



Pecuária Sudeste

**3º Workshop “Ensaio de Proficiência para Laboratórios de
Nutrição Animal (EPLNA)” – 29 e 30/03/2012**

EPLNA – ANO 14 – 2011

RELATÓRIO ANUAL

Gilberto Batista de Souza
Coordenador

INTRODUÇÃO

A participação em ensaio de proficiência (EP) é um dos requisitos da norma ISO/IEC 17025 (2005) 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; 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 terceiro ano foram inscrito 86 laboratórios, sendo que participaram efetivamente 64 laboratórios. O perfil dos participantes ficou: unidades da Embrapa (EMB; 26,2%), instituições de ensino superior (UN; 14,1%), instituições de pesquisa estaduais (I.E.P.; 12,5%), empresas de iniciativa privadas (I.P.; 45,3%) e Lanagros (MAPA; 2%) (Figura 01): Embrapa Acre; Embrapa Agroenergia; Embrapa Amapá; 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; Embrapa Milho e Sorgo; Centro Regional Universidade Espírito Santo do Pinhal – CREUPI; Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia – FMVZ-USP; Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA-USP; Universidade do Estado de Santa Catarina; Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB; Universidade Federal do Piauí; Universidade Federal de Santa Maria; Universidade Federal do Ceará; Faculdades Associadas de Uberaba – FAZU; 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; Fundação CETABOL/Bolívia; Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR; Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios/Polo Regional Alta Mogiana; Instituto de Investigaciones Agropecuaria (INIA)- Remehue – Chile; 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 Multimix Nutrição Animal Ltda; Cooperativa Agroindustrial Lar; Tectron Importação e Exportação de Produtos Veterinários; Biobell Technologies Ltda; Socil Evalis Nutrição Animal Ind. e Com. Ltda; Laboratório Exata; Laboratório de Alta Tecnologia – Mogiana Alimentos Ltda; Souza Neto & Souza Ltda /Agroanálise; RIBERSOLO- Laboratório de análise do solo e foliar Ltda; Sina Indústria de

Óleos Vegetais; Bioagri Análise de Alimentos Ltda; Vitagri Indústria, Comércio e Serviços Ltda; Vaccinar Indústria e Comércio Ltda; Ad'oro S/A; COMIGO - Cooperativa Agroindustrial dos Produtores Rurais do Sudoeste Goiano; Moinho Primor S/A; CAMDA - Cooperativa Agrícola Mista de Adamantina; Centralmyx Ind. Com. e Rep. Ltda; Matsuda Minas Com. e Ind. Ltda; Laboratório Plante Certo Ltda; Nuvital Nutrientes S.A; Com.Ind.Matsuda Imp.Exp.Ltda; Nutreco Fri-Ribe Nutrição Animal S.A.; Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento/Lanagro- SP.

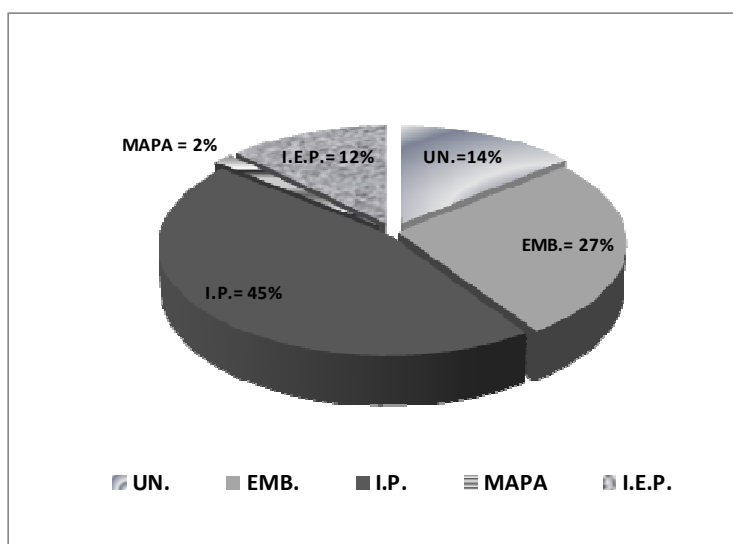


Figura 01. Perfil dos participantes do EPLNA no ano 14 (2011)

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 codificadas de forma aleatória. Cada lote foi composto de seis amostras, sendo: uma amostra de volumoso, uma amostra de concentrado, uma amostra de suplemento mineral, uma amostra referência de volumoso (ARV11), uma amostra referência de concentrado (ARC6) e uma amostra de referência de mistura mineral (ARM8). Foram enviadas 24 amostras para cada laboratório em uma única remessa.

Para cada amostra de volumoso foram preparados 6 kg de material seco a 65°C e moído em moinho de facas em aço inoxidável de bancadas (moinho tipo Wiley), com peneiras de 0,5 mm de abertura, para as amostras de concentrado foram preparados 5 kg de material seco a 65°C e moído em moinho ultracentrífugo, com peneira de 0,25 mm de abertura e para as amostras de suplemento mineral foram preparados 3 kg de material sendo moídos em moinho almofariz com pistilo e cápsula de ágata. Para as amostras referência, ARV11 e ARC6, foram preparados 25 kg de material seco e para a ARM8,

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, *capim Xaraes* (14/01 e 14/13), repetida na primeira e na terceira rodadas; a amostra de concentrado, farelo de trigo (14/03 e 14/21), repetida na primeira e na quarta rodadas e a amostra de suplemento mineral, sal mineral para gado de corte (14/05 e 13/17), repetida na primeira e na terceira rodadas.

Tabela 1. Composição dos lotes com identificação dos materiais de ensaio utilizados no EPLNA ano 14 de 2011.

RODADA	NR. AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO
1º LOTE	14/01	Volumoso: Capim Xaraés
	14/02	ARV 11: Capim Estrela
	14/03	Concentrado: Farelo de Trigo
	14/04	ARC 6: Ração Para Equinos
	14/05	Suplemento Mineral: Sal para Gado de Corte
	14/06	ARM 8: Suplemento Mineral Vale Fert
2º LOTE	14/07	Volumoso: Alfafa (<i>Medicago sativa</i>)
	14/08	ARV 11: Capim Estrela
	14/09	Concentrado: Quirela de Milho
	14/10	ARC 6: Ração Para Equinos
	14/11	Suplemento Mineral: Sal para Gado de Leite
	14/12	ARM 8: Suplemento Mineral Vale Fert
3º LOTE	14/13	Volumoso: Capim Xaraés
	14/14	ARV 11: Capim Estrela
	14/15	Concentrado: Poupá Cítrica Peletizada
	14/16	ARC 6: Ração Para Equinos
	14/17	Suplemento Mineral: Sal para Gado de Corte
	14/18	ARM 8: Suplemento Mineral Vale Fert
4º LOTE	14/19	Volumoso: Cana-de-açúcar
	14/20	ARV 11: Capim Estrela
	14/21	Concentrado: Farelo de trigo
	14/22	ARC 6: Ração Para Equinos
	14/23	Suplemento Mineral: Sal para Vaca Seca
	14/24	ARM 8: Suplemento Mineral Vale Fert

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 (ARV11 e ARC6) e para as amostras de suplementos minerais e ARM8 foi quantificado o teor de fósforo (P).

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 2011, 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 2011.

Amostra	Análise	$F_{9, 10} (\alpha = 0,05)$
14/01 e 14/13 – capim Xaraés	PB	1,4126
14/03 e 14/21 – farelo de trigo	PB	1,3336
14/07 – alfafa (<i>Medicago sativa</i>)	PB	1,1075
14/09 – quirera de milho	PB	1,1720
14/15 – polpa cítrica peletizada	PB	1,1080
14/19 – cana-de-açúcar	PB	0,4598
14/05 e 14/17 - suplemento mineral: sal para gado de corte	P	0,8010
14/11 - suplemento mineral: sal para gado de leite	P	2,9657
14/23 - suplemento mineral: sal para vaca seca	P	1,7832

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 14/03, 14/09 e 14/21) e as amostras referência de concentrado ARC6 (14/04, 14/10, 14/16 e 14/22), apenas os laboratórios que utilizarem uréia e alfa-amilase na extração devem enviar resultados. As análises de FDN e FDA da amostra 14/15, poupa cítrica peletizada, deveria ter sido realizada de forma sequencial, ou seja, proceder a FDA no resíduo da FDN, com o objetivo de solubilizar a pectina que é insolúvel em solução detergente ácido. 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 2010.

Amostras	Época de análises	Data limite para envio de resultados
14/01 a 14/06	Abri e Maio	14/05/2011
14/07 a 14/12	Maio a Julho	15/07/2011
14/13 a 14/18	Julho a Setembro	15/09/2011
14/19 a 14/24	Setembro e Novembro	12/11/2011

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.

Envio dos 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).

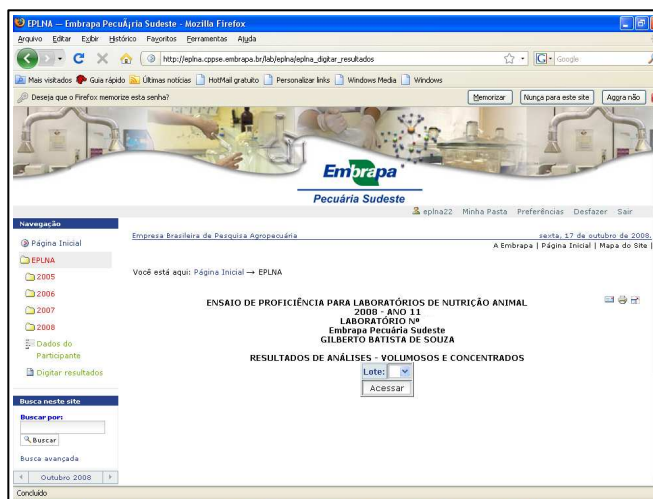


Figura 2. Tela de acesso à digitação de resultados (<http://eplna.cppse.embrapa.br>).

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 (**).

- ♦ O índice de desempenho do laboratório (ID) é baseado na quantidade de análises cujos resultados foram considerados satisfatórios, indicando assim a eficácia do laboratório na realização das análises. O ID será calculado empregando a Fórmula 2¹.

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

Fórmula 2. Fórmula utilizada para calcular o Índice de Desempenho (ID) de cada Laboratório participante: N* quantidade análises com resultados considerados questionáveis ou insatisfatórios; NE: quantidade total de análises enviadas.

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 reprodutibilidade dos resultados para as amostras que foram repetidas durante o ano: amostras 14/01 e 14/13; 14/03 e 14/21; 14/05 e 14/17 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 – capim Xaraés (amostras 14/01 e 14/13).***

A amostra de *capim Xaraés* foi repetida nas 1^a e 3^a 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 e 5. Nos exemplos são apresentados os resultados dos laboratórios para a análise de proteína bruta (Figura 4) e cálcio (Figura 5). Nos diagramas, os resultados da amostra 14/01 estão localizados nas abscissas (eixo x) e os resultados da amostra 14/13 estão indicados nas ordenadas (eixo y). A linha perpendicular ao eixo x é o valor da mediana para a amostra 14/01 e a linha perpendicular ao eixo y é o valor da mediana para a amostra 14/13.

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 prejudica 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 geralmente 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 11, 47, 67, 74, e 78 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 Ca, observa-se erro aleatório dos resultados do laboratório 65, porém, não foi observado evidência de erro sistemático.

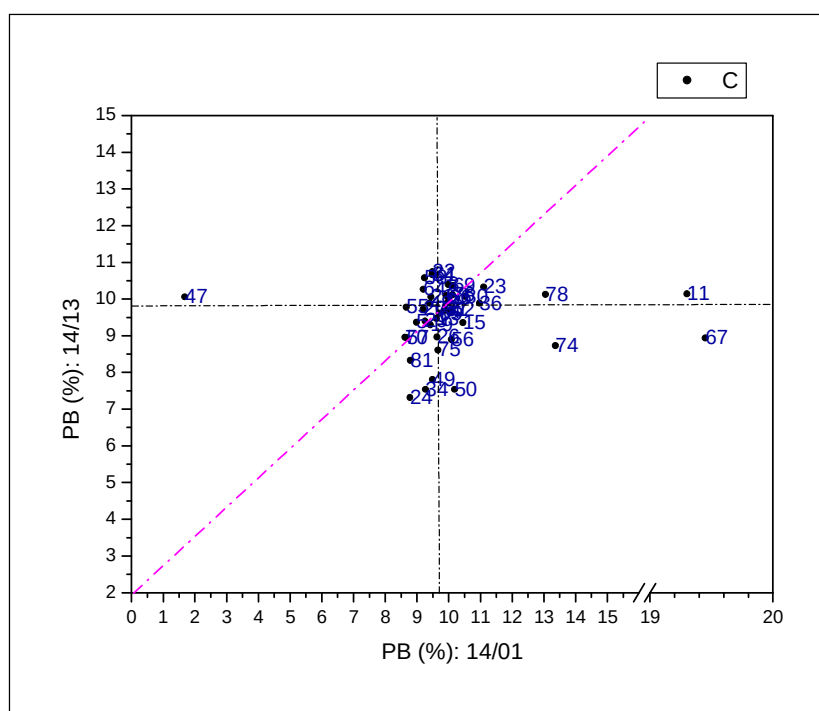


Figura 4. Diagrama de dispersão para a análise de proteína bruta (PB) da amostra de volumoso repetida, 14/01 e 14/13.

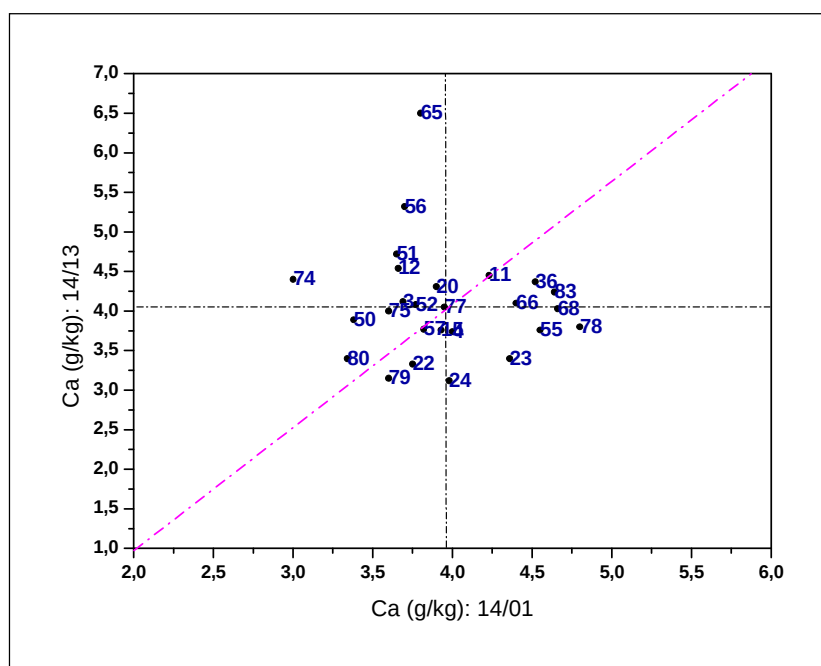


Figura 5. Diagrama de dispersão para a análise de cálcio (Ca) da amostra de volumoso repetida, 14/01 e 14/13.

- **Amostra de concentrado – Farelo de Trigo (amostras 14/03 e 14/21).**

A amostra de farelo de trigo foi repetida nas rodadas n.º 1 e 4. Os diagramas de dispersão para as análises de cinzas e P são apresentados respectivamente nas Figuras 6 e 7. Para a análise de cinzas observa-se pouca dispersão nos resultados dos laboratórios, a exceção dos laboratórios n.º 22 e 68, os quais apresentaram resultados com baixa precisão quando comparados com os resultados dos demais laboratórios.

Para a análise de P a variabilidade entre os laboratórios foi maior em relação a análise de cinzas, sendo que os laboratórios n.º 11, 22, 60, 75 e 77 apresentaram resultados com características de erro aleatório e os laboratórios n.º 55, 74 e 83 com erro sistemático.

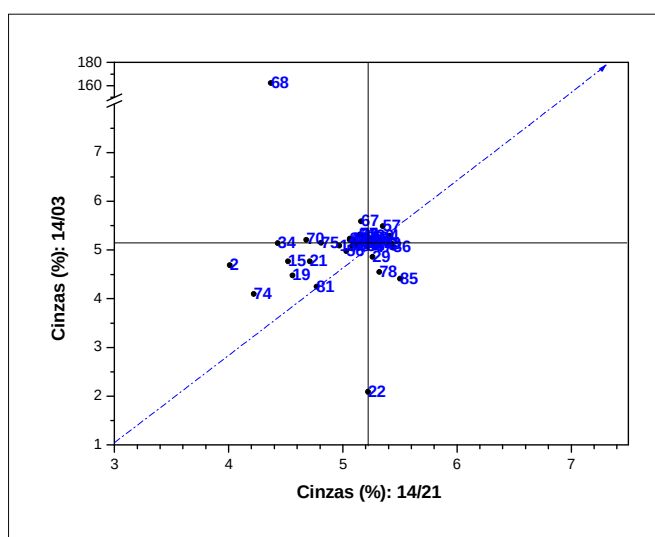


Figura 6. Diagrama de dispersão para a análise de cinzas da amostra de concentrado repetida, 14/03 e 14/21.

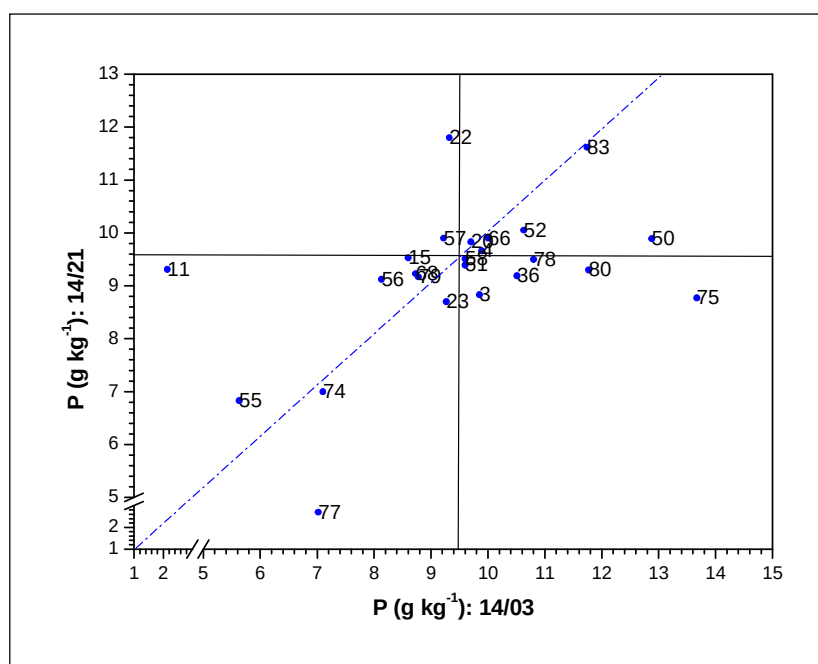


Figura 7. Diagrama de dispersão para a análise de fósforo (P) da amostra de concentrado repetida, 14/03 e 14/21.

- ***Amostra de suplemento mineral – sal mineral para gado de corte (amostras 14/05 e 14/17).***

A amostra sal mineral para gado de corte, foi repetida nas rodadas n.º 1 e 3. Por meio do diagrama de dispersão para a análise de sódio (Figura 8) mostra laboratórios com erro aleatório (laboratórios nº 15, 21, 23, 56, 77 e 84) e também se observa tendência a erro sistemático os laboratórios nº 24 e 83. Para a análise de cobre (Figura 9) observa-se erro aleatório para os laboratórios nº 15, 21, 23 e 75.

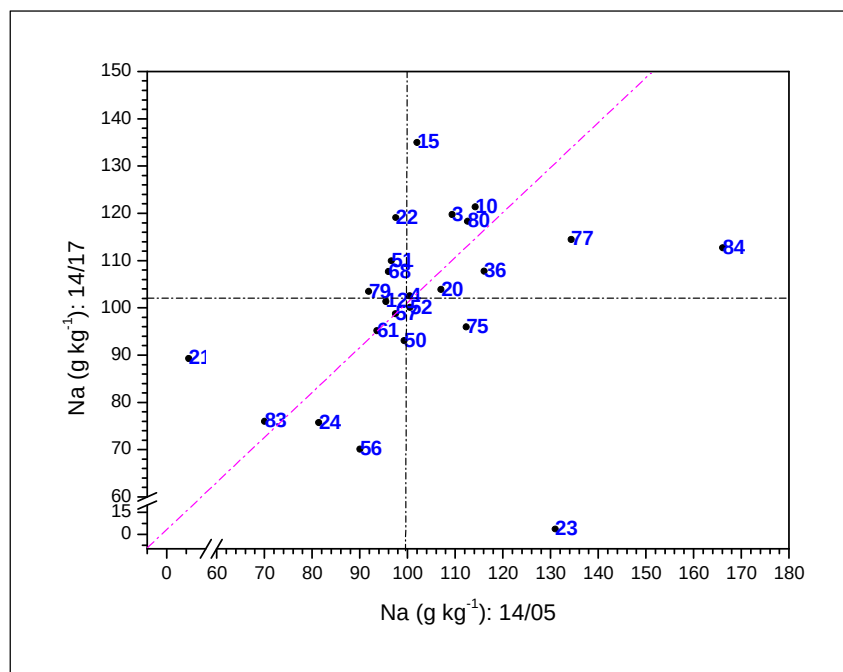


Figura 8. Diagrama de dispersão para a análise de sódio (Na) da amostra de suplemento mineral repetida, 14/05 e 14/17.

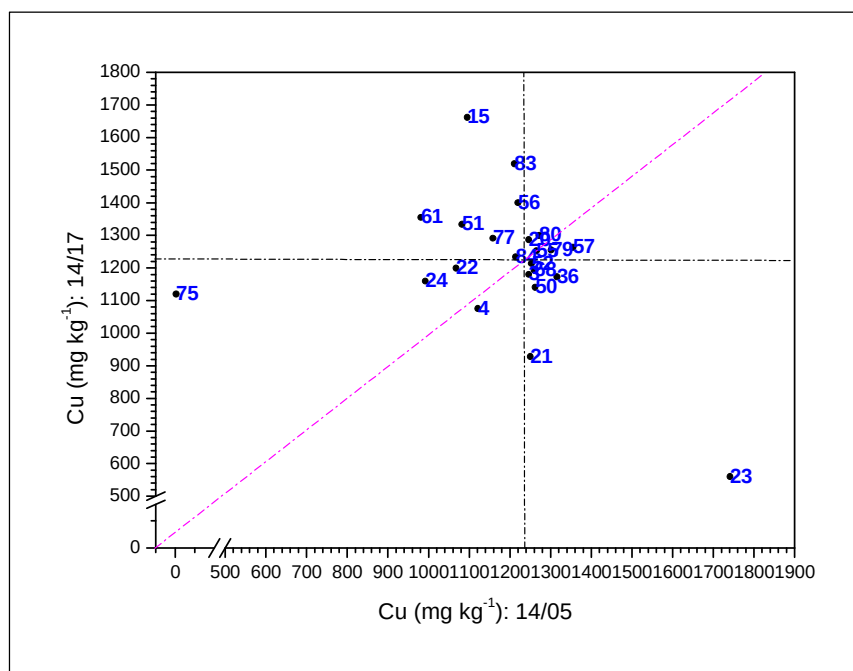


Figura 11. Diagrama de dispersão para a análise de cobre (Cu) da amostra de suplemento mineral repetida, 14/05 e 14/17.

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 14º ano EPLNA foram realizados um total de 5370 análises, sendo que deste total 4583 resultados apresentaram desempenho satisfatório, ou seja, 85,3%, e foram consideradas insatisfatórias ou questionáveis 787 análises (14,7%). Para as análises do grupo A das amostras de volumosos e concentrados foram realizadas 2396 determinações, sendo que 12,4% dos resultados foram considerados com desempenho insatisfatório ou questionável. Para as análises do grupo B das amostras de volumosos e concentrados foram realizadas 1693 determinações, sendo que 16,6% dos resultados foram considerados com desempenho insatisfatório ou questionável. Para as análises do grupo C das amostras de volumosos e concentrados foram realizadas 396 determinações, sendo que 17,7% dos resultados foram considerados com desempenho insatisfatório ou questionável. Para as análises do grupo B das amostras de suplementos minerais foram realizadas 935 análises sendo que 15,7% destas obtiveram conceitos insatisfatórios ou questionáveis.

Observa-se que o valor médio dos índices de desempenho, considerando todas as análises do **GA** (volumosos e concentrados), foi de 87,1%, para as análises do **GB** (volumosos, concentrados e s. minerais) o índice de desempenho médio foi de 82,7% e para as análises do **GC** (volumosos e concentrados) o índice de desempenho médio foi de 83,3%.

Tabela 5. Valores do Índice de Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 14 do EPLNA para a análises do **GRUPO A** (MS, PB, FDN, FDA, FB, Cinzas e EE).

ANÁLISES DO GRUPO A											
LAB.	VOLUMOSO					CONCENTRADO					$\overline{ID}_{GA}$
	14/01	14/07	14/13	14/19	$\overline{ID}_{GA-V}$	14/03	14/09	14/15	14/21	$\overline{ID}_{GA-C}$	
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (%)										
1	100,0				100,0	85,7				85,7	92,9
2	83,3	100,0	85,7	71,4	85,1	83,3	80,0	85,7	71,4	80,1	82,6
3	85,7	83,3	100,0	100,0	92,3	100,0	100,0	85,7	83,3	92,3	92,3
4	100,0	80,0	80,0	100,0	90,0	100,0	80,0	100,0	100,0	95,0	92,5
5	100,0		66,7		83,3	33,3		80,0		56,7	70,0
7		75,0			75,0		100,0			100,0	87,5
8	83,3	100,0	100,0	100,0	95,8	100,0	83,3	100,0	100,0	95,8	95,8
10	50,0	100,0			75,0	50,0	0,0			25,0	50,0
11	85,7	85,7	100,0	100,0	92,9	85,7	100,0	85,7	100,0	92,9	92,9
12	100,0	100,0	0,0	100,0	75,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	87,5
13	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	85,7	100,0	96,4	98,2
15	66,7	50,0	100,0	100,0	79,2	66,7	50,0	100,0	66,7	70,8	75,0
16	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0		0,0	100,0	66,7	83,3
18	85,7	100,0			92,9	100,0	100,0			100,0	96,4
19	100,0	100,0	80,0	80,0	90,0	40,0	80,0	80,0	60,0	65,0	77,5
20	75,0		100,0	100,0	91,7	100,0		100,0	100,0	100,0	95,8
21	100,0	85,7	85,7	85,7	89,3	85,7	100,0	85,7	100,0	92,9	91,1
22	100,0	71,4	66,7	42,9	70,2	100,0	71,4	50,0	14,3	58,9	64,6
23	85,7	71,4	71,4	57,1	71,4	85,7	85,7	85,7	85,7	85,7	78,6
24	100,0	75,0	66,7		80,6	100,0	100,0	66,7		88,9	84,7
26	83,3	66,7	83,3	83,3	79,2	83,3	50,0	83,3	66,7	70,8	75,0
27	100,0				100,0	66,7				66,7	83,3
28			100,0	100,0	100,0			100,0	100,0	100,0	100,0
29	100,0	100,0	85,7	85,7	92,9	85,7	85,7	100,0	66,7	84,5	88,7
32	100,0				100,0	100,0				100,0	100,0
33		100,0	100,0	100,0	100,0		80,0	100,0	85,7	88,6	94,3
34	100,0	100,0	66,7	83,3	87,5	83,3	100,0	60,0	100,0	85,8	86,7
36	85,7	100,0	100,0	100,0	96,4	85,7	100,0	100,0	85,7	92,9	94,6
38						100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
40		71,4	85,7	85,7	81,0		85,7	57,1	57,1	66,7	73,8
47	66,7	83,3	100,0	83,3	83,3	100,0	83,3	100,0	100,0	95,8	89,6
48	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
49	85,7	71,4	85,7	57,1	75,0	66,7	66,7	83,3	66,7	70,8	72,9
50	71,4	100,0	71,4	100,0	85,7	100,0	100,0	85,7	100,0	96,4	91,1
51	100,0	100,0	100,0	85,7	96,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	98,2
52	85,7	71,4	85,7	100,0	85,7	100,0	100,0	100,0	85,7	96,4	91,1
55	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	85,7	85,7	71,4	85,7	92,9
56	85,7	85,7	100,0	85,7	89,3	85,7	57,1	85,7	71,4	75,0	82,1
57	85,7	100,0	100,0	71,4	89,3	85,7	100,0	85,7	100,0	92,9	91,1
58	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	50,0	100,0	87,5	93,8

Continuação Tabela 5...

Continuação Tabela 6.1											
LAB.	VOLUMOSO					CONCENTRADO					$\overline{ID}_{GA}$
	14/01	14/07	14/13	14/19	$\overline{ID}_{GA-V}$	14/03	14/09	14/15	14/21	$\overline{ID}_{GA-C}$	
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (%)										
60	100,0				100,0	80,0				80,0	90,0
61	71,4	100,0	100,0		90,5	85,7	100,0	100,0		95,2	92,9
64	42,9	71,4	42,9	85,7	60,7	85,7	71,4	71,4		76,2	67,3
65	100,0	100,0	100,0	85,7	96,4	100,0	100,0	85,7	85,7	92,9	94,6
66	85,7	100,0	100,0	100,0	96,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	98,2
67	85,7	100,0	100,0	71,4	89,3	85,7	100,0	100,0	85,7	92,9	91,1
68	85,7	100,0	100,0	100,0	96,4	57,1	100,0	100,0	71,4	82,1	89,3
69	100,0	66,7	100,0	100,0	91,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	95,8
70	66,7	83,3	100,0	100,0	87,5	66,7	66,7	100,0	100,0	83,3	85,4
72		83,3	80,0	100,0	87,8		100,0	100,0	100,0	100,0	93,9
74	60,0	60,0	100,0	80,0	75,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	67,5
75	100,0	71,4	100,0	57,1	82,1	71,4	85,7	85,7	71,4	78,6	80,4
76	100,0	100,0	80,0	80,0	90,0		60,0	80,0	100,0	80,0	85,7
77	42,9	85,7	100,0	100,0	82,1	66,7	83,3	100,0	83,3	83,3	82,7
78	71,4	100,0	100,0	100,0	92,9	85,7	100,0	100,0	57,1	85,7	89,3
80	85,7	85,7	100,0	100,0	92,9	100,0	100,0	71,4	85,7	89,3	91,1
81	83,3		83,3	100,0	88,9	66,7		66,7	50,0	61,1	75,0
84	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	80,0	100,0	95,0	97,5
85	85,7	100,0	100,0	71,4	89,3	100,0	42,9	80,0	57,1	70,0	79,6
86				100,0	100,0				100,0	100,0	100,0
Média	87,1	88,5	89,3	89,6	88,6	86,2	85,9	85,5	84,6	85,6	87,1

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 14 do EPLNA para as análises do **GRUPO B** (macro e micronutrientes: Ca, Mg, P, K, Na, Cu, Fe, Mn e Zn).

[illegible]

Continuação da Tabela 6....

Continuação da Tabela 6.100.

ANÁLISES DO GRUPO B																
LAB.	VOLUMOSO					CONCENTRADO					Mistura Mineral					$\overline{ID}_{GB}$
	14/01	14/07	14/13	14/19	$\overline{ID}_{GB-V}$	14/03	14/09	14/15	14/21	$\overline{ID}_{GB-C}$	14/05	14/11	14/17	14/23	$\overline{ID}_{GB-SM}$	
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (%)															
61											77,8	66,7	33,3		59,3	59,3
65	100,0	100,0	33,3	100,0	83,3	66,7	50,0	100,0	0,0	54,2	66,7	100,0	100,0	100,0	91,7	76,4
66	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
68	66,7	66,7	77,8	44,4	63,9	66,7	44,4	88,9	77,8	69,4	77,8	100,0	100,0	77,8	88,9	74,1
71		100,0			100,0		88,9			88,9		11,1			11,1	66,7
74	0,0	100,0	50,0	50,0	50,0	100,0	0,0	50,0	0,0	37,5	100,0	50,0	100,0	100,0	87,5	58,3
75	77,8	100,0	88,9	88,9	88,9	77,8	100,0	88,9	100,0	91,7	44,4	100,0	88,9	66,7	75,0	85,2
76		0,0	0,0	0,0	0,0		50,0	50,0	100,0	66,7		100,0	100,0	100,0	100,0	55,6
77	100,0	33,3	100,0	77,8	77,8	55,6	33,3	88,9	66,7	61,1	88,9	88,9	88,9	88,9	88,9	75,9
78	50,0	100,0	100,0	100,0	87,5	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	0,0	100,0	100,0	50,0	62,5	66,7
79	85,7	42,9	85,7	71,4	71,4	71,4	42,9	71,4	85,7	67,9	100,0	85,7	100,0	100,0	96,4	78,6
80	100,0	88,9	88,9	88,9	91,7	88,9	88,9	77,8	88,9	86,1	66,7	55,6	100,0	77,8	75,0	84,3
83	66,7	88,9	88,9	77,8	80,6	88,9	100,0	55,6	66,7	77,8	77,8	100,0	77,8	88,9	86,1	81,5
84	100,0	100,0			100,0	100,0	100,0			100,0	75,0	87,5	87,5	100,0	87,5	93,8
86				88,9	88,9				100,0	100,0				77,8	77,8	88,9
Médias	81,8	84,5	80,8	83,0	82,6	84,4	78,8	77,8	82,1	80,7	84,1	83,6	85,2	85,1	84,5	82,6

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 volumoso, concentrado e suplemento mineral.

Tabela 7. Valores do Índice de Desempenho (ID) recebido pelos laboratórios no ano 14 do EPLNA para as análises do **GRUPO C** (DIVMS, Lignina, NIDA, NIDN, NNP, NITBF).

ANÁLISES DO GRUPO C											
LAB.	VOLUMOSO					CONCENTRADO					$\overline{ID}_{GC}$
	14/01	14/07	14/13	14/19	$\overline{ID}_{GC-V}$	14/03	14/09	14/15	14/21	$\overline{ID}_{GC-C}$	
	ÍNDICE DE DESEMPENHO (%)										
2	50,0	100,0	100,0	50,0	75,0	100,0		100,0	100,0	100,0	85,7
8		100,0	66,7	100,0	88,9		66,7	66,7	100,0	77,8	83,3
11	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	66,7	100,0	100,0	91,7	95,8
18	100,0	50,0			75,0	100,0	100,0			100,0	87,5
20	100,0		100,0	0,0	66,7	100,0		100,0	100,0	100,0	83,3
21	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	66,7	66,7	50,0	100,0	70,8	85,4
22	100,0	80,0	83,3	50,0	78,3	100,0	80,0	66,7	50,0	74,2	76,3
23	0,0	100,0	100,0	100,0	75,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	87,5
24	100,0	0,0			50,0						50,0
26		100,0	0,0	100,0	66,7		0,0	0,0	100,0	33,3	50,0
28				100,0	100,0				100,0	100,0	100,0
29	66,7	50,0	100,0	100,0	79,2	50,0	66,7	100,0	50,0	66,7	72,9
32	100,0				100,0	100,0				100,0	100,0
33		100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
34	100,0	0,0	100,0	0,0	50,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	75,0
36	100,0	100,0	100,0	60,0	90,0	100,0	60,0	100,0	100,0	90,0	90,0
47	66,7	33,3	33,3	33,3	41,7	50,0	33,3	33,3	66,7	45,8	43,8
48	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0
51	100,0	66,7	100,0	100,0	91,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	95,8
52	0,0	100,0	100,0	100,0	75,0	100,0		100,0	100,0	100,0	85,7
64		75,0	60,0	100,0	78,3		75,0	100,0		87,5	82,0
65	100,0	100,0	100,0	75,0	93,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	96,9
67	100,0		100,0	0,0	66,7	100,0		100,0	100,0	100,0	83,3
68	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0
70	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0		0,0	100,0	66,7	83,3
72		0,0	100,0	100,0	66,7		100,0	100,0	100,0	100,0	83,3
81	50,0		100,0	100,0	83,3	100,0		33,3	25,0	52,8	68,1
86				100,0	100,0				100,0	100,0	100,0
Médias	82,5	74,0	88,3	78,7	80,9	93,3	78,6	78,6	91,3	85,8	83,2

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.

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 variabilidade interlaboratorial.

Nas Figuras 12, 13 e 14 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 discrepantes (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 $cv_{GA-VC} = 10,7\%$, para as análises do **grupo B** foi $cv_{GB-VC} = 27,4\%$ e para as análises do **grupo C** cv_{GC-VC} foi $cv = 30,2\%$. A média do coeficiente de variação para as amostras de suplementos minerais para as análises do **grupo B** foi $cv_{GB-SM} = 16,5\%$.

Dentre as análises do **GA** (Figura 12) a análise com menor variabilidade interlaboratorial, considerando todas as amostras, foi a MS cujo cv médio, foi de 0,9% seguida de PB e cinzas ($cv = 7,3\%$). Dentre as análises do GA extrato etéreo foi a análise com a maior variabilidade apresentando cv médio de 25,3%.

Para as análises do **grupo B** (Figura 13) das amostras de volumosos e concentrados, a menor variabilidade foi para a análise de magnésio, coeficiente de variação médio igual a 13,3% seguido da análise de potássio ($cv_K = 13,4\%$), e o analito com maior variabilidade foi o sódio com coeficiente de variação médio igual a 85%. Considerando as análises do **grupo C** (Figura 16), o coeficiente de variação para a análise de digestibilidade in vitro da matéria seca apresentou o menor coeficiente de variação ($cv_{DIVMS} = 9,8\%$).

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 16,5%, sendo que entre os macronutrientes o fósforo foi o analito com menor cv médio ($cv_P = 8,2\%$) e para os micronutrientes o cobre foi o analito que apresentou o menor cv ($cv_{Cu} = 9,5\%$).

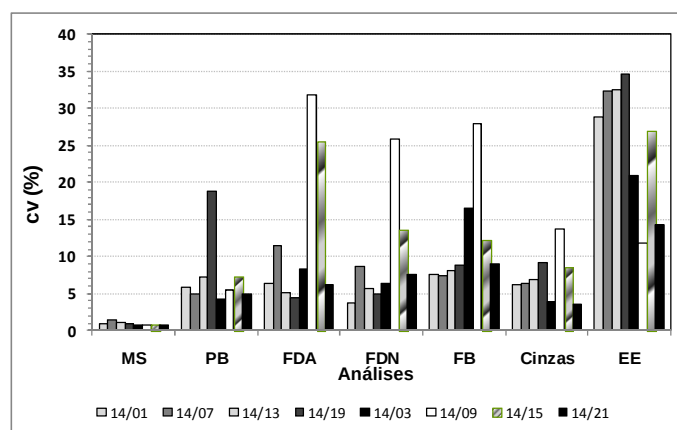


Figura 12. Valores dos coeficientes de variação das análises do grupo A, realizadas para as amostras de volumosos e concentrados.

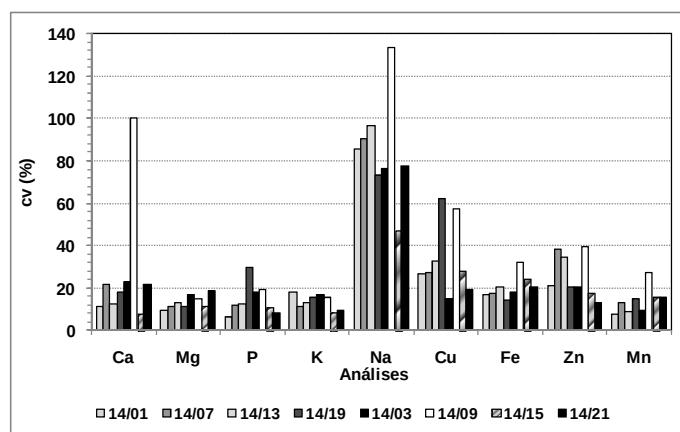


Figura 13. Valores dos coeficientes de variação das análises do grupo B, realizadas para as amostras de volumosos e concentrados.

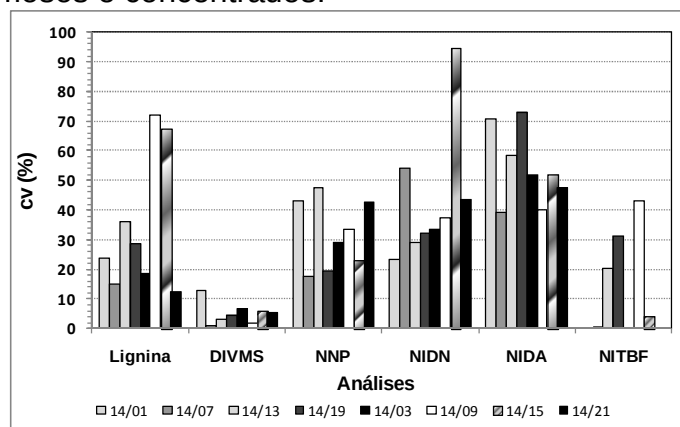


Figura 14. Valores dos coeficientes de variação das análises do grupo C, realizadas para as amostras de volumosos e concentrados.

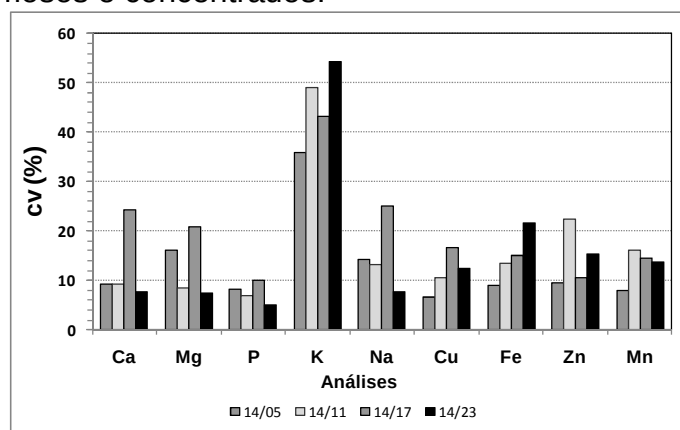


Figura 15. Valores dos coeficientes de variação das análises do grupo B, realizadas para as amostras de suplementos minerais.

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, **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.
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

AGRADECIMENTOS:

