



Pecuária Sudeste

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

EPLNA – ANO 12 – 2009

RELATÓRIO ANUAL

Gilberto Batista de Souza
Coordenador

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Rod. Washington Luiz, km 234 Caixa Postal 339 13560-970 São Carlos, SP
Telefone (16) 3411 5671 Fax (16) 3361 5754
e-mail: sac@cppse.embrapa.br

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}. Fundamentado 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 suplementos 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 segundo ano foram inscrito 65 laboratórios, sendo que participaram efetivamente 53 laboratórios. O perfil dos participantes ficou: unidades da Embrapa (24,5%), instituições de ensino superior (17,0%), instituições de pesquisa estaduais (7,5%%), empresas privadas (47,2%%) e Lanagros (MAPA) (3,8%) (Figura 01): Embrapa Acre; Embrapa Tabuleiros Costeiros; Embrapa Suínos e Aves; Embrapa Semi-Árido; Embrapa Pecuária Sudeste; Embrapa Gado de Corte; Embrapa Pantanal; Embrapa Gado de Leite; Embrapa Soja; Embrapa Pecuária Sul; Embrapa Clima Temperado; Embrapa Agroindústria de Alimentos; Embrapa Cerrados; Embrapa Caprinos; Centro Regional Universidade Espírito Santo do Pinhal – CREUPI; Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia – FMVZ-USP; Universidade do Estado de Santa Catarina; Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia - PUC-RS; Laboratório Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB; Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo - FZEA/ZAZ-USP; Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia - FMVZ – UNESP; Universidade Federal do Piauí; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN; Estação Experimental de Lages, EPAGRI; Instituto de Zootecnia/SAA; Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais – EPAMIG; Nutron Alimentos Ltda; Fundação ABC; Rodes Análises Químicas Ltda.; CBO – Assessoria e Análises; Hidrocepe Serviços de Qualidade Ltda; Companhia Nacional de Nutrição Animal - (Connan); Agrocere Nutrição Animal Ltda; Multimix Nutrição Animal Ltda; Cooperativa Agroindustrial Lar; Eleva Alimentos Ltda.; Tectron Importação e Exportação de Produtos Veterinários; Biobell Technologies Ltda; Socil Evialis Nutrição Animal Ind. e Com. Ltda; Laboratório Exata; Laboratório de Alta Tecnologia – Mogiana Alimentos Ltda, Evialis do Brasil Nutrição Animal Ltda; Cooperativa Central Oeste Catarinense; Souza Neto & Souza Ltda /Agroanálise; RIBERSOLO- Laboratório de análise do solo e foliar Ltda; Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA; Sina Indústria de Óleos Vegetais; Bioagri Análise de Alimentos Ltda; Laboratório nacional

Agropecuário em Goiás - MAPA / Lanagro/ GO; Boviplan Consultoria Agropecuária Ltda.; Universidade Federal de Santa Maria (UFSM); Vitagri Indústria, Comércio e Serviços Ltda.

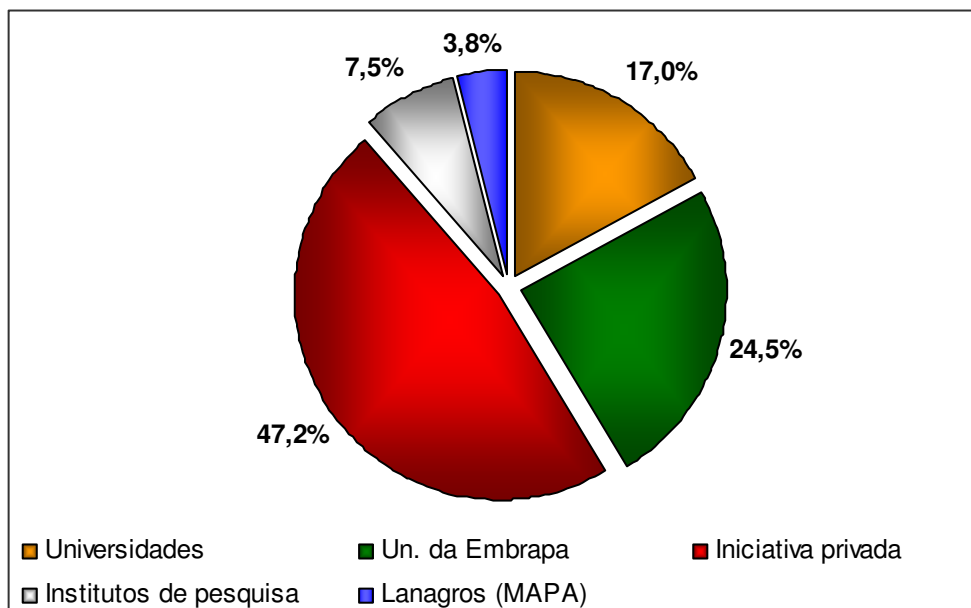


Figura 01. Perfil dos participantes do EPLNA no ano 12 (2009)

MATERIAIS DE ENSAIO (AMOSTRAS)

Todas as amostras foram preparadas 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 9), uma amostra de referência de concentrado (ARC 4) e uma amostra de referência de mistura mineral (ARM 6). Foram enviadas 24 amostras para cada laboratório em uma única remessa.

Para cada amostra de volumoso e de concentrado foram preparados 4,5 kg de material seco a 65°C e moído em moinho de facas em aço inoxidável de bancadas (tipo Wiley), com peneiras de 0,5 mm de abertura, e para as amostras de mistura mineral foram preparados 3 kg moídas em almofariz de porcelana. Para as amostras referência, ARV 9 e ARC 4, foram preparados 25 kg de material seco e para a ARM 6, foram preparados 4 kg de amostras. 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 em duas rodadas, sendo que a amostra de volumoso, aveia cv. São Carlos (12/01 e 12/13), repetida na primeira e na terceira rodadas; a amostra de concentrado, sorgo em grãos (12/09 e 12/21), repetida na segunda

e na quarta rodadas e a amostra de suplemento mineral, sal mineral para suínos (12/05 e 12/23), repetida na primeira e na quarta rodadas.

Tabela 1. Composição dos lotes com identificação dos materiais de ensaio utilizados no EPLNA ano 12 de 2009.

NR.SEQUENCIA	NR. AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO
1º LOTE	12/01	Volumoso: Aveia cv. São Carlos
	12/02	ARV 9: Braquiária Brizantha
	12/03	Concentrado: Ração para Aves
	12/04	ARC 4: Farelo de Soja
	12/05	Suplemento Mineral: Sal Mineral para Suínos
	12/06	ARM 6: Sal Mineral para Gado de Corte
2º LOTE	12/07	Volumoso: Feno de Capim Tifton
	12/08	ARV 9: Braquiária Brizantha
	12/09	Concentrado: Sorgo em Grãos
	12/10	ARC 4: Farelo de Soja
	12/11	Suplemento Mineral: Sal Mineral para Ovinos
	12/12	ARM 6: Sal Mineral para Gado de Corte
3º LOTE	12/13	Volumoso: Aveia cv. São Carlos
	12/14	ARV 9: Braquiária Brizantha
	12/15	Concentrado: Ração para Caprinos
	12/16	ARC 4: Farelo de Soja
	12/17	Suplemento Mineral: Sal Mineral para Avestruz
	12/18	ARM 6: Sal Mineral para Gado de Corte
4º LOTE	12/19	Volumoso: Capim Coast Cross
	12/20	ARV 9: Braquiária Brizantha
	12/21	Concentrado: Sorgo em Grãos
	12/22	ARC 4: Farelo de Soja
	12/23	Suplemento Mineral: Sal Mineral para Suínos
	12/24	ARM 6: Sal Mineral para Gado de Corte

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 (ARV9 e ARC4), e para as amostras de mistura mineral e ARM6 foram determinados os teores de Ca, P, Cu e Zn.

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 pelos valores calculados do teste F na

Tabela 2, que não houve diferença significativa para as amostras empregadas no EPLNA em 2009, indicando a homogeneidade suficiente desses materiais para o objetivo do Ensaio de Proficiência. Os dados completos da ANOVA estão apresentados no **Anexo A**.

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 obtidos no teste de homogeneidade das amostras utilizadas no EPLNA em 2009.

Amostra	Análise	F
12/01 e 12/13 (Aveia cv. São Carlos)	PB	2,1703
12/07 (Feno de Capim Tifton)	PB	0,8238
12/19 (Capim Coast Cross)	PB	1,2288
12/03 - (Ração para Aves)	PB	1,2795
12/09 e 12/21 (Sorgo em Grãos)	PB	0,7483
12/15 (Ração para Caprinos)	PB	0,5821
12/05 - 23 (Sal Mineral para Suínos)	Ca	0,5255
	P	1,0348
	Cu	2,8513
	Zn	2,2838
12/11 (Sal Mineral para Ovinos)	Ca	1,2902
	P	0,5406
	Fe	1,1477
	Na	1,4380
12/17 (Sal Mineral para Avestruz)	Ca	2,0660
	P	0,8210
	Cu	0,7094
	Fe	1,4944

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, para as análises das amostras de volumosos e concentrados, foi avaliado considerando três grupos de análises, grupo A (**GA**), grupo B (**GB**) e grupo C (**GC**), conforme apresentado na Tabela 3, sendo os resultados expressos nas unidades citadas e corrigidos com base na matéria seca a 105° C. Nas análises de Fibra em Detergente Neutro das amostras de concentrado (amostras 12/03, 12/09, 12/15 e 12/21) e as amostras referência de concentrado ARC4 (12/04, 12/10, 12/16 e 12/22), 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 análises do **GB**.

Tabela 3. Ensaio, abreviações e unidades de concentração previstos no EPLNA, para as amostras de volumosos, concentrados e suplementos minerais.

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, está apresentado o cronograma do EPLNA, onde consta a época a serem realizadas as análises e as datas para envio dos resultados para a coordenação.

Tabela 4. Cronograma para o EPLNA em 2009.

Amostras	Época de análises	Data limite para envio de resultados
12/01 a 12/06	Março e Abril	30/04/2009
12/07 a 12/12	Maio e Junho	30/06/2009
12/13 a 12/18	Julho e Agosto	30/08/2009
12/19 a 12/24	Setembro e Outubro	30/10/2009

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 realizado via Internet, através do Link do Ensaio de Proficiência na página da Embrapa Pecuária Sudeste: <http://eplna.cppse.embrapa.br>. Para acessar a área restrita aos participantes foi digitado

como usuário *eplna* + o número do laboratório e senha de seis números fornecidos pela coordenação (Figuras 2 e 3).

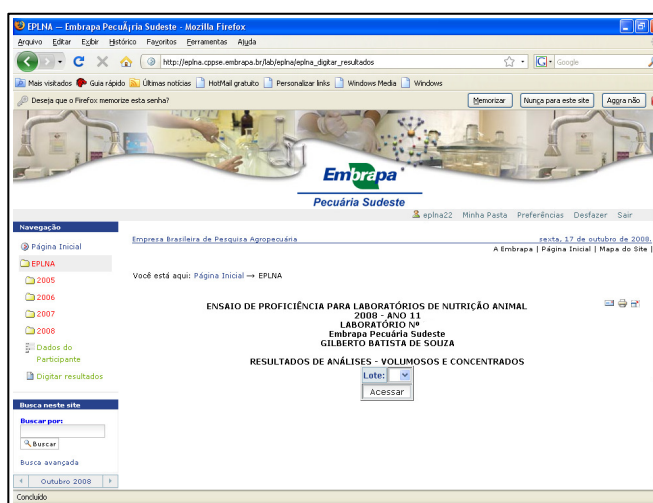


Figura 2. Tela de acesso à digitação de resultados (<http://eplna.cppse.embrapa.br>).

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 métodos recomendado pelas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43-1¹ e pelo protocolo Internacional harmonizado para Ensaio de Proficiência para Laboratórios Analíticos².

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

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 " σ_p " é o desvio padrão alvo.

- ♦ Para a definição dos valores de $\bar{X}$ e σ_p , 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 (σ_p) 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 os valores acima do qual estão presentes outros 25% dos resultados.
- ♦ Para algumas análises, cuja dispersão determinada por meio do **IQN** era muito elevada, foi escolhido desvio padrão alvo, σ_p , 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. Em seguida 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 era maior do que $r_m \times 5,06$, considerando nível de significância de 95 %^{6,7}.
- ♦ 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 ou aceitável** e, portanto não recebeu asterisco; o resultado que ficou no intervalo $2 < |z| < 3$ foi considerado resultado **questionável** e foi sinalizado com um asterisco (*); e o resultado que estiver acima do intervalo $|z| \geq 3$ foi considerado **insatisfatório** e recebeu dois asteriscos (**).
- ♦ Para o cálculo do desempenho dos laboratórios, foi considerada a quantidade de ensaios com desempenho satisfatório e a quantidade de ensaios com asteriscos. Foi designado 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.

$$MP = \frac{[(A1 \times 1) + (A2 \times 2)]}{3}$$

$$ID(\%) = 100 - \left[\frac{N^* \times 100}{NE} \right] - MP$$

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 e avaliar a repetitividade das análises para as amostras que foram repetidas durante o ano: amostras 12/01 e 12/13; 12/09 e 12/21; 12/05 e 12/23 e também uma avaliação da dispersão interlaboratorial, considerando o coeficiente de variação das análises.

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 de volumoso, concentrado e de suplemento mineral, repetidas de forma aleatória em duas rodadas.

- ***Amostra de volumoso – Aveia cv. São Carlos (amostras 12/01 e 12/13).***

A amostra foi repetida nas 1ª e 3ª rodadas. Por meio dos diagramas de dispersão é possível identificar laboratórios dispersos e avaliar a precisão de algumas análises, como exemplos apresentados nas Figuras 4, 5 e 6. Nos exemplos são apresentados os resultados dos laboratórios para a análise de proteína bruta (Figura 4), fibra em detergente ácido (Figura 5) e cálcio (Figura 6). Nos diagramas, os resultados da amostra 12/01 estão localizados nas abscissas (eixo x) e os resultados da amostra 12/13 estão indicados nas ordenadas (eixo y). A linha pontilhada perpendicular ao eixo x é o valor da mediana para a amostra 12/01 e a linha pontilhada perpendicular ao eixo y é o valor da mediana para a amostra 12/13. Os resultados que estão afastados do eixo central e do eixo maior (eixo transversal) indicam a presença de erro aleatório na realização das análises e os resultados que estiverem no eixo maior, mas distante do eixo central indicam a presença de erro sistemático. O erro aleatório afeta a precisão das análises, sendo que quanto maior este tipo de erro menor a precisão dos resultados, ou seja, mais espalhados estarão os resultados em torno da mediana ou da média (ponto central). O

erro sistemático está relacionado com seu erro absoluto, isto é, com a proximidade do valor medido em relação ao valor verdadeiro e dessa forma afeta a exatidão dos resultados. Os erros sistemáticos, em geral, são derivados de erros de métodos, erros operacionais, erros pessoais e erros devidos à instrumentação analítica, apresentam comportamento unilateral resultando em um desvio constante nos resultados, tem causas assimiláveis, sendo geralmente caracterizados por conservarem o mesmo valor em medições sucessivas.

Na Figura 4, os laboratórios 10, 29 e 47 apresentaram resultados distantes do ponto central e do eixo maior, indicando a presença de erro aleatório na realização desse ensaio. Na Figura 5, para a análise de FDA, observa-se erro aleatório dos resultados do laboratório 49, porém, os laboratórios 6, 23 e 29 apresentam erro sistemático.

Para a análise de cálcio (Figura 6) é possível observar que os laboratórios 10, 11, 24, 36 e 55 apresentaram resultados distintos para as duas amostras, caracterizando erro aleatório. Outra observação importante é quanto aos resultados do laboratório 29, este apresentou resultados próximos ao eixo maior e distante do eixo central, indicando boa precisão, porém com erro sistemático em sua rotina analítica.

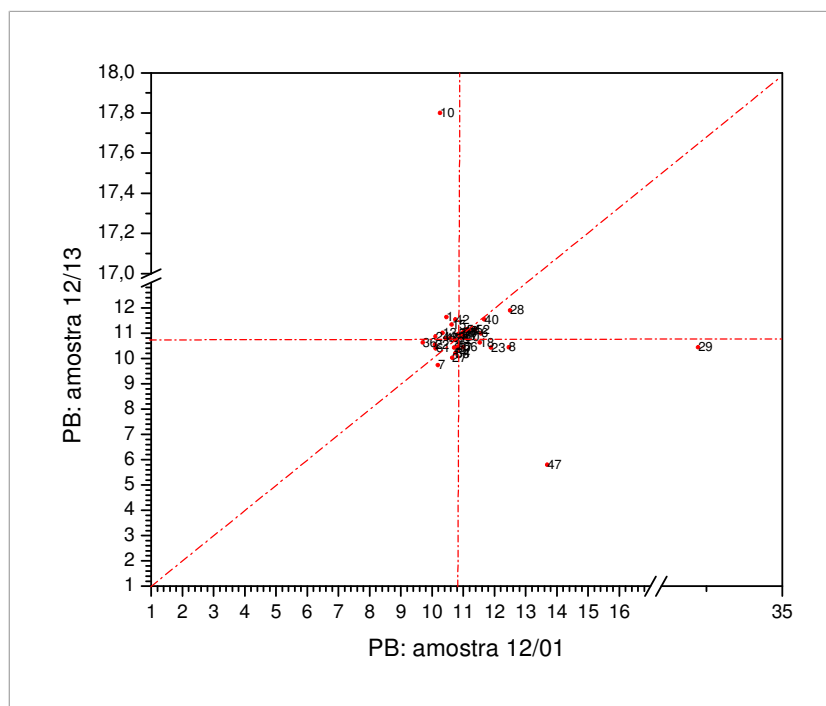


Figura 4. Diagrama de dispersão para o ensaio proteína bruta (PB) da amostra de volumoso repetida, 12/01 e 12/13.

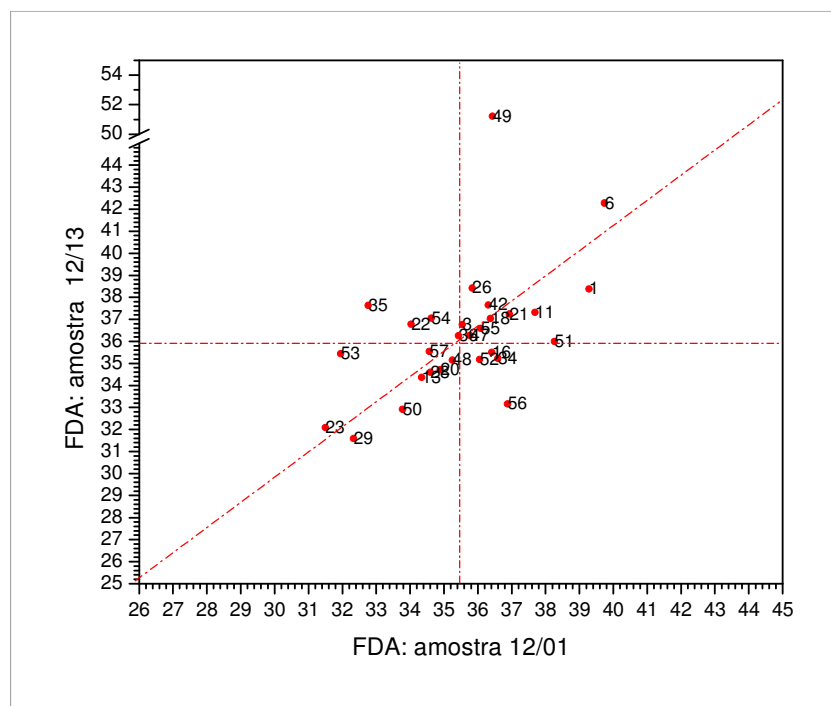


Figura 5. Diagrama de dispersão para o ensaio fibra em detergente ácido (FDA) da amostra de volumoso repetida, 12/01 e 12/13.

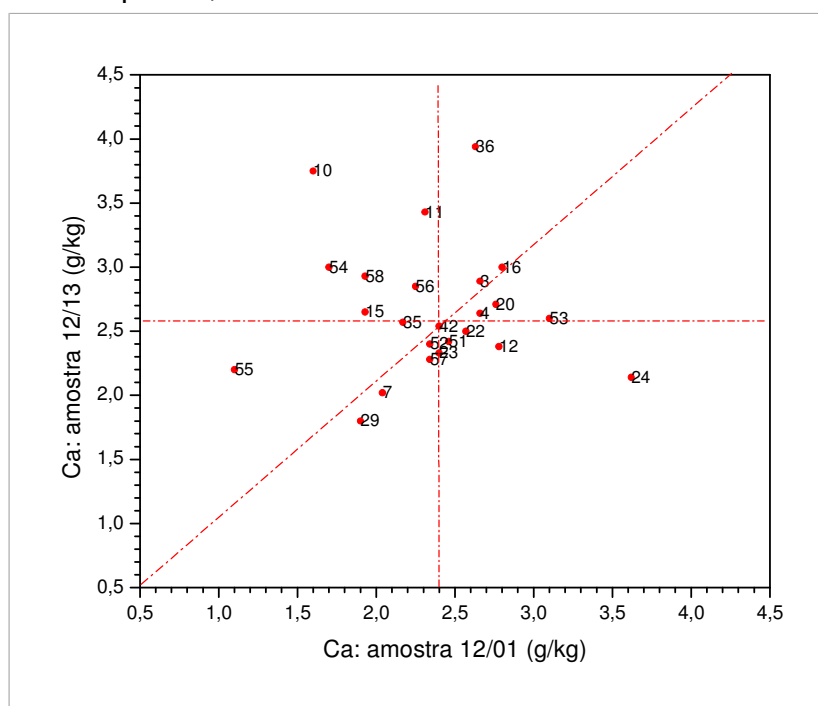


Figura 6. Diagrama de dispersão para o ensaio cálcio (Ca) da amostra de volumoso repetida, 12/01 e 12/13.

- **Amostra de concentrado – Sorgo em grãos (amostras 12/09 e 12/21).**

A amostra de sorgo em grãos foi repetida nas rodadas n.º 2 e 4. Os diagramas de dispersão para as análises de cinzas, FDN e P são apresentados respectivamente nas Figuras 7, 8 e 9. Para a análise de cinzas observa-se pouca dispersão nos resultados dos

laboratórios, a exceção dos laboratórios nº 06, 13 e 42, os quais apresentaram resultados com baixa precisão quando comparados com os resultados dos demais laboratórios.

Para a análise de FDN os laboratórios nº 6, 26 e 56 apresentaram resultados com características de erro aleatório e o laboratório nº 35, 42 e 47 com erro sistemático. Para a análise de P (Figura 9) o laboratório nº 35 apresentou resultados com erro aleatório, prejudicando a precisão da análise.

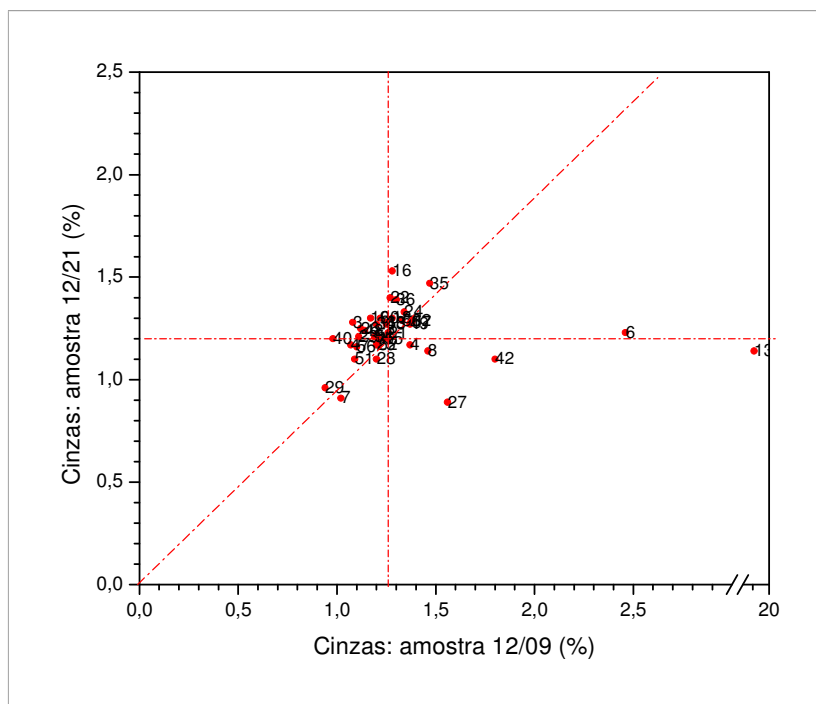


Figura 7. Diagrama de dispersão para a análise de cinzas da amostra de concentrado repetida, 12/09 e 12/21.

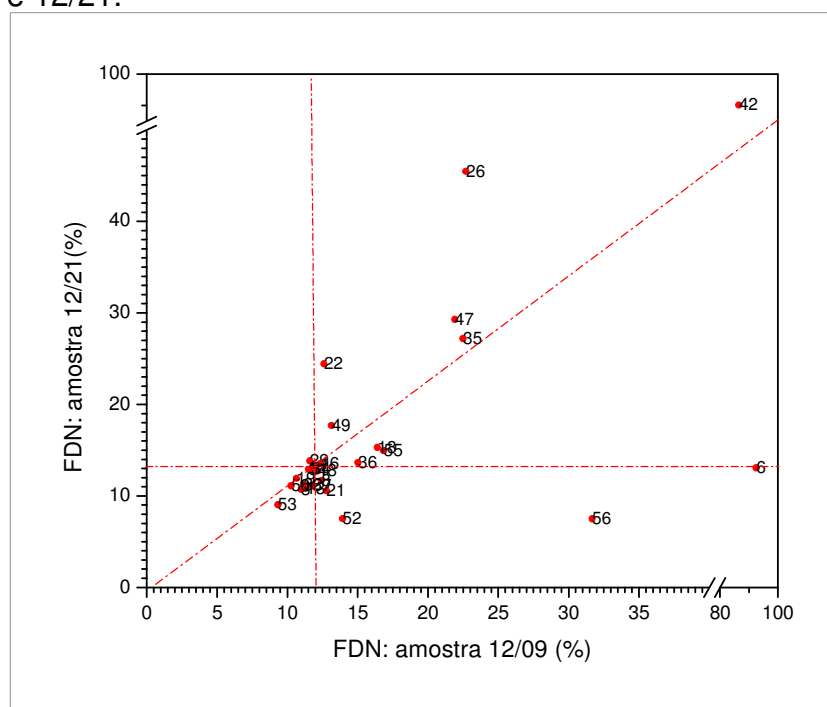


Figura 8. Diagrama de dispersão para a análise de fibra em detergente neutro da amostra de concentrado repetida, 12/09 e 12/21.

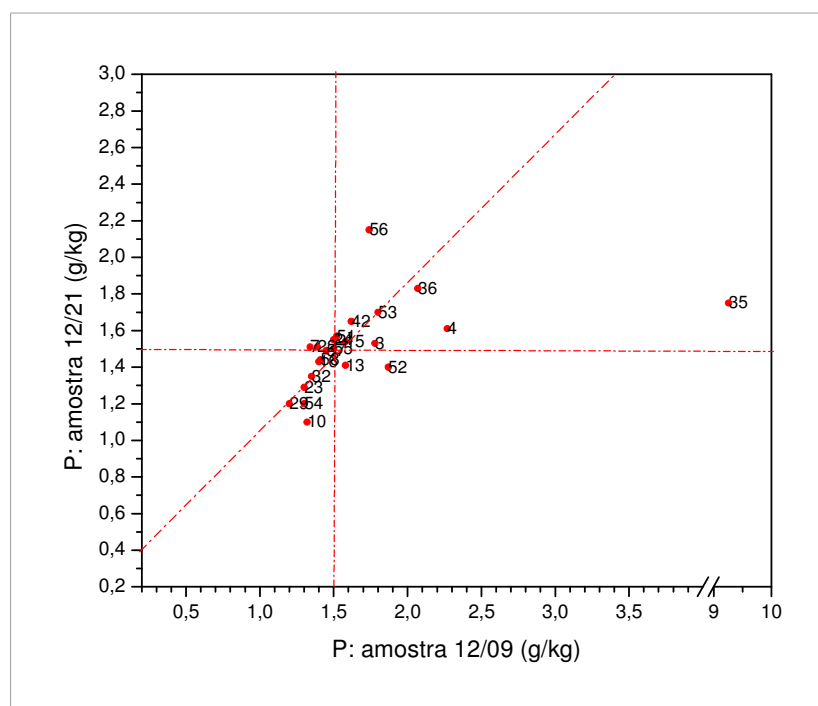


Figura 9. Diagrama de dispersão para a análise de fósforo da amostra de concentrado repetida, 12/09 e 12/21.

- ***Amostra de suplemento mineral – sal mineral para suínos (amostras 12/05 e 12/23).***

A amostra de mistura mineral, sal mineral para suínos, foi repetida nas rodadas n.º 1 e 4. Por meio do diagrama de dispersão para a análise de cálcio (Figura 10) mostra laboratórios com erro aleatório (laboratórios 24 e 54) e também se observa tendência a erro sistemático para maioria dos laboratórios, ressaltando-se os laboratórios 12, 21 e 40. Para a análise de cobre (Figura 11) observa-se elevada dispersão nos resultados de alta quantidade de laboratórios. Embora os resultados médios das análises das duas amostras não apresentarem diferença significativa, foi observada dispersão expressivas dos laboratórios para a maioria das análises, principalmente para os macronutrientes. Dessa forma, o ID obtido pelo laboratórios para estas amostras não foi considerado para o cálculo do ID final dos laboratórios.

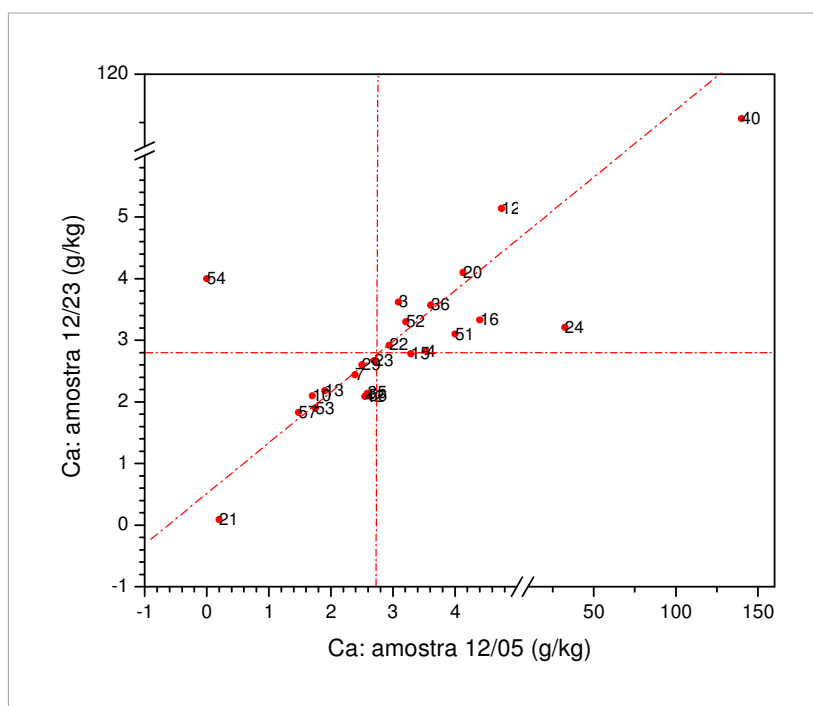


Figura 10. Diagrama de dispersão para a análise de cálcio (Ca) da amostra de misturar mineral repetida, 12/05 e 12/13.

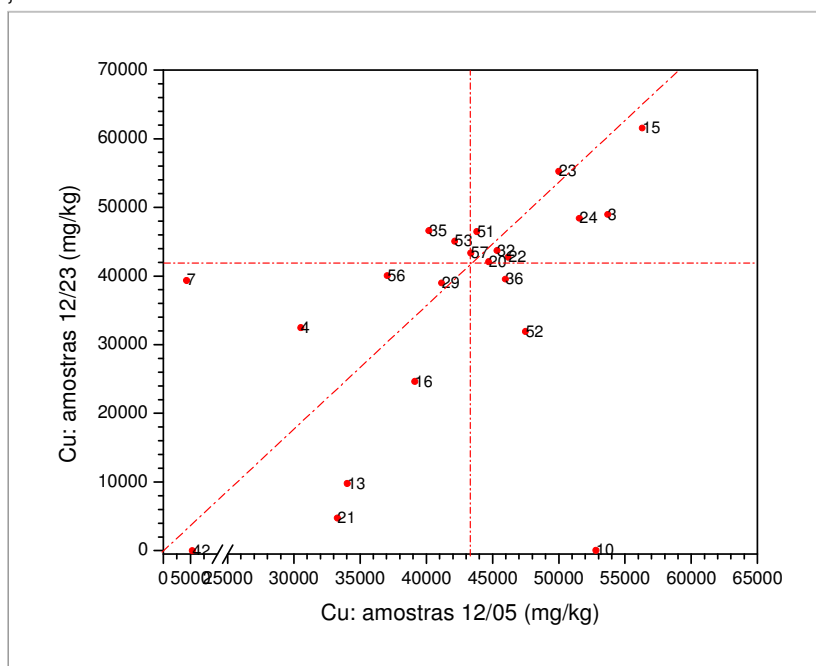


Figura 11. Diagrama de dispersão para a análise de cobre (Cu) da amostra de misturar mineral repetida, 12/05 e 12/23.

Índice de desempenho

Para o cálculo do índice de desempenho (ID), foi considerada a relação entre os resultados com conceito satisfatório e a quantidade de resultados enviados pelo laboratório (conforme descrito no tópico sobre avaliação estatística, Fórmulas 1 e 2), sendo o ID determinado de forma agrupada, de acordo com os seguintes grupos de análise:

- ✚ **Grupo A:** MS, PB, FDN, FDA, FB, MM e EE;
- ✚ **Grupo B:** Ca, Mg, P, K, Na, Cu, Fe, Mn e Zn;
- ✚ **Grupo C:** DIVMS, Lignina, NIDA, NIDN, NNP, NITBF;

Nas Tabelas 5, 6 e 7, são apresentados os índices de desempenho obtidos pelos laboratórios considerando as amostras de volumosos, concentrados e suplementos minerais, respectivamente para os grupos A e B e C. Os índices estão informados para cada amostra e agrupados pelo tipo da matriz, assim os responsáveis pelos laboratórios poderão observar em qual amostras ou tipo de matriz obteve menor valor de desempenho, e dessa maneira avaliar o controle interno de qualidade para corrigir eventuais fontes de erros.

Considerando todas as amostras, os três tipos de matriz e todos os analitos (**GA**, **GB** e **GC**) no 12º ano EPLNA foram realizados um total de 4853 análises, sendo que deste total 4114 análises apresentaram desempenho satisfatório, ou seja, 84,8%, e foram consideradas insatisfatórias ou questionáveis 739 análises (15,2%). Para as amostras de volumosos foram realizadas 2007 análises, sendo que 13,2% destas foram consideradas com desempenho insatisfatório ou questionável. Para as amostras de concentrados foram realizadas 2015 análises sendo que 14,9% destas obtiveram conceitos insatisfatórios ou questionáveis. Para as amostras de suplementos minerais foram realizadas 831 análises sendo que 21,1% destas obtiveram conceitos insatisfatórios ou questionáveis.

Observa-se que o valor médio dos índices de desempenho, considerando todas as análises do **GA**, foi de 84,5%, para as análises do **GB** o índice de desempenho médio foi de 79,1% e para as análises do **GC** o índice de desempenho médio foi de 80,4% .

Devido a elevada variabilidade nos resultados para a maioria das análises das amostras de suplemento mineral, 12/05 e 12/23, e pelo motivo de que alguns laboratórios encontraram dificuldades quanto a repetitividade para alguns analitos (exemplos citados nas Figuras 10 e 11), dificuldades estas comunicada à coordenação durante o ano, não foi considerado o desempenho dos laboratórios no cálculo do ID médio, grupo B ($\overline{ID}_{GB}$). Como é possível observar por meio do gráfico da Figura 12, não houve alteração significativa com a exclusão dos valores do desempenho das amostras 12/05 e 12/23 para o cálculo do $\overline{ID}_{GB}$ e, portanto, permaneceram os mesmos laboratórios com direito ao uso do selo de qualidade (conforme critérios estabelecidos no protocolo do EPLNA, que considera $ID \geq 70\%$). Importante salientar que o calculo do valor do $\overline{ID}$ é robusto e seu valor não se altera de forma significativa por um pequeno grupo de análises e ou amostras que possam ser rejeitadas para o cálculo do desempenho global.

Tabela 5. Valores do Índice de Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 12 do EPLNA para a análises do **GRUPO A** (MS, PB, FDN, FDA, FB, Cinzas e EE).

ANÁLISES DO GRUPO A											
LAB.	VOLUMOSO					CONCENTRADO					$\overline{ID}_{GA}$
	12/01	12/07	12/13	12/19	$\overline{ID}_{GA-V}$	12/03	12/09	12/15	12/21	$\overline{ID}_{GA-C}$	
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (%)										
1	70,8		100,0	100,0	90	85,0		70,8	85,4	80	85
2	100,0	85,0			93	100,0	100,0			100	96
3	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100
4	100,0	100,0	100,0	100,0	100	79,7	100,0	79,7	79,7	85	92
5	49,0				49	100,0				100	75
6	56,1	70,1	70,1	85,4	70	55,5	55,5	70,4	85,4	67	69
7	100,0	100,0	74,7	100,0	94	100,0	49,0	74,7	49,0	68	81
8	79,7	83,0	100,0	100,0	91	58,7	82,7	79,7	70,4	73	82
10	49,3	55,1	17,7	32,3	39	49,3	40,2	17,3	0,0	27	33
11	100,0		85,4		93	85,0		100,0		93	93
12	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100
13	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100,0	85,0	100,0	100,0	96	98
15	66,3	66,3	100,0	100,0	83	100,0	100,0	100,0	100,0	100	92
16	79,3	100,0	100,0	100,0	95	79,7	83,0	100,0	70,4	83	89
18	100,0	100,0	100,0	100,0	100	10,3	100,0	100,0	100,0	78	89
19		100,0	100,0	100,0	100		100,0	100,0	100,0	100	100
20	66,0		100,0	100,0	89	100,0		100,0	79,3	93	91
21	100,0	85,4	100,0	100,0	96	100,0	100,0	85,0	85,4	93	94
22	100,0	100,0	85,4	85,4	93	100,0	100,0	85,0	85,0	93	93
23	85,4	100,0	70,8	70,1	82	100,0	100,0	83,0	100,0	96	89
24	66,3	100,0	100,0	100,0	92	100,0	100,0	100,0	100,0	100	96
25		55,8	70,8	55,8	61		100,0	100,0	83,0	94	78
26	100,0	100,0	100,0	59,0	90	100,0	79,3	79,7	79,3	85	87
27	24,0	49,3	74,7	74,7	56	74,7	74,7	49,0	74,3	68	62
28	85,4	100,0	85,4	100,0	93	100,0	100,0	100,0	100,0	100	96
29	70,4	100,0	85,4	85,4	85	85,4	85,4	100,0	85,4	89	87
32	100,0	100,0		100,0	100	100,0	100,0		100,0	100	100
34	100,0	100,0	100,0	79,3	95	83,0	100,0	100,0	59,3	86	90
35	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100,0	85,0	85,0	70,4	85	93
36	70,8	70,4	100,0	70,8	78	100,0	100,0	100,0	85,0	96	87
38						100,0	74,7	74,3	59,3	77	77
39							59,0	79,3		69	69
40	100,0	100,0	79,7	100,0	95	70,1	79,3	100,0	100,0	87	91
42	83,0	82,7	100,0	100,0	91	65,7	48,3	31,3	65,3	53	72
47	82,7	100,0	65,3	100,0	87	82,7	82,7	82,7	82,7	83	85
48	100,0	100,0	100,0	100,0	100	83,0	100,0	100,0	100,0	96	98
49	70,1	70,1	41,2	100,0	70	70,1	70,8	55,8	100,0	74	72

Continuação Tabela 5....

Continuação Tabela C-...

ANÁLISES DO GRUPO A											
LAB.	VOLUMOSO					CONCENTRADO					$\overline{ID}_{GA}$
	12/01	12/07	12/13	12/19	$\overline{ID}_{GA-V}$	12/03	12/09	12/15	12/21	$\overline{ID}_{GA-C}$	
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (%)										
50	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100,0	85,4	96	98
51	100,0	100,0	100,0	100,0	100	85,4	100,0	85,4	100,0	93	96
52	100,0	85,4	85,4	85,0	89	85,4	100,0	100,0	55,1	85	87
53	85,4	100,0	100,0	100,0	96	100,0	100,0	100,0	100,0	100	98
54	65,3	100,0	85,0	85,4	84	58,7	100,0	85,0	66,0	77	81
55	85,4	85,4	100,0	100,0	93	70,1	83,0	70,4	100,0	81	87
56	85,4	100,0	85,0	85,4	89	100,0	55,5	70,1	70,1	74	81
57	100,0	70,8	100,0	100,0	93	100,0	100,0	85,4	100,0	96	95
58	100,0	100,0	100,0	74,7	94	79,7	100,0	79,7	74,3	83	89
59	23,3	0,0			12			79,3		79	34
60			100,0		100	58,7	79,3	100,0	79,3	79	83
61	100,0	79,7			90	100,0	79,7			90	90
62				100,0	100				32,0	32	66
63				70,8	71				55,5	55	63
64				85,4	85				70,8	71	78
65				70,1	70				70,1	70	70
Média	84	88	90	90	87	86	87	85	81	84	84

Sendo: $\overline{ID}_{GA-V}$ = índice de desempenho médio do grupo A para as amostras de volumoso; $\overline{ID}_{GA-C}$ = índice de desempenho médio do grupo A para as amostras de concentrado; $\overline{ID}_{GA}$ = índice de desempenho médio do grupo A para todas as amostras de volumoso e concentrado.

Tabela 6. Valores do Índice de Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 12 do EPLNA para as análises do **GRUPO B** (macro e micronutrientes: Ca, Mg, P, K, Na, Cu, Fe, Mn e Zn).

ANÁLISES DO GRUPO B																
LAB.	VOLUMOSO					CONCENTRADO					Mistura Mineral					$\overline{ID}_{GB}$
	12/01	12/07	12/13	12/19	$\overline{ID}_{GB-V}$	12/03	12/09	12/15	12/21	$\overline{ID}_{GB-C}$	12/05	12/11	12/17	12/23	$\overline{ID}_{GB-SM}$	
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (%)															
3	88,6	100,0	87,2	86,8	91	88,2	88,6	87,2	86,8	88	88,2	60,8	87,2	100,0	84	87
4	76,4	76,8	76,4	76,4	77	88,2	65,0	88,2	65,0	77	64,7	76,8	77,1	64,7	71	75
7	88,6	88,6	88,2	100,0	91	100,0	100,0	77,1	100,0	94	52,9	100,0	88,6	100,0	85	90
10	18,2	65,0	64,7	47,7	49	42,1	88,2	64,7	73,7	67	88,6	100,0	76,4	34,2	75	64
11	100,0		49,7		75	100,0		100,0		100			49,3		49	80
12	100,0	83,0	100,0	100,0	96	83,0	83,0	100,0	83,0	87	65,7	100,0	100,0	79,7	86	90
13	88,6	100,0		64,7	84	41,8	100,0		77,1	73	65,0	64,7		29,7	53	70
15	100,0	86,8	86,8	74,0	87	100,0	86,8	100,0	100,0	97	74,0	100,0	100,0	87,2	90	91
16	100,0	70,4	88,6	100,0	90	100,0	70,4	100,0	77,1	87	70,4	55,8	6,4	53,2	46	74
18	100,0				100	49,3				49						75
20	88,2		100,0	88,2	92	88,6		88,2	88,2	88	100,0		73,7	87,2	87	89
21											88,6	53,6	18,2	53,2	53	53
22	100,0	100,0	100,0	88,2	97	100,0	100,0	100,0	88,2	97	100,0	88,2	0,0	100,0	72	89
23	100,0	88,2	65,3	76,8	83	100,0	76,4	77,1	88,2	85	100,0	65,3	100,0	100,0	91	86
24	76,8	100,0	100,0	88,2	91	88,2	88,2	100,0	100,0	94	65,3	76,8	88,6	100,0	83	89
29	100,0	88,6	88,6	88,6	91	61,2	100,0	88,6	88,6	85	88,2	60,8	88,6	88,2	81	86
32	100,0	88,6		76,4	88	86,8	100,0		88,6	92	76,4	77,1		55,5	70	83
35	88,2	100,0	88,6	88,6	91	100,0	65,0	88,6	88,6	86	88,2	76,4	100,0	76,8	85	87
36	100,0	88,6	65,0	65,0	80	64,7	88,6	76,4	65,3	74	100,0	88,2	88,2	76,4	88	81
39							32,3	66,0		49		100,0	100,0		100	75

Continuação Tabela 6.....

ANÁLISES DO GRUPO B																
LAB.	VOLUMOSO					CONCENTRADO					Mistura Mineral					$\overline{ID}_{GB}$
	12/01	12/07	12/13	12/19	$\overline{ID}_{GB-V}$	12/03	12/09	12/15	12/21	$\overline{ID}_{GB-C}$	12/05	12/11	12/17	12/23	$\overline{ID}_{GB-SM}$	
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (%)															
40											0,0	0,0	100,0	49,3	37	37
42	70,1	48,0	100,0	61,2	70	85,0	86,8	100,0	100,0	93	40,2	73,7	60,5	8,5	46	70
50	100,0	49,3			75	100,0	49,3			75	100,0	100,0			100	83
51	53,6	100,0	100,0	88,6	86	100,0	100,0	100,0	100,0	100	88,6	100,0	100,0	100,0	97	94
52	65,0	88,2	53,2	88,2	74	88,6	53,2	100,0	76,8	80	100,0	88,2	100,0	88,6	94	83
53	76,4	88,2	76,8	88,2	82	100,0	88,6	88,6	88,2	91	100,0	88,6	76,8	100,0	91	88
54	100,0	100,0	100,0	49,3	87	100,0	49,3	100,0	0,0	62	49,7	100,0	49,7	49,3	62	71
55	49,7	100,0	100,0	100,0	87		100,0	100,0	100,0	100		100,0	100,0	49,3	83	90
56	100,0	88,2	65,3	53,6	77	100,0	65,0	76,8	41,1	71	76,4	88,2	53,2	88,2	77	75
57	88,2	100,0	88,2	100,0	94	100,0	77,1	100,0	88,2	91	76,8	100,0	88,6	65,0	83	89
58	100,0	100,0	100,0	49,3	87	100,0	49,3	100,0	100,0	87		100,0	49,3		75	85
60			76,4		76			88,6		89			65,0		65	77
61		100,0			100		100,0			100	100,0	65,3			83	91
62				100,0	100				0,0	0				100,0	100	67
65				100,0	100				0,0	0						50
Média	86	88	84	81	86	87	80	91	76	79	78	81	74	73	77	79

Sendo: $\overline{ID}_{GB-V}$ = índice de desempenho médio do grupo B para as amostras de volumoso; $\overline{ID}_{GB-C}$ = índice de desempenho médio do grupo A para as amostras de concentrado; $\overline{ID}_{GB-SM}$ = índice de desempenho médio do grupo B para as amostras de suplemento mineral; $\overline{ID}_{GB}$ = índice de desempenho médio do grupo B para todas as amostras de volumos, concentrado e suplemento mineral.

Tabela 7. Valores do Índice de Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 12 do EPLNA para a análises do **GRUPO C** (DIVMS, Lignina, NIDA, NIDN, NNP, NITBF).

ANÁLISES DO GRUPO C											
LAB.	VOLUMOSO					CONCENTRADO					$\overline{ID}_{GC}$
	12/01	12/07	12/13	12/19	$\overline{ID}_{GC-V}$	12/03	12/09	12/15	12/21	$\overline{ID}_{GC-C}$	
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (%)										
2	100,0	100,0			100	100,0	100,0			100	100
3	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100,0		100,0	100,0	100	100
8		100,0	100,0	66,0	89			100,0	32,0	66	80
11	49,3		100,0		75	100,0		100,0		100	87
16	100,0	100,0	66,0	100,0	91	100,0	100,0	100,0	49,3	87	89
18	100,0	100,0	100,0	100,0	100	0,0	100,0	100,0	100,0	75	88
19		100,0	100,0		100		100,0	0,0		50	75
20	100,0		100,0	100,0	100				100,0	100	100
21	66,0	66,0	32,3	49,3	53	66,3	66,0	66,0	49,3	62	58
22	65,7	100,0	66,0	83,0	79	83,0	100,0	82,7	100,0	91	85
23	0,0	0,0			0	100,0	100,0			100	50
25		100,0	100,0	100,0	100		0,0	100,0	100,0	67	83
26			100,0	100,0	100			0,0	100,0	50	75
28	0,0	100,0	100,0	100,0	75	100,0	0,0	0,0	0,0	25	50
29	100,0	100,0	100,0	100,0	100	66,0	82,7	65,3	65,3	70	85
32	100,0	100,0		100,0		100,0	100,0		100,0	100	100
34			100,0		100			100,0		100	100
35	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100
36	49,0	100,0	74,3	74,3	74	100,0	100,0	100,0	100,0	100	87
42	0,0	100,0	100,0	100,0	75	100,0	32,3	66,0	100,0	75	75
47	48,7	100,0	100,0	49,0	74	48,7	48,7	74,3	74,3	62	68
48	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100,0	100,0	100	100
50				0,0	0				100,0	100	50
52	100,0	66,0	0,0	32,0	50	100,0	100,0	66,3	0,0	67	58
63				0,0	0				100,0	100	50
64				79,3	79				79,3	79	79
65				100,0	100				100,0	100	100
Média	71	91	87	79	77	86	78	75	80	82	80

Sendo: $\overline{ID}_{GC-v}$ = índice de desempenho médio do grupo C para as amostras de volumoso; $\overline{ID}_{GC-c}$ = índice de desempenho médio do grupo C para as amostras de concentrado; $\overline{ID}_{GC}$ = índice de desempenho médio do grupo C para todas as amostras de volumoso e concentrado.

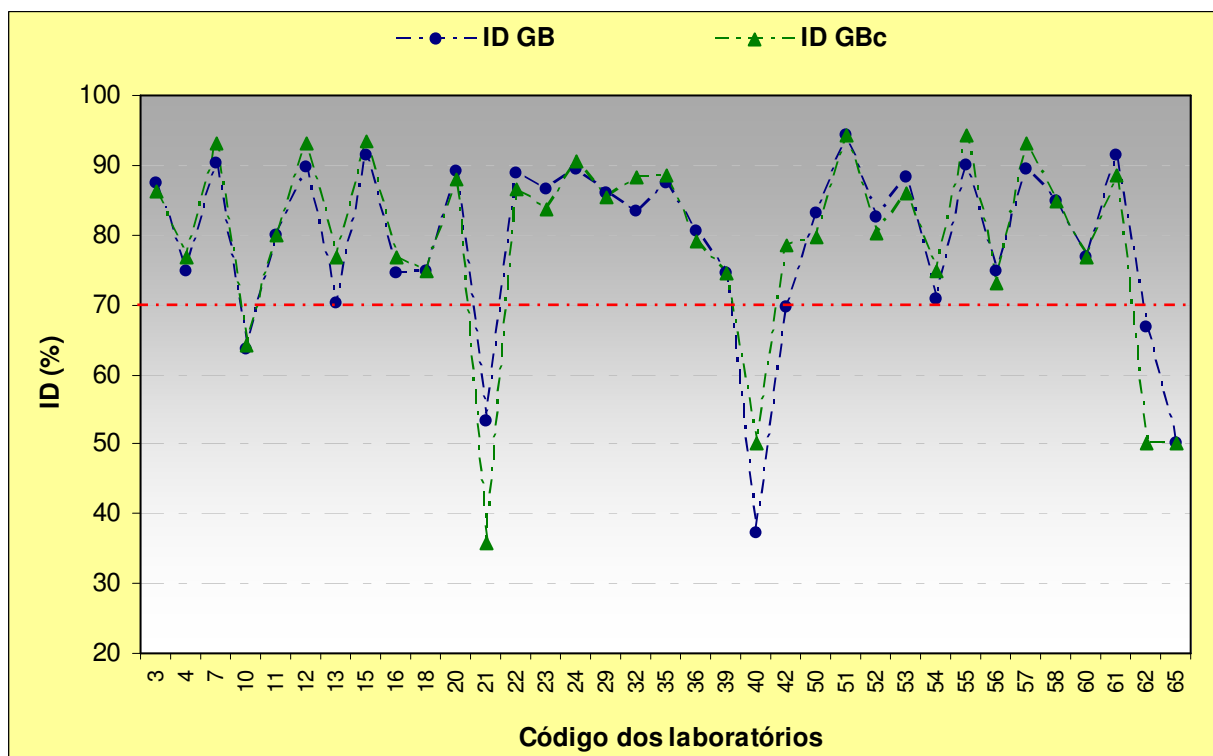


Figura 12. Valores do índice de desempenho dos laboratórios para as análises do grupo B considerando; $\overline{ID}_{GB}$: valor médio do ID considerando todas as amostras; $\overline{ID}_{GBc}$: valor médio do ID sem considerar as amostras de suplemento mineral 12/05 e 12/23.

Na Figura 13, é apresentado um resumo geral do ID por meio de gráfico de Box-Plot para as amostras de volumosos, concentrados e de suplemento mineral (Grupo A, Grupo B e Grupo C). 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 entre grupos e dessa forma é possível observar que os laboratórios estão mais dispersos com relação ao desempenho em realizar as análises do grupo C (GCV e GCC) e a maior diferença entre o valor mínimo e máximo de desempenho é observado para as análises de grupo B para as amostras de concentrado (GBC).

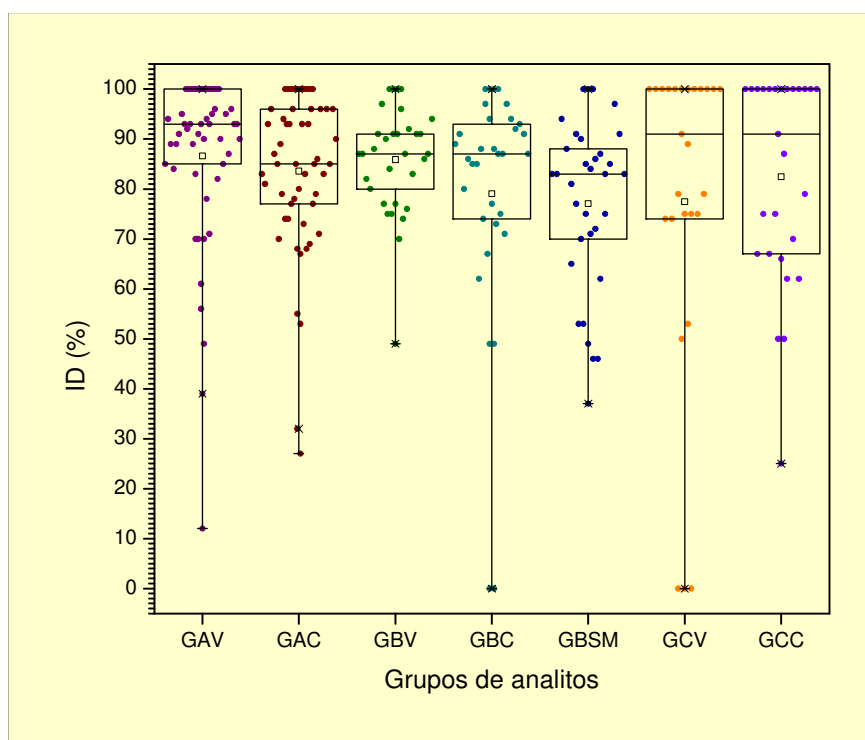


Figura 13. Gráfico de Box-Plot com os índices de desempenho para as análises de volumosos, concentrados e suplemento mineral.

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 geral sobre a 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 14, 15 e 16 são informados os valores dos coeficientes de variação para cada análise realizada respectivamente para as amostras de volumosos, de concentrados e de suplementos minerais. 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 para as amostras de volumosos e concentrados das análises do **grupo A** foi $cv = 10,9\%$, para as análises do **grupo B** foi $cv = 21,1\%$ e para as análises do **grupo C** foi $cv = 30,7\%$. A média do coeficiente de variação para as amostras de suplementos minerais para as análises do **grupo B** foi $cv = 38,1\%$.

Dentre as análises do **GA** (Figura 14) a análise com menor variabilidade interlaboratorial, considerando todas as amostras, foi a PB cujo cv médio, foi de $6,1\%$. No entanto, as análises de fibras, FDA, FDN e FB, para as amostras de concentrados

apresentaram valores de coeficientes de variação médios respectivamente iguais a 21,8%, 19,9% e 22,9%. A variabilidade interlaboratorial para as análises de FDA, FDN e FB foi maior para as amostras de concentrados do que para as amostras de volumosos, que apresentaram cv médios igual a 5,9%, 3,4% e 7,1%. Este desempenho inferior dos laboratórios para as amostras de concentrados para estas análises, principalmente para a análise de FDN, possivelmente se deve pela dificuldade de solubilização do amido, presente em nestes tipos de amostras, durante as análises.

Para as análises do **grupo B** (Figura 15) das amostras de volumosos e concentrados, a menor variabilidade foi para a análise de fósforo, coeficiente de variação médio igual a 9,8%, e o analito com maior variabilidade foi o sódio com coeficiente de variação médio igual a 62,8%. Considerando as análises do **grupo C** (Figura 16), o coeficiente de variação para a análise de nitrogênio insolúvel em tampão borato-fosfato apresentou o menor coeficiente de variação ($cv = 4,5\%$), entretanto, as outras análises das frações nitrogenadas apresentaram elevado valores de coeficientes de variação.

Considerando-se as análises do **grupo B** (Figura 17) para as amostras de suplementos minerais, o valor médio do coeficiente de variação foi igual a 38,1%, sendo que entre os macronutrientes o cálcio foi o analito com menor cv médio ($cv = 24,8\%$) e para os micronutrientes o manganês foi o analito que apresentou o menor cv ($cv = 16,4\%$). Salienta-se que devido a elevada variabilidade observada para as amostras 12/05 e 12/23, estas não foram consideradas para a avaliação do desempenho dos laboratórios.

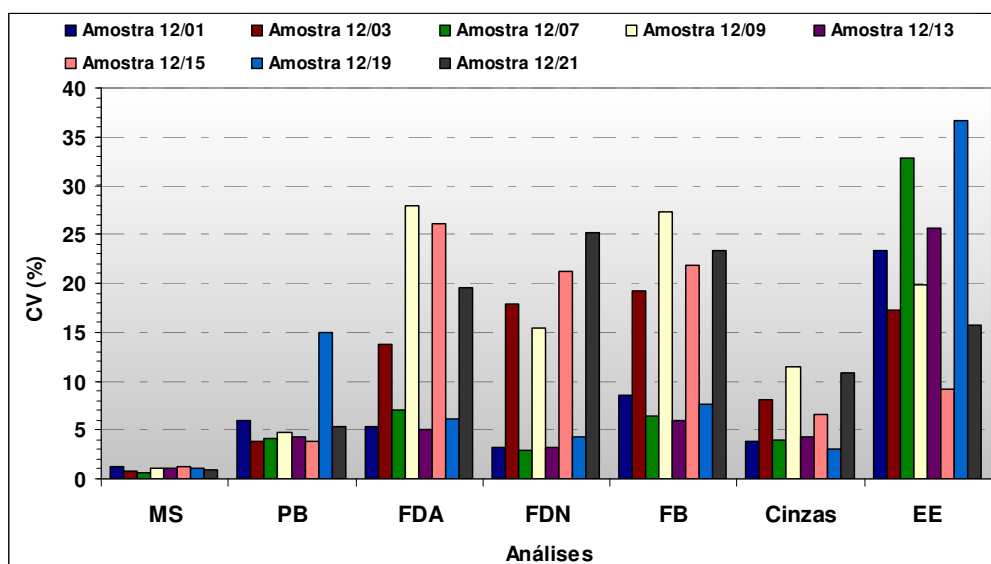


Figura 14. Valores dos coeficientes de variação das análises do grupo A, realizadas para as amostras de volumosos e concentrados.

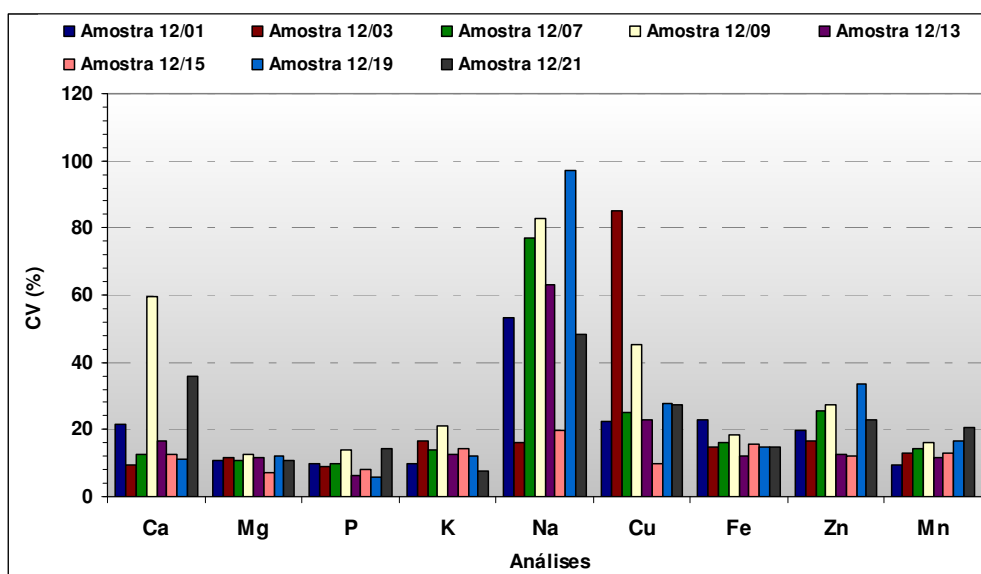


Figura 15. Valores dos coeficientes de variação das análises do grupo B, realizadas para as amostras de volumosos e concentrados.

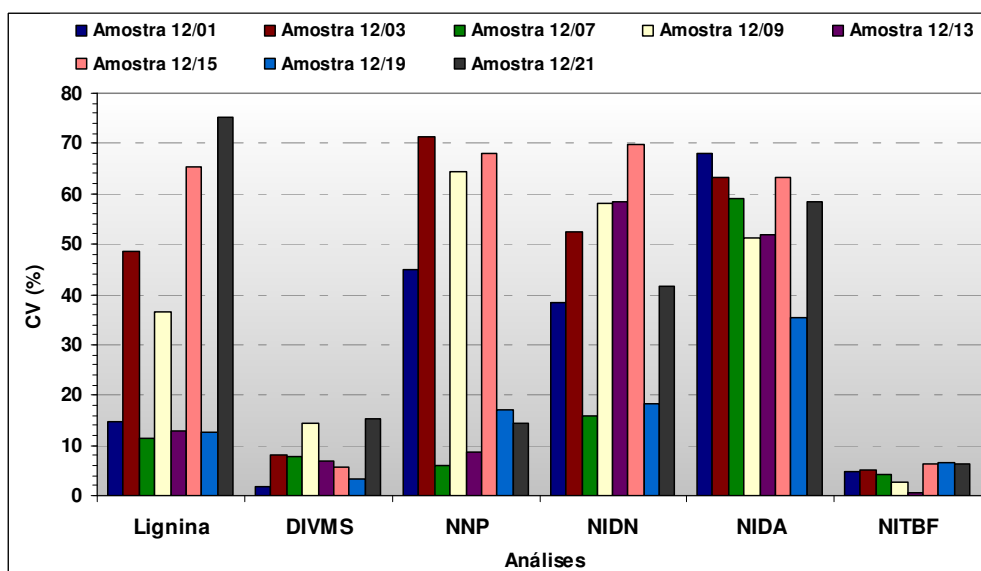


Figura 16. Valores dos coeficientes de variação das análises do grupo C, realizadas para as amostras de volumosos e concentrados.

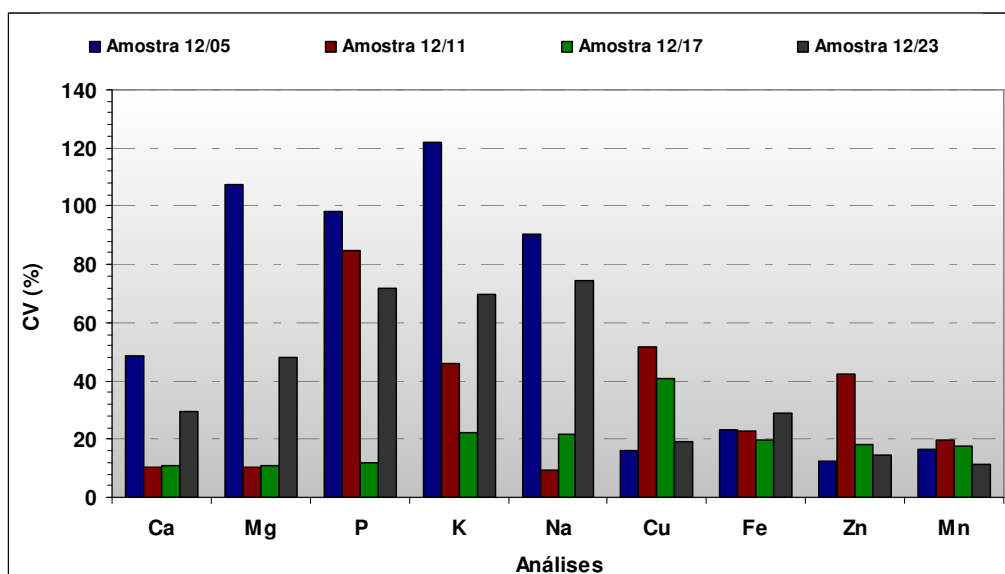


Figura 17. Valores dos coeficientes de variação das análises do grupo B, realizadas para as amostras de suplementos minerais.

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, **Ensaios de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais** - Parte 1: Desenvolvimento e Operação de Programas de Ensaios 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.
7. SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. de A.; SANTO, V. R. D.; PICCHI, C. M. C.; GUIMARAES, E. da S.; JUNIOR, W. B. Proficiency testing of animal nutrition laboratories. **Accreditation and Quality Assurance**, v.14, N.8-9, p. 455-460, 2009

ANEXO A

Informações sobre a análise de variância de fator único empregada para os testes de homogeneidade para as amostras do EPLNA ano 12 (2009).

AMOSTRAS DE VOLUMOSOS							
Amostras 12/01 e 12/13 (Aveia cv. São Carlos)							
PB	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
	Entre grupos	0,4636	9	0,05151	2,17025	0,12162	3,02038
	Dentro dos grupos	0,2373	10	0,02373			
	Total	0,7009	19				
Amostras 12/07 (Feno de Capim Tifton)							
PB	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	1,3177	9	0,1464	0,8238	0,6096	3,0204
	Dentro dos grupos	1,7772	10	0,1777			
	Total	3,0949	19				
Amostra 12/19 (Capim Coast Cross)							
PB	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	1,8352	9	0,2039	1,2288	0,3742	3,0204
	Dentro dos grupos	1,6595	10	0,1659			
	Total	3,4947	19				
AMOSTRAS DE CONCENTRADOS							
Amostra 12/03 - (Ração para Aves)							
PB	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	5,3618	9	0,5958	1,2795	0,3514	3,0204
	Dentro dos grupos	4,6560	10	0,4656			
	Total	10,0177	19				
Amostras 12/09 e 12/21 (Sorgo em Grãos)							
PB	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	0,47758	9	0,05306	0,74834	0,66319	3,02038
	Dentro dos grupos	0,70910	10	0,07091			
	Total						
Amostra 12/15 (Ração para Caprinos)							
PB	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	0,8514	9	0,0946	0,5821	0,7856	3,0204
	Dentro dos grupos	1,6250	10	0,1625			
	Total	2,4764	19				

SQ = soma dos quadrados; MQ = valores quadrados médios; GL = graus de liberdade; valor-P = probabilidade de que a amostra é homogênea (assumindo que a hipótese nula seja verdadeira, ou seja, $\text{valor-P} \geq 0,05$).

AMOSTRAS DE SUPLEMENTOS MINERAIS							
Amostra 12/05 - 23 (Sal Mineral para Suínos)							
Ca	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	0,9753	9	0,1084	0,5255	0,8264	3,0204
	Dentro dos grupos	2,0623	10	0,2062			
	Total	3,0376	19				
P	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	0,6501	9	0,0722	1,0348	0,4750	3,0204
	Dentro dos grupos	0,6980	10	0,0698			
	Total	1,3481	19				
Cu	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	8,0E+08	9	88597751,3	2,8513	0,0591	3,0204
	Dentro dos grupos	3,1E+08	10	31073027,9			
	Total	1,1E+09	19				
Zn	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	2,8E+08	9	30606681,7	2,2838	0,1072	3,0204
	Dentro dos grupos	1,3E+08	10	13401885,5			
	Total	4,1E+08	19				
Amostra 12/11 (Sal Mineral para Ovinos)							
Ca	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	229,4749	9	25,4972	1,2902	0,3469	3,0204
	Dentro dos grupos	197,6255	10	19,7626			
	Total	427,1004	19				
P	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	0,0198	9	0,0022	0,5406	0,8156	3,0204
	Dentro dos grupos	0,0406	10	0,0041			
	Total	0,0604	19				
Fe	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	3488558,3	9	387617,6	1,1477	0,4136	3,0204
	Dentro dos grupos	3377324,9	10	337732,5			
	Total	6865883,1	19				
Na	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	10234,34	9	1137,15	1,4380	0,2890	3,0204
	Dentro dos grupos	7907,68	10	790,77			
	Total	18142,02	19				
Amostra 12/17 (Sal Mineral para Avestruz)							
Ca	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	12594,7	9	1399,4	2,0660	0,1368	3,0204
	Dentro dos grupos	6773,5	10	677,3			
	Total	19368,1	19				
P	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	126,1	9	14,0	0,8210	0,6115	3,0204
	Dentro dos grupos	170,6	10	17,1			
	Total	296,7	19				
Cu	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	5822,8	9	647,0	0,7094	0,6912	3,3881
	Dentro dos grupos	7296,1	8	912,0			
	Total	13119,0	17				
Fe	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-p	F crítico
	Entre grupos	465403,6	9	51711,5	1,4944	0,2696	3,0204
	Dentro dos grupos	346036,1	10	34603,6			
	Total	811439,7	19				