11/16 e 11/22), apenas os laboratórios que utilizarem uréia e alfa-amilase na extração devem enviar resultados. Para as amostras de mistura mineral o desempenho dos laboratórios foi avaliado apenas pelas análise do grupo B.

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

Análises	Unidade	Análises	Unidade
GRUPO A (análises bromatológicas)		GRUPO B (macro e micronutrientes)	
Matéria seca (MS)	%	Cálcio (Ca)	g/kg
Proteína bruta (PB)	%	Magnésio (Mg)	g/kg
Fibra em detergente neutro (FDN)	%	Fósforo (P)	g/kg
Fibra em detergente ácido (FDA)	%	Potássio (K)	g/kg
Fibra Bruta (FB)	%	Sódio (Na)	g/kg
Cinzas (CIN)	%	Cobre (Cu)	mg/kg
Extrato etéreo (EE)	%	Ferro (Fe)	mg/kg
		Manganês (Mn)	mg/kg
		Zinco (Zn)	mg/kg
GRUPO C (outras análises)			
Lignina via ácido sulfúrico (Lignina)	%	Nitrogênio Insolúvel em Fibra Deterg. Neutro (NIDIN)	%
Digestibilidade "in vitro" da matéria seca (DIVMS)	%	Nitrogênio Insolúvel em Fibra Deterg. Ácido (NIDA)	%
Nitrogênio Não Protéico (NNP)	%	Nitrogênio Insolúvel em Tampão Borato-Fosfato (NITBF)	%

CRONOGRAMA:

Na Tabela 4, 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 4. Cronograma para o EPLNA.

Amostras	Época de análises	Data limite para envio de resultados
11/01 a 11/06	Abril e Maio	16/05/2008
11/07 a 11/12	Junho e Julho	18/07/2008
11/13 a 11/18	Julho e Agosto	29/08/2008
11/19 a 11/24	Setembro e Outubro	15/10/2008

IDENTIFICAÇÃO DOS PARTICIPANTES

Cada laboratório participante do EPLNA foi identificado por um código conhecido apenas por ele próprio e pela coordenação. Recebeu também uma senha para acessar a página da Internet (<http://eplna.cppse.embrapa.br>) onde foram digitados os resultados. Cada membro é responsável por manter em sigilo seu código e sua senha e, responsabiliza-se, portanto, pela correta digitação de seus dados na página.

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 2 e 3).

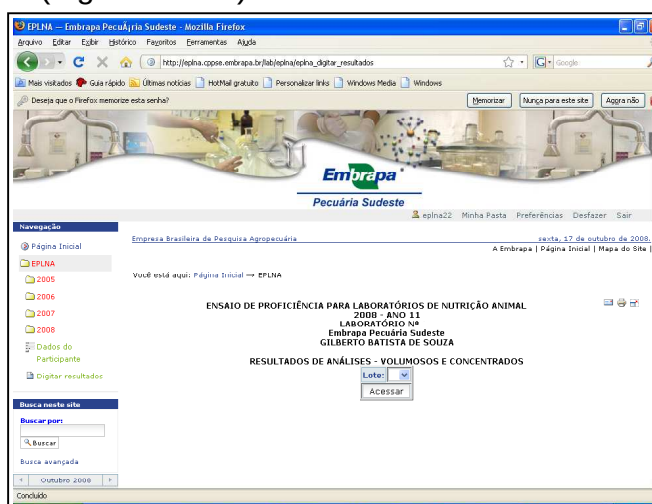


Figura 2. Tela de acesso à digitação de resultados (<http://eplna.cppse.embrapa.br>).

Figura 3. Tela do programa para a digitação de resultados no programa.

AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

A avaliação estatística foi realizada empregando o **Índice z robusto** (Fórmula 1), que é um dos conceitos recomendado pelas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43-1¹ e pelo protocolo Internacional harmonizado para Ensaio de Proficiência para Laboratórios Analíticos².

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

Fórmula 1. Equação empregada para calcular o Índice z

Onde, x_i é o resultado informado pelo laboratório participante, $\bar{X}$ é o valor designado (valor alvo) e “s” é o desvio padrão alvo.

- ♦ Para a definição dos valores de $\bar{X}$ e s , foi utilizada estatística robusta, a qual possui a vantagem de não receber interferência de valores dispersos na estimativa da posição central e da dispersão dos resultados. Nesse método, o valor designado foi dado pela **mediana** ($\bar{X}$), e o valor de dispersão (s) é calculado pelo valor da Amplitude Interquartílica Normalizada (**IQN**)^{3,4}.
- ♦ O valor da **IQN** foi calculado pela relação: **IQN = IQ x 0,7413**, o qual torna a **IQN** comparável com o desvio padrão³. A amplitude interquartílica (**IQ**) é a diferença entre o maior quartil (Q3) e o menor quartil (Q1). Sendo Q1 o valor abaixo do qual estão presentes 25% dos resultados e Q3 o valor acima do qual estão presentes outros 25% dos resultados.
- ♦ Para algumas análises cuja dispersão determinada por meio do **IQN** apresentou-se muito elevada, foi escolhido desvio padrão alvo, (s), após a exclusão de “outliers” pelo teste de Hampel. O teste de Hampel é considerado método robusto para detectar resultados considerados “outliers”. Inicialmente, foi calculado o residual individual (r_i) por meio da diferença do resultado do laboratório (x_i) em relação à mediana ($\bar{X}_{med}$) de todos os resultados. A seguir os valores obtidos dos r_i , foram ordenados em ordem crescente, sendo então encontrado o valor residual mediano (r_m). O valor foi considerado um “outlier” quando o r_i for maior do que $r_m \times 5,06$, considerando nível de significância de 95 %⁶.

AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS LABORATÓRIOS

- ♦ Para definir os resultados que ficaram fora do intervalo de confiança foi adotado o seguinte critério: o resultado que ficou dentro do intervalo $|z| \leq 2$ foi considerado **satisfatório/aceitável** e portanto não recebeu asterisco; o resultado que ficou no intervalo $2 < |z| < 3$ foi considerado resultado **questionável** e recebeu um asterisco (*); e o resultado que estiver 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 empregando a fórmula 2.

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

Fórmula 2. Fórmula utilizada para calcular o Índice de Desempenho (**ID**) de cada Laboratório participante: **N**: quantidade de asteriscos recebidos; **NE**: quantidade de ensaios enviados; **MP**: média ponderada.

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 (11/01 e 11/13; 11/09 e 11/21; 11/05 e 10/11) e também uma avaliação da dispersão interlaboratorial, considerando o coeficiente de variação dos ensaios.

Avaliação das amostras repetidas

A repetição de amostras durante o ano, visa avaliar a capacidade do laboratório em repetir resultados de uma determinada análise para mesma amostra em épocas distintas. A seguir alguns exemplos para que os participantes possam avaliar e comparar seus resultados para as amostras volumoso, concentrado e mistura mineral repetidas de forma aleatória em duas rodadas.

⇒ **Amostra de volumoso – 11/01 e 11/13.**

A amostra do volumoso, cana açúcar (planta inteira), foi repetida nas rodadas n.º 1 e 3. É possível identificar laboratórios dispersos e avaliar a precisão do ensaio no diagrama de dispersão apresentado na Figura 4. No exemplo é apresentado os resultados dos laboratórios para a análise de proteína bruta, sendo que na abscissa (X) encontra-se a mediana obtida para a amostra 11/01 e na ordenada (Y) encontra-se a mediana para a amostra 11/13. Conforme pode ser observado, alguns laboratórios apresentaram resultados afastados do eixo central, indicando elevada dispersão entre os resultados. Os laboratórios 23 e 34 apresentaram resultados distantes do ponto central e do eixo maior, indicando a presença de erro aleatório na realização desse ensaio. Por outro lado, os laboratórios 40 e 42 apresentaram resultados próximos ao eixo maior e distantes do eixo central, indicando boa precisão, porém com erros sistemáticos em sua rotina analítica.

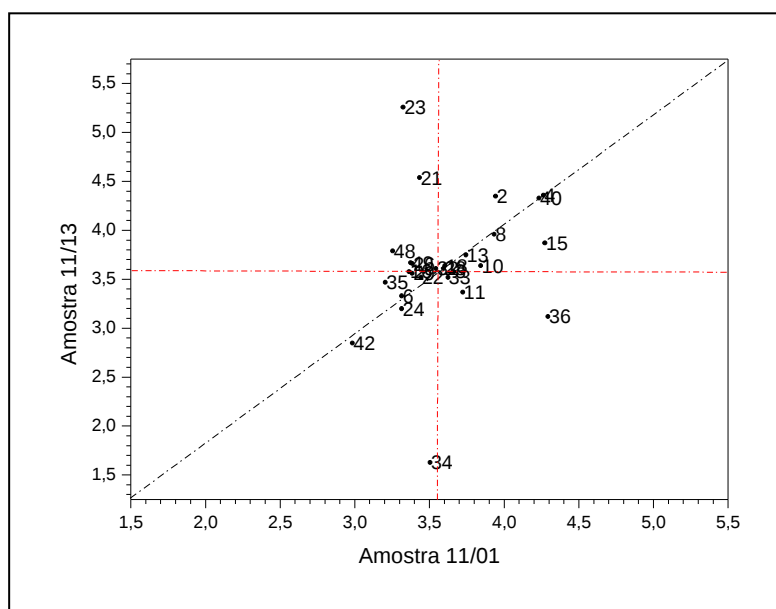


Figura 4. Diagrama de dispersão para o ensaio proteína bruta (PB) da amostra de volumoso repetida, 11/01 e 11/13.

⇒ **Amostra de concentrado – 11/09 e 11/21.**

A amostra de concentrado, farelo de soja, foi repetida nas rodadas n.º 2 e 4. É apresentado na Figura 5 o diagrama de dispersão para a análise de proteína bruta, onde se observa baixa dispersão nos resultados dos laboratórios, a exceção dos laboratórios nº 23 e 25, os quais produziram resultados não repetitivos e inexatos quando comparados com os resultados dos demais laboratórios.

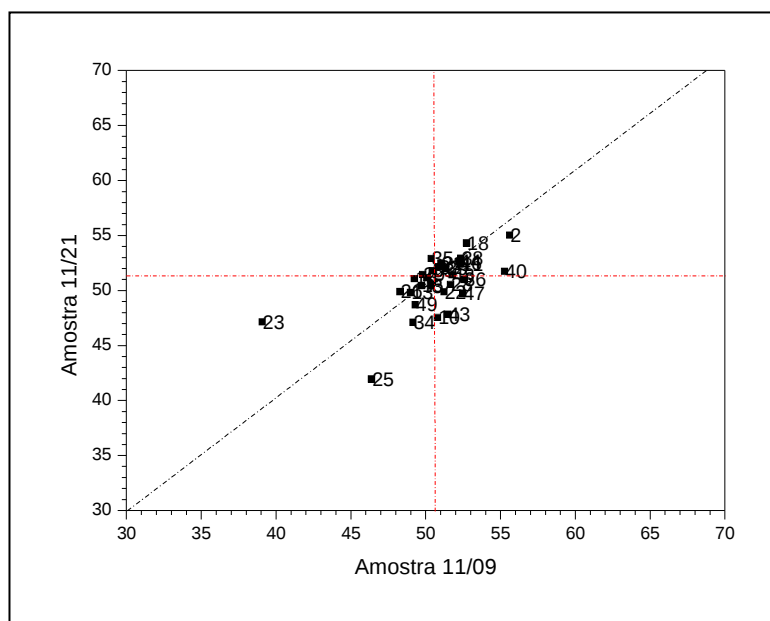


Figura 5. Diagrama de dispersão para o ensaio proteína bruta (PB) da amostra de volumoso repetida, 11/09 e 11/21.

⇒ **Amostra de mistura mineral – 11/05 e 11/11.**

A amostra de mistura mineral, sal mineral para ovinos, foi repetida nas rodadas n.º 1 e 4. Através do diagrama de dispersão para a análise de fósforo (Figura 6), observa-se elevada dispersão nos resultados dos laboratórios. No exemplo, os laboratórios 21, 23, 33, 39 e 40 apresentaram erros do tipo aleatório nesta análise e como consequência disso, não tiveram boa repetitividade nos resultados de fósforo para a mesma amostra ao longo do tempo (considerando-se o intervalo entre as duas rodadas).

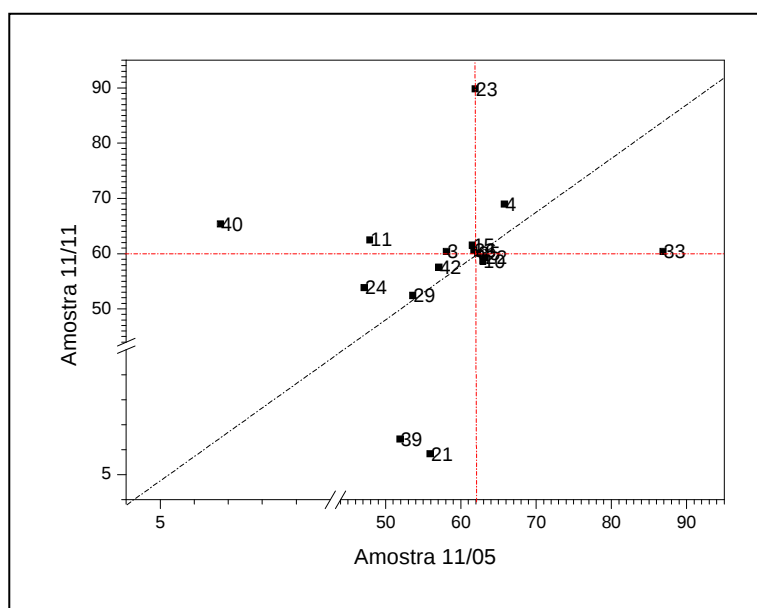


Figura 6. Diagrama de dispersão para a análise de fósforo (P) da amostra de misturar mineral repetida, 11/05 e 11/11.

Índice de desempenho

Os laboratórios foram avaliados pela diferença entre seu resultado e o valor médio, valor designado para avaliação de desempenho. Nas Tabelas 5, 6 e 7, são apresentados os índices de desempenho obtidos pelos laboratórios considerando as amostras de volumosos e de concentrados respectivamente para os grupos A e B e C. Para as amostras de mistura mineral os índices de desempenho são apresentados na Tabela 8. Os índices estão informados por 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.

Considerando todas as amostras de volumosos e concentrados a média dos índices de desempenho (ID) foi: análises do grupo A igual a 86,6%; análises do grupo B igual a 80,7% e análises do grupo C igual a 76,1%. Para as amostras de e de mistura mineral, o valor médio dos desempenhos dos laboratórios foi 78,2%.

Tabela 5. Valores do Índice de Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 11 do EPLNA para as análises do **GRUPO A** (MS, PB, FDN, FDA, FB, Cinzas e EE).

Nº Lab.	Volumosos					Concentrado					
	11/01	11/07	11/13	11/19	Média	11/03	11/09	11/15	11/21	Média	Média Geral
	Índice de Desempenho (ID, %)										
1		55,3	84,3		69,8		70,0	84,3		77,2	73,5
2	100,0	84,3	82,7	82,7	87,4	59,0	84,7	65,0	100,0	77,2	82,3
3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	82,3	100,0	49,0	100,0	82,8	91,4
4	100,0	79,3	79,7	100,0	89,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	94,9
6	100,0		55,0	84,3	79,8	40,3		84,3	70,0	64,9	72,3
8	82,3	65,3	64,7	100,0	78,1	84,7		100,0	74,3	86,3	81,6
10	100,0	65,7	100,0	49,7	78,8	65,3	100,0	0,0	0,0	41,3	60,1
11	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	84,3	100,0	100,0	100,0	96,1	98,0
12	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
13	100,0	84,7	100,0	100,0	96,2	100,0	100,0	100,0	84,3	96,1	96,1
15	65,7	100,0	100,0	65,7	82,8	100,0	100,0	65,7	65,7	82,8	82,8
16	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	65,3	100,0	91,3	95,7
18	84,3	100,0	84,7	100,0	92,3	100,0	100,0	84,3	84,7	92,3	92,3
20		100,0	100,0	100,0	100,0			65,3	100,0	82,7	93,1
21	100,0	100,0	84,3	100,0	96,1	84,7	84,3	100,0	100,0	92,3	94,2
22	100,0	100,0	79,7	100,0	94,9	100,0	100,0	79,7	100,0	94,9	94,9
23	84,7	59,0	55,3	11,0	52,5	58,7	58,7	55,3	84,7	64,3	58,4
24	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0
25	55,7	84,7	70,0	100,0	77,6	65,0	48,7	48,3	82,3	61,1	69,3
26	59,3	49,0	58,7	58,7	56,4	59,3	100,0	58,7	79,7	74,4	65,4
27	100,0	74,3			87,2	48,7	23,3			36,0	61,6
28	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	82,3	100,0	100,0	100,0	95,6	97,8
29	84,3	70,0	100,0	82,7	84,3	69,7	65,3	59,3	100,0	73,6	78,9
30	84,7			84,7	84,7	84,7			84,3	84,5	84,6
32	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela 5. Continuação.

33	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	70,0	92,5	96,3
34	38,0	79,7	79,3	100,0	74,3	59,0	100,0	100,0	79,7	84,7	79,5
35	84,3	100,0	84,3	84,3	88,2	100,0	100,0	84,3	100,0	96,1	92,2
36	84,7	100,0	100,0	100,0	96,2	70,3	100,0	100,0	100,0	92,6	94,4
38						74,7	79,7	79,3	100,0	83,4	83,4
39	79,3	79,3	74,3	79,3	78,1	49,3	79,3	74,3	79,3	70,6	74,3
40	69,7	100,0	55,7	100,0	81,3	79,7	55,3	55,3	69,7	65,0	73,2
42	100,0	38,3	79,7	100,0	79,5	82,3	79,3	65,3	100,0	81,7	80,6
43						100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
44						100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
46						100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
47		65,0	65,3	100,0	76,8		100,0	65,0	100,0	88,3	82,6
48	100,0	100,0	82,7	100,0	95,7	100,0	100,0	100,0	82,7	95,7	95,7
49	69,7	84,3	84,7	100,0	84,7	84,3	84,7	70,3	84,3	80,9	82,8
50			100,0	100,0	100,0			100,0	100,0	100,0	100,0
51			100,0	70,0	85,0			100,0	82,3	91,2	88,1
52				69,7	69,7				84,7	84,7	77,2
Média	88,3	85,4	83,5	89,5	87,3	82,5	89,0	81,0	88,3	85,1	86,2

Tabela 6. Valores do Índice de Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 11 do EPLNA para a análises do **GRUPO B** (macro e micronutrientes: Ca, Mg, P, K, Na, Cu, Fe, Mn e Zn).

Nº Lab.	Volumosos					Concentrado					
	11/01	11/07	11/13	11/19	Média	11/03	11/09	11/15	11/21	Média	Média Geral
	Índice de Desempenho (ID, %)										
3	86,3	100	86,7	100,0	93,3	100,0	87,3	100,0	87,7	93,8	93,5
4	76,3	77	87,7	76,0	79,3	87,7	76,0	65,0	76,0	76,2	77,7
10	64,3	22	100,0	60,3	61,7	41,0	74,0	41,3	86,7	60,8	61,2
11	100,0	50	100,0	49,7	74,9	49,3	100,0	100,0	49,7	74,8	74,8
12	82,7	83	100,0	100,0	91,4	100,0	100,0	82,7	82,7	91,3	91,4
15	86,3	100	100,0	73,7	90,0	33,7	100,0	100,0	60,7	73,6	81,8
16	100,0				100,0	70,0				70,0	85,0
18	86,7	87	100,0	100,0	93,4	100,0	100,0	100,0	86,7	96,7	95,0
20		100	87,7	75,7	87,8			100,0	87,7	93,8	90,2
21	76,0	26	87,3	65,0	63,6	53,0	39,3	64,3	76,0	58,2	60,9
22	87,7	100	100,0	100,0	96,9	100,0	87,3	100,0	100,0	96,8	96,9
23	52,3	65	53,3	87,3	64,5	87,3	64,3	64,7	41,0	64,3	64,4
24	87,7	88	87,7	75,7	84,8	87,3	76,0	100,0		87,8	86,0
29	0,0	100	100,0	100,0	75,0	0,0	100,0	100,0	76,3	68,9	72,0
32	65,3	100			82,7	100,0	65,3			82,7	82,7
33		65	82,7	100,0	82,6		86,7	86,7	100,0	91,1	86,8
35	76,0	100	100,0	87,7	90,9	87,3	87,3	87,7	53,3	78,9	84,9
36	100,0	100	87,7	100,0	96,9	100,0	76,0	87,3	87,7	87,8	92,3
39	32,0	32	31,7	100,0	48,9	100,0	100,0	32,3	100,0	83,1	66,0
42	21,7	85	74,3	86,3	66,8	60,3	70,3	100,0	86,3	79,2	73,0
50			100,0	49,7	74,8			49,3	100,0	74,7	74,8
51			100,0	100,0	100,0			100,0	100,0	100,0	100,0
52				100,0	100,0				65,0	65,0	82,5
Média	71,2	77,9	88,3	85,10	79,4	75,4	82,8	83,1	80,2	80,5	80,7

Tabela 7. Valores do Índice de Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 11 do EPLNA para a análises do **GRUPO C** (DIVMS, Lignina, NIDA, NIDN, NNP, NITBF).

Nº Lab.	Volumosos					Concentrado					
	11/01	11/07	11/13	11/19	Média	11/03	11/09	11/15	11/21	Média	Média Geral
	Índice de Desempenho (ID, %)										
2		49,3	100,0	0,0	49,8		100,0	0,0	100,0	66,7	58,2
3	100,0	100,0	0,0	100,0	75,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	87,5
8	65,3	65,3			65,3	65,3				65,3	65,3
11	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	65,3	100,0	32,0	74,3	87,2
16	0,0	100,0	65,3	100,0	66,3	100,0	49,3	65,3	100,0	78,7	72,5
18	49,7	0,0	100,0	100,0	62,4	0,0	100,0	100,0	100,0	75,0	68,7
20		100,0	0,0	100,0	66,7			0,0	100,0	50,0	60,0
21	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	49,3	87,3	93,7
22	82,7	100,0	100,0	82,7	91,3	100,0	82,7	100,0	100,0	95,7	93,5
23	100,0	0,0	0,0	0,0	25,0	0,0	0,0	65,3	0,0	16,3	20,7
24	100,0				100,0						100,0
25	100,0	100,0	0,0	0,0	50,0	100,0	100,0	100,0	0,0	75,0	62,5
26	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
28	0,0	100,0	100,0	0,0	50,0	100,0	0,0	100,0	0,0	50,0	50,0
29	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	79,3	82,3	74,3	74,3	77,6	88,8
30	100,0			100,0	100,0	48,7			74,3	61,5	80,8
32	100,0	65,7	100,0	100,0	91,4	100,0	100,0	100,0	65,3	91,3	91,4
33	100,0	0,0	100,0	100,0	75,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	87,5
34	100,0		100,0		100,0	100,0		100,0		100,0	100,0
35	74,3	100,0	74,3	74,7	80,8	48,7	48,7	74,3	48,7	55,1	68,0
36	74,3	100,0	74,7	100,0	87,3	100,0	74,7	74,7	100,0	87,3	87,3
39						100,0				100,0	100,0
42	65,3		74,7	100,0	80,0	100,0		100,0	100,0	100,0	90,0
47		31,7	31,7	31,7	31,7		31,7	31,7	31,7	31,7	31,7
48	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0	75,0	87,5
50			100,0	100,0	100,0			100,0	0,0	50,0	75,0
52				65,7	65,7				100,0	100,0	82,8
Média	81,51	75,60	73,67	76,29	76,7	82,95	74,15	81,17	64,2	75,5	76,1

Tabela 8. Valores do Índice de Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 11 do EPLNA para a análises de Ca, Mg, P, K, Na, Cu, Fe, Mn e Zn nas amostras de mistura mineral.

Nº Lab.	11/05	11/11	11/17	11/23	Média
	Índice de Desempenho (ID, %)				
3	100,0	100,0	87,7	100,0	96,9
4	100,0	64,0	87,7	100,0	87,9
10	100,0	64,0	64,0	74,0	75,5
11	49,7	100,0	100,0	49,7	74,8
12	100,0	100,0	59,0	100,0	89,8
15	87,2	60,3	100,0	100,0	86,9
16	100,0				100,0
20		100,0	87,3	100,0	95,8
21	54,2	41,0	6,7	76,0	44,5
22	77,1	87,7	29,3	87,3	70,4
23	88,2	64,0	76,0	100,0	82,1
24	53,2	76,0	76,0	52,3	64,4
29	100,0	0,0	100,0	87,3	71,8
32	100,0	100,0			100,0

33	41,8	100,0	100,0	100,0	85,4
35	100,0	87,3	100,0	100,0	96,8
36	100,0	100,0	87,7	87,7	93,8
39	100,0	49,3	65,3	100,0	78,7
40	0,0	49,3	0,0	0,0	12,3
42	60,5	70,0	61,0	73,7	66,3
50			100,0	100,0	100,0
51			87,3	100,0	93,7
52				87,3	87,3
Média	79,6	74,4	73,8	84,5	78,2

Na Figura 7, é apresentado um resumo geral do ID por meio de gráfico de Box-Plot para as amostras de volumosos e de concentrados (Grupo A, Grupo B e Grupo C) e para as amostras de mistura mineral. O gráfico Box Plot é uma análise gráfica que utiliza cinco medidas estatísticas: valor mínimo, valor máximo, mediana, primeiro e terceiro quartil da variável quantitativa. Este conjunto de medidas oferece a idéia da posição, dispersão, assimetria, caudas e dados discrepantes. A posição central é dada pela mediana e a dispersão pelo desvio interquartil, os comprimentos das caudas são dados pelas linhas que vão do retângulo aos valores atípicos. O gráfico Box-Plot pode ser utilizado para fazer comparações e dessa forma é possível observar que os laboratórios estão mais dispersos com relação ao desempenho em realizar as análises do grupo C e a maior diferença entre o valor mínimo e máximo de desempenho é observado para as amostras de mistura mineral (Figura 7) .

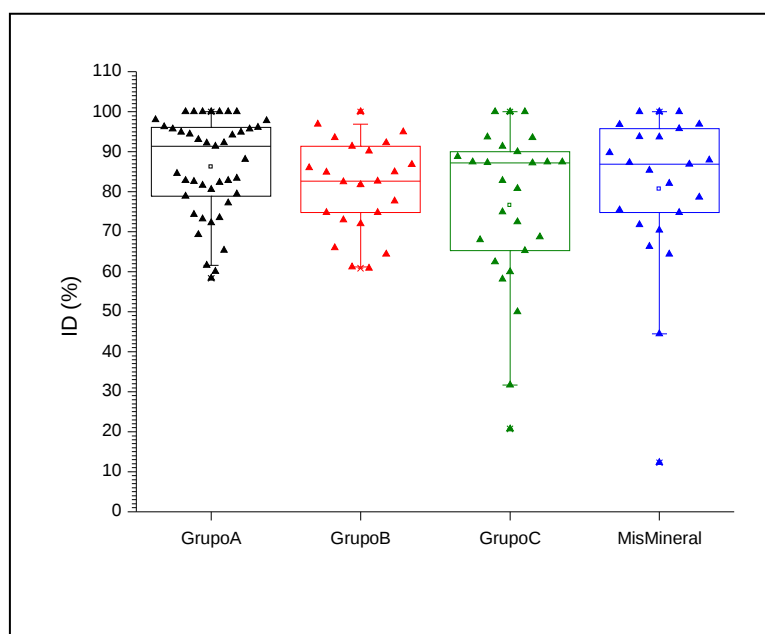


Figura 7. Gráfico de Box-Plot dos índices de desempenho para as análises de volumosos, concentrados e mistura mineral.

Considerando o critério estatístico adotado, na Figura 8 é apresentado a porcentagem de resultados considerados satisfatórios, questionáveis (os dados sinalizados com um asterisco) e insatisfatórios (os dados sinalizados com dois asterisco). A informação está disposta por tipo de amostra e grupo de análises.

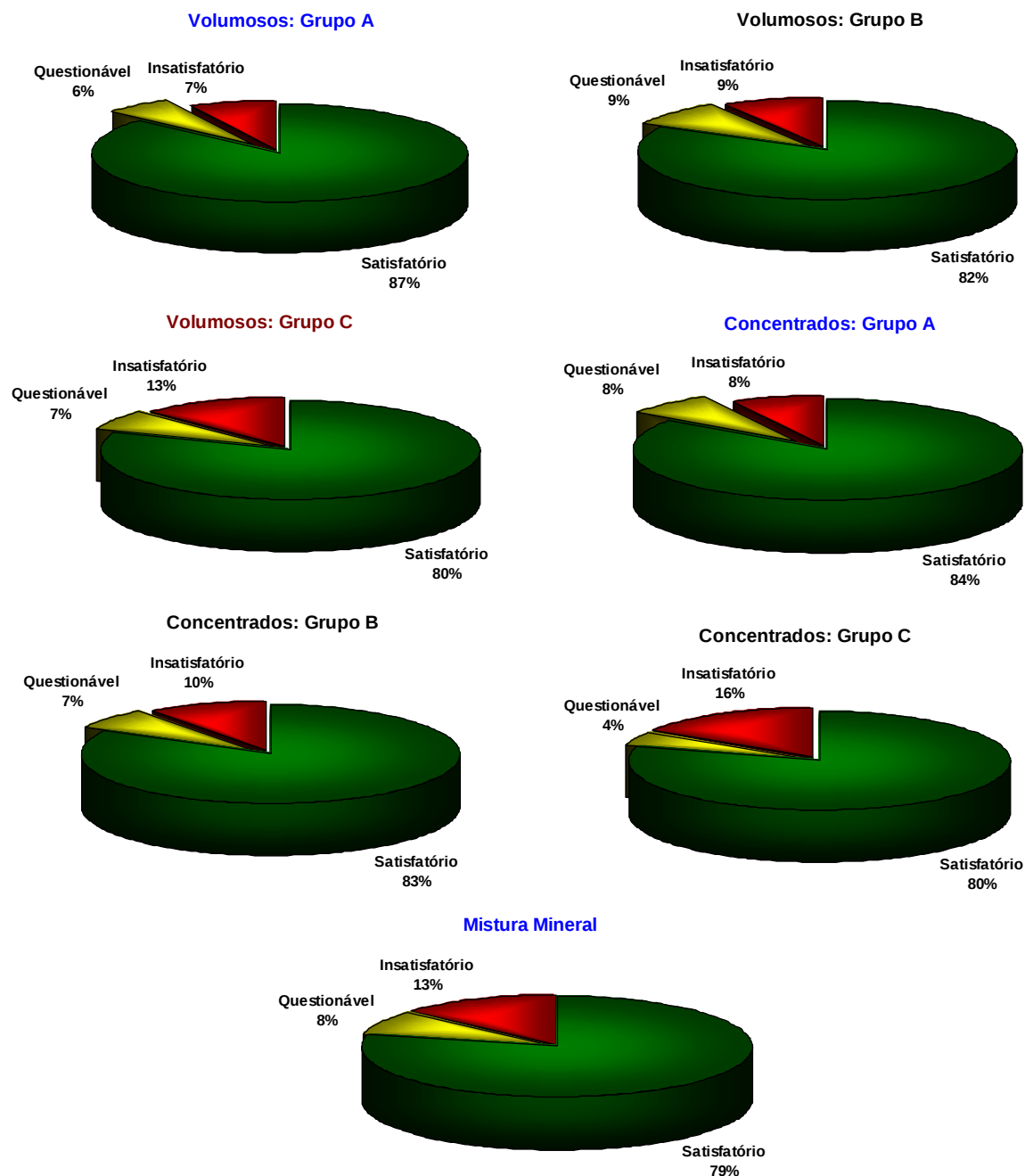


Figura 8. Porcentagem de resultados considerados satisfatórios, questionáveis e insatisfatórios.

⇒ 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 dispersão dos resultados entre os laboratórios. 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 09, 10 e 11 são informados os valores dos coeficientes de variação para cada análise realizadas nas amostras de volumosos, concentrados e mistura mineral respectivamente. O coeficiente de variação foi calculado após a exclusão de resultados considerados "outliers" pelo teste de Hampel. Observa-se que a média dos coeficientes de variação entre as análises das amostras de volumoso (11/01, 11/07, 11/13 e 11/19) foram: grupo A, cv = 9,5%; grupo B, cv = 29,9% e grupo C, cv = 26,9%. Para as análises das amostras de concentrados (11/03, 11/09, 11/15 e 11/21) a média dos coeficientes de variação foram: grupo A, cv = 15,6%; grupo B, cv = 22,1% e grupo C, cv = 41,9%. Para as análises das amostras (11/05, 11/11, 11/17 e 11/23) de mistura mineral, a média dos coeficientes de variação foi cv = 16,9%.

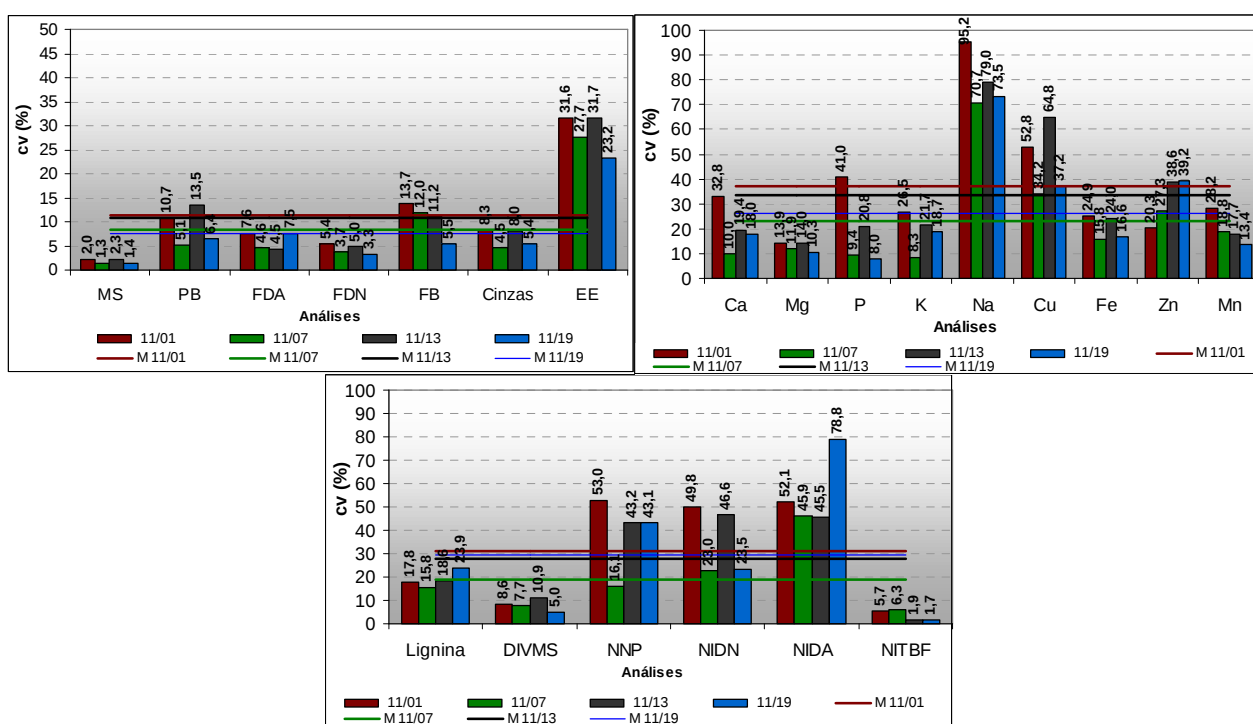


Figura 09. Valores dos coeficientes de variação das análises realizadas para as amostras de volumoso (11/01, 11/07, 11/13 e 11/19).

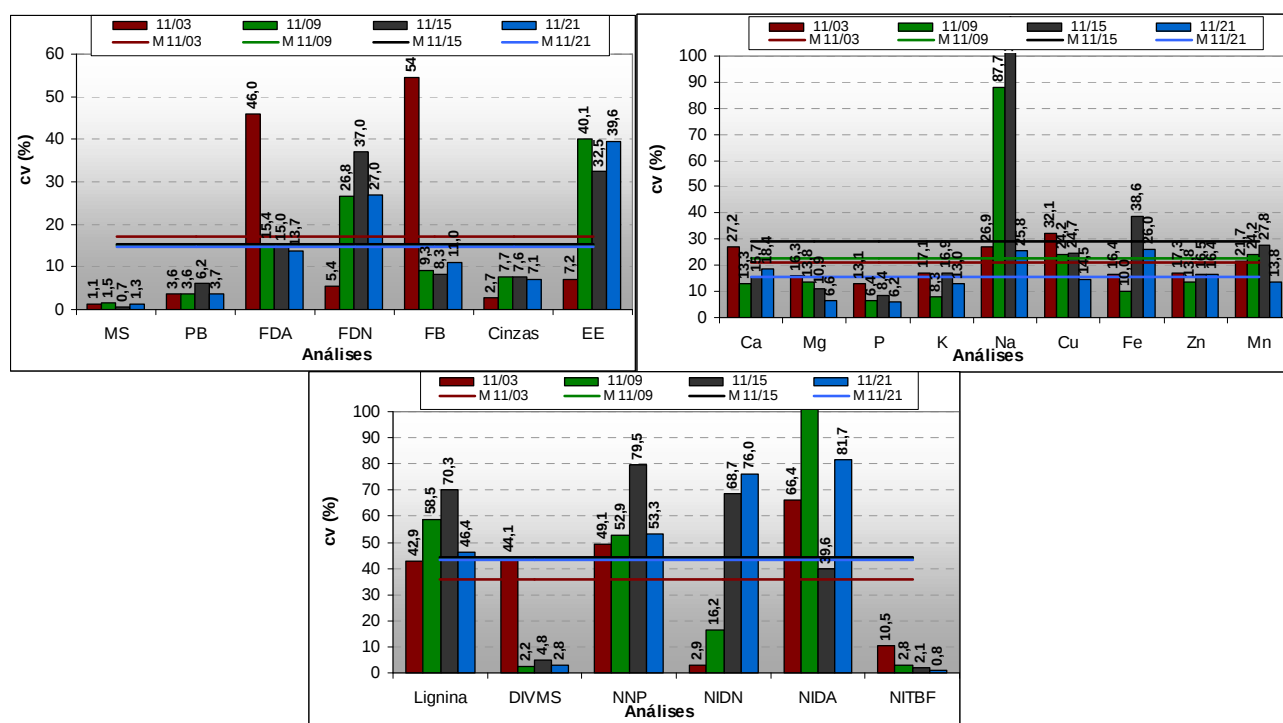


Figura 10. Valores dos coeficientes de variação das análises realizadas para as amostras de concentrado (11/03, 11/09, 11/15 e 11/21).

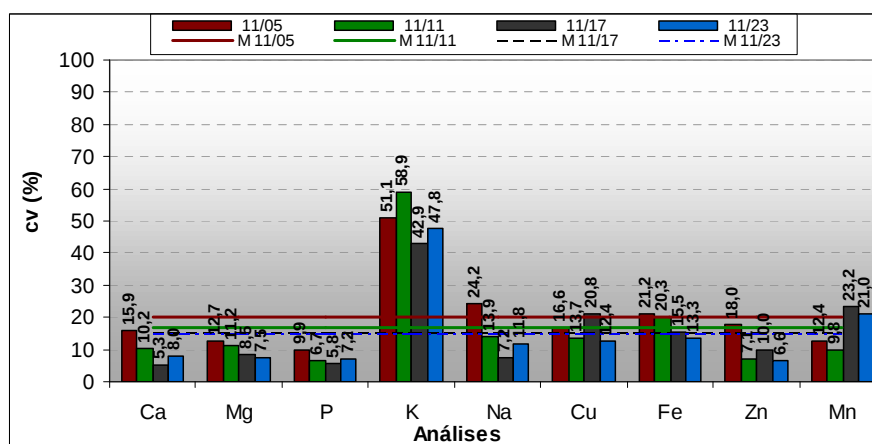


Figura 11. Valores médios dos coeficientes de variação das análises realizadas para as amostras de concentrado (11/05, 11/11, 11/17 e 11/23).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. [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.
2. Lawn, R.E.; Thompson, M.; Walker, R.F.; **Proficiency Testing in Analytical Chemistry**. The Royal Society of Chemistry, 1997, p110.
3. ABNT ISO/IEC GUIA 43-1, 1999, **Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais** - Parte 1: Desenvolvimento e Operação de Programas de Ensaio de Proficiência.
4. Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos).
5. 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.
6. LINSINGER, T.P.J., KANDLER, W., KRSKA, R. GRASSERBAUER, M. The Influence of Different Evaluation Techniques on the Results of Interlaboratory Comparison. **Accreditation and Quality Assurance**, v.3, p.322-327, 1998.