

## **PROGRAMA COLABORATIVO INTERLABORATORIAL ANO 6 – 2003**

### **Coordenadores responsáveis:**

**Gilberto Batista de Souza**  
Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP, Brasil

**Cristina Maria Cirino Picchi**  
Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP, Brasil

### **Equipe técnica:**

**Ana Rita Araujo Nogueira**  
Pesquisadora Científica da Embrapa Pecuária Sudeste

**Maria Cristina Campanelli Brito**  
Auxiliar de Operações III da Embrapa Pecuária Sudeste

**Roselito Fávero da Silva**  
Supervisor do Setor de Informática da Embrapa Pecuária Sudeste

## VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa

Tema:

Novas Perspectivas para os Laboratórios da Embrapa:  
Sistema da Qualidade e Certificação pela ISO 9001-2000

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

### RESUMO

O Programa Colaborativo Interlaboratorial (PCI), foi criado em 1997, durante o III Encontro Nacional Sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa - MET, que ocorreu na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos, SP. O Programa contemplou, no primeiro ano, as seguintes determinações: matéria seca (MS); proteína bruta (PB); digestibilidade "in vitro" da matéria seca (DIV-MS); extrato etéreo (EE); fibra bruta (FB), fibra em detergente ácido (FDA) e fibra em detergente neutro (FDN), contou com quatorze membros participantes, os quais receberam 9 (nove) amostras durante o ano, incumbindo-se de realizar as determinações citadas e enviar os resultados ao coordenador, para as avaliações estatísticas e redação de relatórios. Atualmente, o PCI está em sua 6<sup>a</sup> edição, sendo coordenado pela Embrapa Pecuária Sudeste, abrangendo trinta e três laboratórios, de diversas instituições, que fazem análises de 16 amostras durante o ano, entre volumosos, concentrados e mistura mineral. As determinações avaliadas na presente edição do PCI são: matéria seca (MS), digestibilidade "in vitro" da matéria seca (DIV-MS), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), lignina, cinzas, cálcio (Ca) e fósforo (P) para volumosos e concentrados; e: cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K), sódio (Na), cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn) e manganês (Mn), para mistura mineral.

Palavras chave: *nutrição animal, controle de qualidade, análises de alimentos.*



## **INTRODUÇÃO**

O Programa Colaborativo Interlaboratorial (PCI), foi criado em 1997, durante o III Encontro Nacional Sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa - MET, que ocorreu na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos, SP. Durante esse encontro, o grupo de Nutrição Animal, coordenado por José Roberto Ferreira, técnico nível superior da Embrapa Gado de Leite, se conscientizando da necessidade de haver maior controle de qualidade e precisão dos dados analíticos gerados por laboratórios que executam análises de alimentos, estruturou e operacionalizou o PCI. O Programa contemplou, no primeiro ano, as seguintes determinações: matéria seca (MS); digestibilidade "in vitro" da matéria seca (DIV-MS); extrato etéreo (EE); fibra bruta (FB), fibra em detergente ácido (FDA) e fibra em detergente neutro (FDN). Tais determinações não estavam incluídas em outros Programas ou Ensaios de Proficiência no Brasil.

Em sua primeira edição, o PCI contou com quatorze membros participantes, os quais receberam 9 (nove) amostras durante o ano, incumbindo-se de realizar as determinações citadas e enviar os resultados ao coordenador, para as avaliações estatísticas e redação dos relatórios, encaminhados aos participantes durante todo o ano, após as datas previamente estipuladas para envio dos resultados. Durante os 4 primeiros anos, a coordenação ficou a cargo de Gustavo Eugênio Gerhard Barrocas, técnico nível superior da Embrapa Gado de Corte.

Atualmente, o PCI está em sua 6<sup>a</sup> edição, sendo coordenado pela Embrapa Pecuária Sudeste, abrangendo trinta e três laboratórios, de diversas instituições, que fazem análises de 16 amostras durante o ano, entre volumosos, concentrados e mistura mineral. Entre as amostras fornecidas aos laboratórios é incluída, pelo terceiro ano consecutivo, uma amostra de volumoso especialmente preparada para ser denominada de Padrão Externo (PE). Tem por objetivo futura utilização pelos

## VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa

Tema:

Novas Perspectivas para os Laboratórios da Embrapa:  
Sistema da Qualidade e Certificação pela ISO 9001-2000

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

laboratórios como amostra referência para controle interno de análises de rotina, sendo importante ferramenta na tomada de decisões durante a avaliação dos resultados analíticos.

As seguintes determinações estão sendo avaliadas na presente edição do PCI: matéria seca (MS), digestibilidade "in vitro" da matéria seca (DIV-MS), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), lignina, cinzas, cálcio (Ca) e fósforo (P) para volumosos e concentrados; e: cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K), sódio (Na), cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn) e manganês (Mn), para mistura mineral.

### Importância do PCI

Um Programa deste tipo tem importância vital para um laboratório de análises, pois auxilia na validação e interpretação dos resultados quanto a repetibilidade e a reprodutibilidade, conferindo confiança e credibilidade. Permite também a comparação de resultados entre instituições semelhantes, favorecendo a redução do coeficiente de variação entre laboratórios para uma mesma análise química. Atualmente participam do PCI 19 unidades da Embrapa, 9 instituições de ensino superior e 5 instituições de pesquisa estaduais, representando todas as regiões brasileiras (figura 01).

A repetição de amostras aleatoriamente ao longo do ano, dá condições de monitorar esses dois fatores, pois permite checar a exatidão e a precisão dos resultados. A exatidão é a concordância entre o valor obtido e o valor verdadeiro, e a precisão é a concordância de resultados obtidos em uma série de repetições de uma mesma análise.

O desempenho do laboratório também pode ser acompanhado com o uso de uma amostra Padrão Externo, de concentrações conhecidas, certificadas pelos próprios



membros do Programa. O uso dessa amostra rotineiramente auxilia na tomada de decisão após a identificação de problemas analíticos.

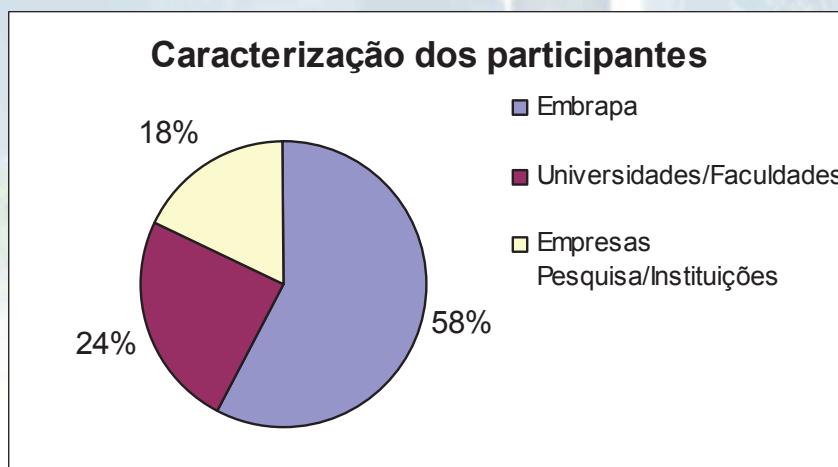


Figura 1 – Perfil dos laboratórios participantes no 6º PCI.

## Normas

As normas anuais do Programa são discutidas no grupo de nutrição animal durante as reuniões anuais do MET. A coordenação também é definida neste encontro, bem como a inclusão de novos membros. Atualmente a coordenação está a cargo de Gilberto Batista de Souza e Cristina Maria Cirino Picchi, da Embrapa Pecuária Sudeste e conta também com o auxílio de outras Unidades da Embrapa e Instituições no preparo das amostras que são analisadas no ano.

São distribuídas 16 amostras para cada participante durante o ano, sendo quatro a cada trimestre. Cada lote contém uma amostra de volumoso, uma de concentrado, uma de mistura mineral, e uma amostra de Padrão Externo.

As amostras serão preparadas em pacotes com 30 g de material seco a 65 °C e

## VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa

Tema:

Novas Perspectivas para os Laboratórios da Embrapa:  
Sistema da Qualidade e Certificação pela ISO 9001-2000

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

moído, no caso de volumosos e concentrados, e pacotes com 10 g no caso da mistura mineral. A responsabilidade pelo preparo das amostras é dividida entre alguns membros do Programa, que enviam o material preparado para a Coordenação, que providencia a rotulagem, a identificação codificada e a distribuição entre os lotes, de acordo com sorteio. Os responsáveis pelo preparo das amostras no ano de 2003 foram:

Embrapa Gado de Corte - 1 amostra de volumoso

USP/Pirassununga – 1 amostra de volumoso

Embrapa Gado de Leite - 1 amostra de concentrado

Embrapa Suínos e Aves – 1 amostra de concentrado

Embrapa Pecuária Sudeste - 1 amostra de mistura mineral (repetida), 1 de volumoso (repetida) e 2 amostras de concentrado

Embrapa Agroindústria de Alimentos – 1 amostra de alimento

A Coordenação, de posse de todo o material, forma grupos de quatro amostras, por sorteio, para as quatro remessas programadas. Uma das amostra de volumoso é preparada pela Coordenação é enviada duas vezes no ano, aleatoriamente, e a amostra de mistura mineral é repetida sistematicamente nos quatro lotes.

Os responsáveis pelo preparo das amostras informam características relevantes que impliquem em alguma modificação nas metodologias (p.ex.: alto teor de amido), para que a informação seja transmitida aos participantes.

A amostra de volumoso "Padrão Externo", preparada pela Embrapa Pecuária Sudeste em conjunto com a USP/Pirassununga, presente nos quatro lotes, é analisada em duplicata. Os resultados (valores das repetições - sem cálculo da média) servem também para avaliação da repetibilidade e da reprodutibilidade entre e inter laboratorial. Esses resultados serão considerados parâmetros de referência para o controle de qualidade dos laboratórios do Programa nos anos subsequentes

## VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa

Tema:

Novas Perspectivas para os Laboratórios da Embrapa:  
Sistema da Qualidade e Certificação pela ISO 9001-2000

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

e, para isso, cada laboratório recebe, ao final do ano, 500 g deste material para utilização como padrão interno.

O envio dos resultados analíticos para a Coordenação, desde o início do Programa, vinha sendo feito em formulários padronizados, com os teores corrigidos na matéria seca a 105 °C para volumosos e concentrados. Para a mistura mineral, os resultados são expressos no material como fornecido.

No ano de 2003, sexto ano do Programa, foi inaugurado na home page da Embrapa Pecuária Sudeste um link para os laboratórios participantes, controlado por senha. Nessa área restrita, o responsável pelo laboratório digita os resultados obtidos em sua determinação e pode, depois de fechado o lote, consultar seu desempenho nas avaliações estatísticas. A adoção desse sistema quase totalmente informatizado, implica em menor manuseio de dados pela Coordenação, redução de riscos de erros de digitação e maior confiança nos dados informados, já que o campo da página estipula quais resultados devem ser apresentados em duplicata e quais as unidades de representação dos dados. A agilidade também é garantida, pois o envio de dados por correio pode atrasar o fechamento da avaliação. A responsabilidade do laboratório passa a ser aumentando o compromisso com o Programa, pois erros na emissão de resultados podem prejudicar a avaliação global do laboratório e, consequentemente, do Programa como um todo. Evitam-se também o envio de resultados de determinações não contempladas pelo Programa.

No caso de o participante não ter acesso à Internet, aceitam-se o envio dos dados por e-mail, fax ou correio, em formulário padrão, devendo-se ressaltar que, dessa forma, aumentam-se as fontes de erros em virtude da re-digitação de dados e atrasos na programação.

Não são aceitos:

a) resultados da amostra “como fornecida”, sem correção na matéria seca a 105 °C,



## VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa

Tema:

Novas Perspectivas para os Laboratórios da Embrapa:  
Sistema da Qualidade e Certificação pela ISO 9001-2000

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

- no caso das amostras de volumosos e concentrados;
- b) resultados com repetições, exceto para aquela amostra indicada em cada lote (Padrão Externo); e
  - c) resultados apresentados em formulário diferente daquele indicado pelo Programa.

Os participantes devem enviar também informações resumidas sobre as metodologias utilizadas nas análises (tipo de digestão, métodos de detecção, filtragem ou centrifugação, etc.).

No caso de amostras com alto teor de amido, o laboratório deve informar se usou alfa-amilase e/ou uréia na digestão da amostra na análise de Fibra em Detergente Neutro.

Cada laboratório envia apenas os resultados das determinações que realiza em rotina, não havendo a obrigatoriedade de enviar resultados de todas as determinações para participar do Programa.

Ao final de cada lote, depois de computados todos os dados, os cálculos estatísticos são colocados na página do Programa na Internet ([www.cppse.embrapa.br](http://www.cppse.embrapa.br)) e podem ser acessados em área restrita por meio de senha.

As avaliações, preparadas pela Coordenação a partir dos resultados analíticos fornecidos pelos participantes incluem as médias (excluídos o maior e o menor valor), os desvios-padrão (dp) e o coeficiente de variação (cv). Os resultados que estiverem fora da faixa da média  $\pm$  dp, são eliminados no cálculo de nova média, sendo obtidos também novos dp e cv, que são apresentados em destaque (\*). A apresentação de duas médias visa a redução do coeficiente de variação, estreitando a faixa de variação dos resultados.

Cada laboratório é identificado por um número-código obtido por sorteio, de



conhecimento apenas da Coordenação e do próprio participante e renovado a cada ano.

O laboratório que não envia resultados em duas remessas consecutivas de amostras, sem justificativa para a Coordenação, é automaticamente excluído do Programa.

### Tratamento de dados

Os cálculos estatísticos de média, desvio padrão e máximos e mínimos foram feitos segundo as fórmulas:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad dp = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Para a 1<sup>a</sup> média (M1) foram excluídos o maior e o menor valor de todos os dados enviados, por análise. Ainda havia um grande coeficiente de variação entre os dados e um alto desvio padrão. Uma segunda média foi feita para estreitar a faixa de variação entre o máximo e mínimo, diminuindo o desvio padrão e o coeficiente de variação.

Nessa segunda média (M2), não foram computados os valores que encontravam-se fora da faixa de  $M1 \pm 1dp$ . Novamente foram calculados desvio padrão e coeficiente de variação. No geral, houve redução da faixa de aceitação (máximo e mínimo). Porém, para as determinações de teores baixos de analito, ainda há oportunidades para estreitamento de faixa através de cálculo de uma terceira média.

# VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa

Tema:

Novas Perspectivas para os Laboratórios da Embrapa:  
Sistema da Qualidade e Certificação pela ISO 9001-2000

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

## Identificação das amostras de 2003

No ano de 2003, foram utilizados os seguintes materiais nas análises, Tabela 1:

Tabela 1: Identificação das amostras analisadas no 6º PCI.

AMOSTRA	MATERIAL
1	Feno Coast Cross
2	Alimento humano
3	Braquiária Brizantha
4	Mistura Mineral
5	Paspalum
6	Farelo de trigo
7	Braquiária Brizantha
8	Mistura Mineral
9	Capim elefante pioneiro
10	Farelo de soja
11	Braquiária Brizantha
12	Mistura Mineral
13	Paspalum
14	Ração para vaca de leite
15	Braquiária Brizantha
16	Mistura Mineral

As amostras 3, 7, 11 e 15 são o Padrão Externo - PE3, repetidas nos quatro lotes, para certificação através dos resultados gerados pelos laboratórios. As amostras 4, 8, 12 e 16 são de mistura mineral, também analisadas em quatro lotes com o objetivo de reduzir a dispersão de resultados gerados por cada laboratório.

As amostras 5 e 13 referem-se ao mesmo material, preparadas pela Coordenação, e que foram distribuídas aleatoriamente, por sorteio, durante o ano.

### **Padrão Externo**

No primeiro ano de utilização dessa ferramenta foi usado Feno de Coast Cross para Padrão Externo (PE-1); no segundo ano Capim Tobiatã (PE-2) e neste terceiro ano Braquiária Brizantha (PE-3).

No quadro a seguir apresentamos as médias de cada determinação nos três anos consecutivos, Tabela 2.

**Tabela 2: Médias, desvio padrão e coeficiente de variação para a amostra PE-1**

	% MS	% PB	% DIV-MS	% FDN	% FDA	% LIGNINA	% CINZAS	% EE	% Ca	% P
M 1	<b>92.71</b>	11.84	61.02	74.29	34.97	4.95	5.90	1.66	0.39	0.21
dp	1.72	0.91	3.91	3.78	6.46	1.48	0.55	0.88	0.13	0.11
% CV	1.85	7.67	6.40	5.09	18.48	29.79	9.36	52.79	33.43	53.39
MAX	<b>94.43</b>	12.75	64.92	78.07	41.43	6.43	6.45	2.54	0.53	0.32
MIN	<b>90.99</b>	10.93	57.11	70.51	28.51	3.48	5.35	0.78	0.26	0.10
	% MS	% PB	% DIV-MS	% FDN	% FDA	% LIGNINA	% CINZAS	% EE	% Ca	% P
M 2	<b>92.70</b>	11.81	60.68	74.33	34.35	5.01	5.96	1.48	0.39	0.17
dp	0.85	0.48	2.13	1.91	1.76	0.86	0.25	0.34	0.05	0.03
% CV	0.92	4.07	3.51	2.57	5.13	17.22	4.25	23.09	13.18	20.26
MAX	<b>93.55</b>	12.29	62.81	76.24	36.11	5.87	6.21	1.82	0.45	0.21
MIN	<b>91.84</b>	11.33	58.55	72.42	32.59	4.14	5.71	1.14	0.34	0.14

**Tabela 3: Médias, desvio padrão e coeficiente de variação para a amostra PE-2**

	% MS	% PB	% DIV-MS	% FDN	% FDA	% LIGNINA	% CINZAS	% EE	% Ca	% P
M 1	<b>93.94</b>	13.76	58.61	75.08	42.27	4.80	10.24	2.18	0.38	0.21
dp	1.11	0.81	3.53	3.73	1.99	1.13	0.64	0.57	0.13	0.03
% CV	1.18	5.86	6.02	5.01	4.73	23.65	6.31	26.40	33.36	15.87
MAX	<b>92.83</b>	12.96	55.08	71.34	40.28	3.67	9.59	1.60	0.25	0.18
MIN	<b>95.06</b>	14.57	62.14	78.81	44.25	5.93	10.88	2.75	0.51	0.25
	% MS	% PB	% DIV-MS	% FDN	% FDA	% LIGNINA	% CINZAS	% EE	% Ca	% P
M 2	<b>93.96</b>	13.76	58.97	75.38	42.21	4.64	10.28	2.11	0.37	0.21
dp	0.60	0.41	2.56	1.89	1.92	0.60	0.34	0.32	0.05	0.02
% CV	0.64	3.01	4.35	2.51	4.58	12.78	3.27	15.29	12.69	8.19
MAX	<b>93.36</b>	13.34	56.41	73.49	40.29	4.03	9.95	1.79	0.33	0.19
MIN	<b>94.55</b>	14.17	61.54	77.27	44.13	5.24	10.62	2.43	0.42	0.23

**Tabela 4: Médias, desvio padrão e coeficiente de variação para a amostra PE3**

	% MS	% PB	% DIV-MS	% FDN	% FDA	% LIGNINA	% CINZAS	% EE	% Ca	% P
M1	92.24	14.25	62.01	69.28	35.54	3.96	8.45	2.04	0.29	0.26
dp	1.09	1.52	8.54	2.85	2.81	0.77	6.24	1.51	0.55	0.23
CV%	1.18	10.67	13.77	4.12	7.92	19.44	6.76	74.16	185.71	87.56
MIN	91.15	12.73	53.47	66.43	32.72	3.19	2.21	0.53	-0.25	0.03
MAX	93.33	15.76	70.55	72.13	38.35	4.73	14.69	3.56	0.84	0.49
	% MS	% PB	% DIV-MS	% FDN	% FDA	% LIGNINA	% CINZAS	% EE	% Ca	% P
M2	92.29	14.37	62.02	69.36	35.52	3.94	7.97	1.70	0.17	0.21
dp	0.60	0.66	3.75	1.50	1.05	0.32	0.91	0.45	0.06	0.05
CV%	0.64	4.58	6.04	2.17	2.95	8.15	0.99	26.71	33.91	24.21
MIN	91.69	13.72	58.28	67.86	34.47	3.62	7.06	1.24	0.11	0.16
MAX	92.88	15.03	65.77	70.87	36.57	4.26	8.88	2.15	0.22	0.27

Cada laboratório apresentou 8 resultados para cada determinação. Isso permite a realização de um balanço para verificação da repetibilidade, pois a amostra é analisada em duplicada e está presente nos quatro lotes que são analisados em datas diferentes, e da reprodutibilidade, pois é analisada por todos os laboratórios nos quatro períodos.

Pode-se verificar na determinação da matéria seca, por exemplo, a variação da média das 8 determinações de cada laboratório em relação à média geral de todos os participantes (Figura 2).

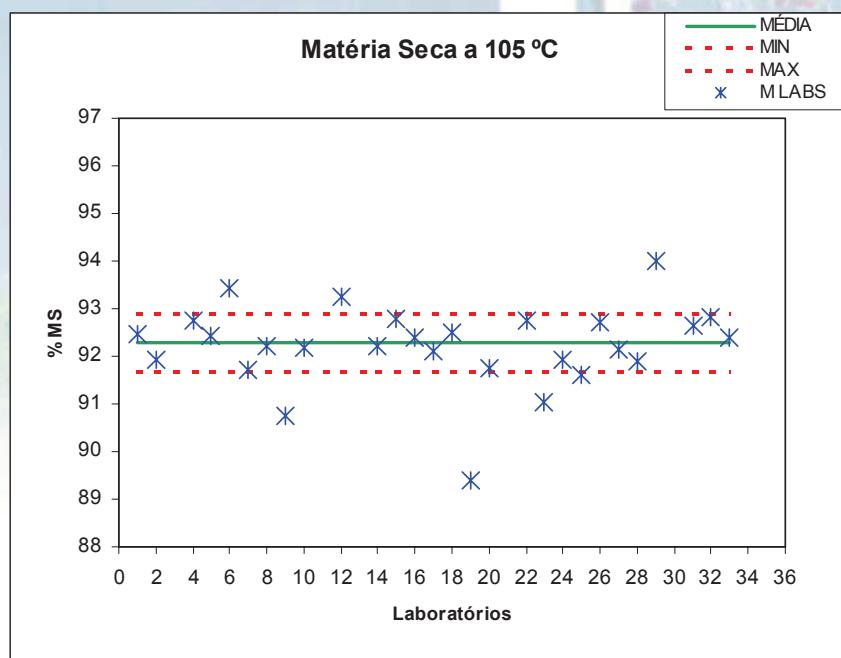


Figura 2: Dispersão da média dos resultados de MS de cada laboratório em relação à média geral, para PE3.

Observa-se alguns resultados bem discrepantes da média geral. Isso ocorreu praticamente para todas as determinações. O laboratório pode fazer a verificação individual de seu desempenho comparando cada uma das 8 determinações com a média geral.

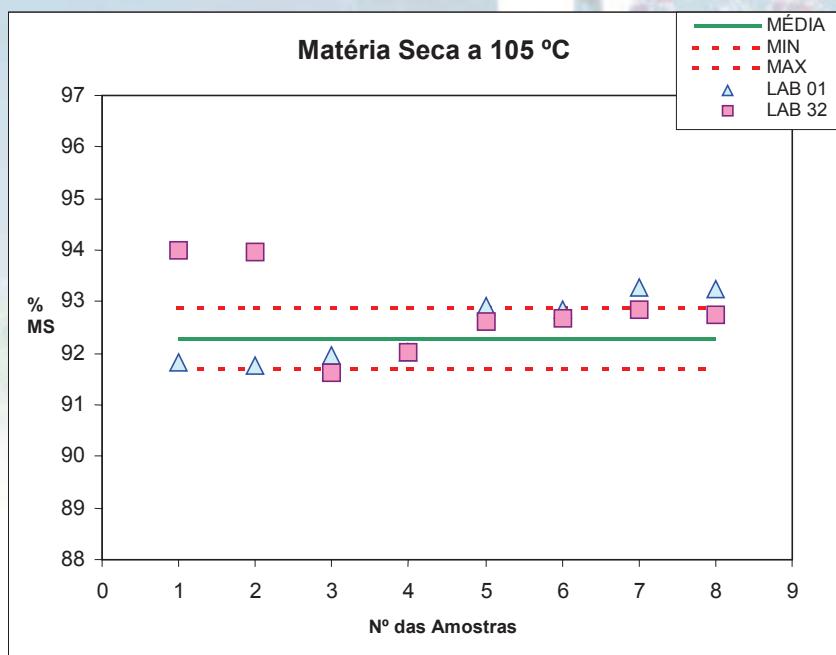


Figura 3: Comparação dos resultados de MS obtidos por 2 laboratórios (PE-3).

Quando confrontados aleatoriamente 2 laboratórios, observa-se uma maior discrepância no início do ano, em um caso superestimada, sendo que essa diferença entre os resultados diminuiu ao longo do ano, tendendo a convergir ao valor médio (Figura 3).

Essas duas figuras foram incluídas com o objetivo de ilustrar uma das metas do PCI: a convergência de um grupo de dados dispersos em direção a um linha constante.

É possível fazer observações similares para todos os laboratórios em cada determinação. Para análise de FDN (Figura 4), podemos observar que o laboratório 16 obteve resultados dentro da média mais ou menos 1 dp, mas o laboratório 24 apresentou problemas de repetibilidade durante o ano para essa determinação

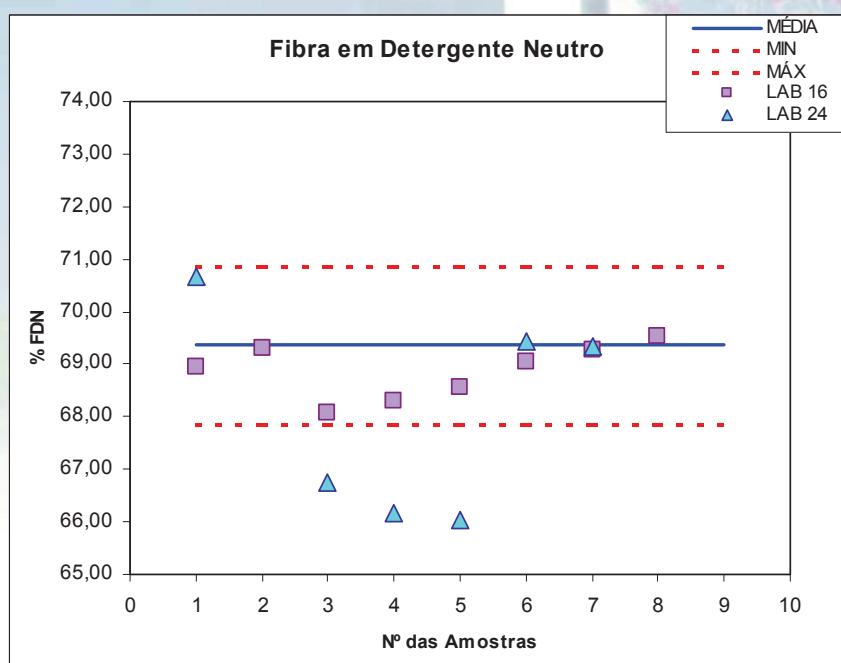


Figura 4: Dispersão de resultados observada para os laboratórios 16 e 24, em relação à média geral, para FDN (PE3).

Para a amostra PE3 a determinação que recebeu maior número de asteriscos foi a Lignina. Surpreendentemente, DIV-MS ficou em quarto lugar, atrás de FDN e MS (Tabela 5).

Tabela 5: Percentual de asteriscos distribuídos por análise, para PE3.

ANÁLISE	%
LIG	30
FDN	28
MS	27
DIV	24
FDA	17
PB	12
Ca	8
EE	7
P	5
CINZAS	1

### Mistura Mineral

A amostra de mistura mineral (MM) foi repetida nos quatro lotes. Trata-se de uma mistura de sal para alimento de gado de corte e leite. A razão dessa repetição foi os bons resultados obtidos durante o ano de 2001, com redução da dispersão, o que aumenta a confiabilidade das análises imprescindíveis para a rotina agropecuária. Certamente ainda há muitos problemas a serem resolvidos. Para isso, o PCI tem servido como um balizador do caminho a ser seguido. Os resultados da análise estatística desta amostra estão representados na Tabela 6.

**Tabela 6: Médias, desvio padrão e coeficiente de variação para a amostra de MM.**

	Ca (g/kg)	Mg (g/kg)	P (g/kg)	K (g/kg)	Na (g/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)
M1	116.15	17.95	67.26	1.64	115.80	3395.32	2157.90	3980.22	1070.19
dp	38.25	7.03	24.85	2.92	38.50	975.11	536.71	1145.11	264.73
CV%	32.93	39.17	36.94	177.68	33.24	28.72	24.87	28.77	24.74
MIN	77.90	10.92	42.42	-1.28	77.30	2420.21	1621.18	2835.11	805.46
MAX	154.40	24.98	92.11	4.57	154.30	4370.43	2694.61	5125.33	1334.92
M2	120.94	18.99	74.88	0.96	117.42	3618.72	2237.52	4103.12	1112.21
dp	17.69	2.57	10.49	0.64	21.04	439.45	211.73	543.37	109.01
CV%	14.63	13.52	14.01	65.93	17.92	12.14	9.46	13.24	9.80
MIN	103.25	16.42	64.39	0.33	96.37	3179.28	2025.79	3559.75	1003.19
MAX	138.63	21.56	85.37	1.60	138.46	4058.17	2449.25	4646.50	1221.22

Merce destaque a determinação de K. Em virtude de a amostra conter baixo teor desse elemento, a variação dos resultados é grande (Figura 5).

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

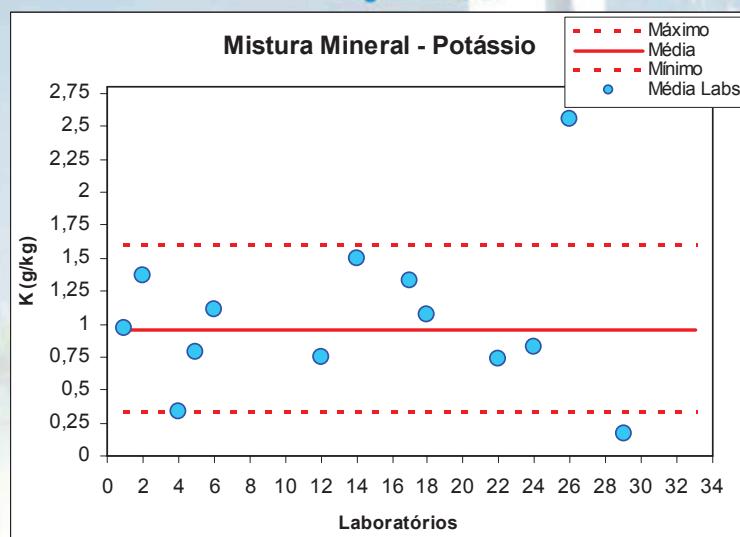


Figura 5: Dispersão das médias na determinação de K, mistura mineral.

Lembrando que cada laboratório realizou análises do mesmo material quatro vezes durante o ano, é útil observar a variação de resultados dentro de um mesmo laboratório. Essa variação está representada na Figura 6, que representa a determinação de K em amostra de mistura mineral. Na Figura 7 apresentamos o resultado das análises de cálcio, e podemos observar que a maioria dos laboratórios estão localizados dentro da média  $\pm 1$  dp. Observamos também através da Figura 8 o comportamento de dois laboratórios com relação a análise de cálcio, o laboratório 05 apresenta resultados satisfatórios com relação a reproduzibilidade, no entanto, o laboratório 24 teve dificuldades com este analito.

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

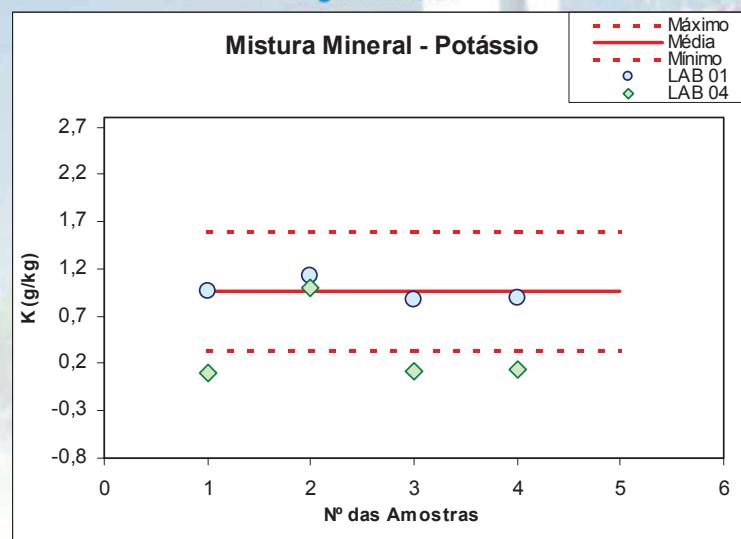


Figura 6: Variação de resultados de quatro determinações de K, para os laboratórios 1 e 4.

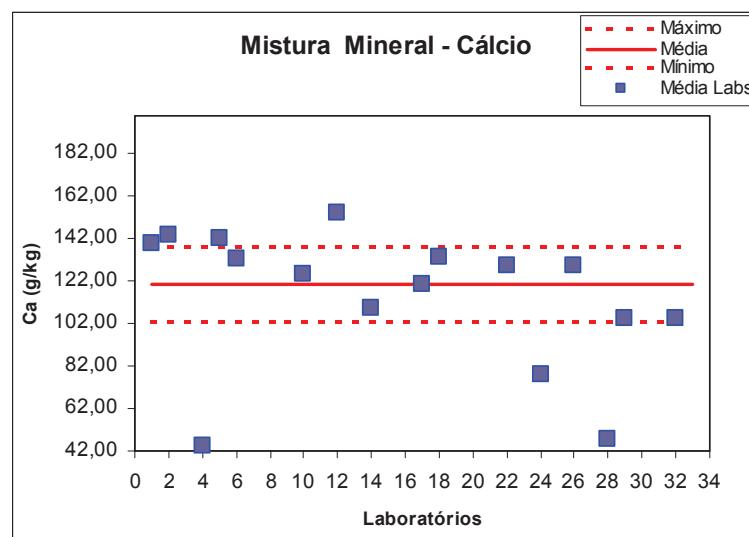


Figura 7: Dispersão das médias na determinação de Ca, Mistura Mineral.

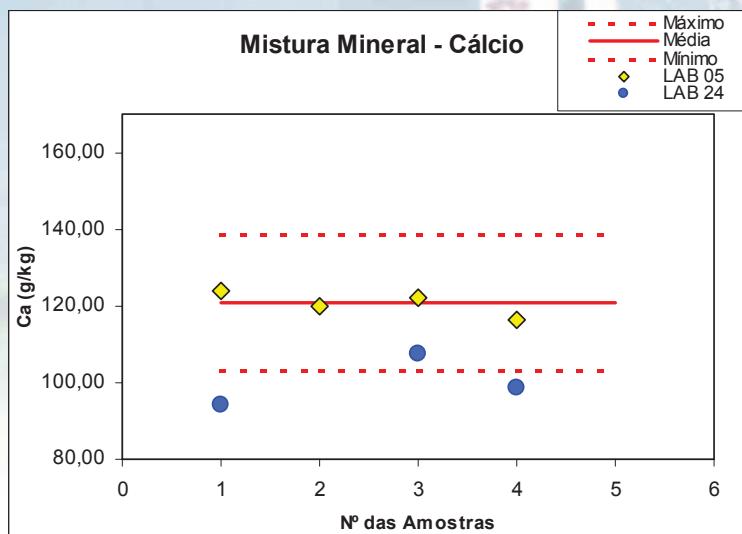


Figura 8: Variação de resultados de quatro determinações de Ca, para os laboratórios

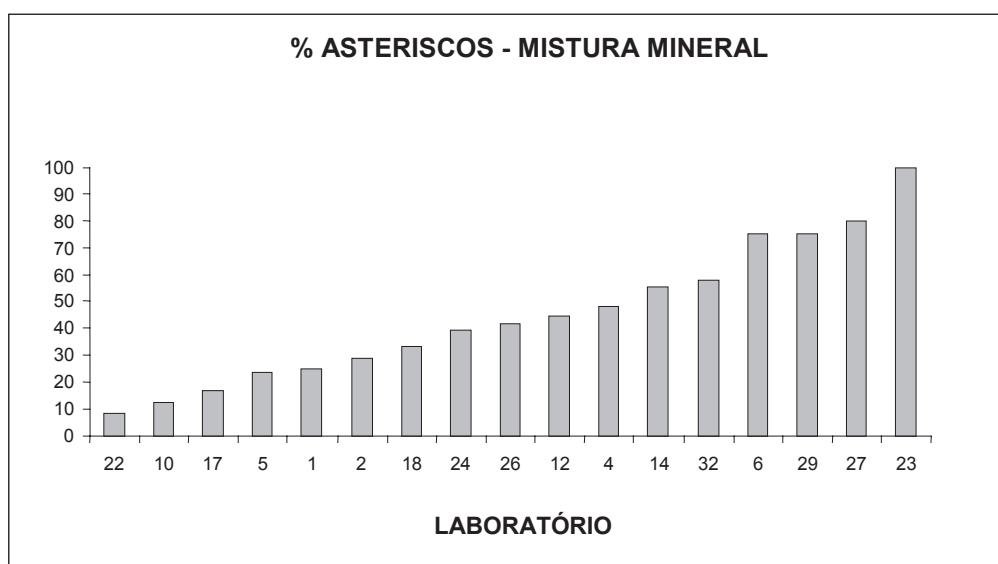
De todos os dados enviados para as amostras de mistura mineral, 39% mereceram asteriscos, sendo a determinação de Na o que apresentou um maior número de asteriscos, seguida por Zn. Contudo, nenhuma determinação obteve variação inferior a 30%. Isso implica em uma grande quantidade de resultados fora da média. Essa alta porcentagem de erros indica sérios problemas analíticos neste tipo de matriz.

Pode-se observar precisamente esse fato observando os dados da tabela 7 nas figura a seguir e nos dados incluídos nos anexos.

**Tabela 7: Distribuição de asteriscos, por análise, na amostra representando a MM.**

Análise	Total de dados enviados	Dados com asteriscos	% Asteriscos
Na	35	16	46
Zn	49	21	43
Mg	50	20	40
K	48	19	40
Mn	48	19	40
Cu	49	19	39
Fe	49	18	37
Ca	56	20	36
P	56	19	34
<b>TOTAL</b>	<b>440</b>	<b>171</b>	<b>39</b>

Uma classificação dos laboratórios quanto ao percentual de asteriscos coloca o laboratório 22 como o que recebeu menor número e o laboratório 23 como o que recebeu maior quantidade de asteriscos. Cabe ressaltar que essas informações são mais pertinentes quando analisadas isoladamente. O laboratório 23 enviou apenas um dado durante todo o ano e este resultado recebeu asterisco. Assim, percentualmente sua taxa de “erro” foi de 100%.



**Figura 9: Porcentagem de asteriscos por laboratório, para Mistura Mineral.**

### **Amostras Repetidas**

As amostras 05 e 13 (Paspalum) representam parcelas da mesma amostra, que a Coordenação sorteou para serem enviadas em dois lotes aleatórios, separadamente. A razão é que, ao contrário das amostras PE-3 e da Mistura Mineral, os laboratórios não saberiam que estavam analisando uma amostra igual.

É interessante extrair informações dessas análises, como mais alguns indicativos da precisão e a reproduzibilidade.

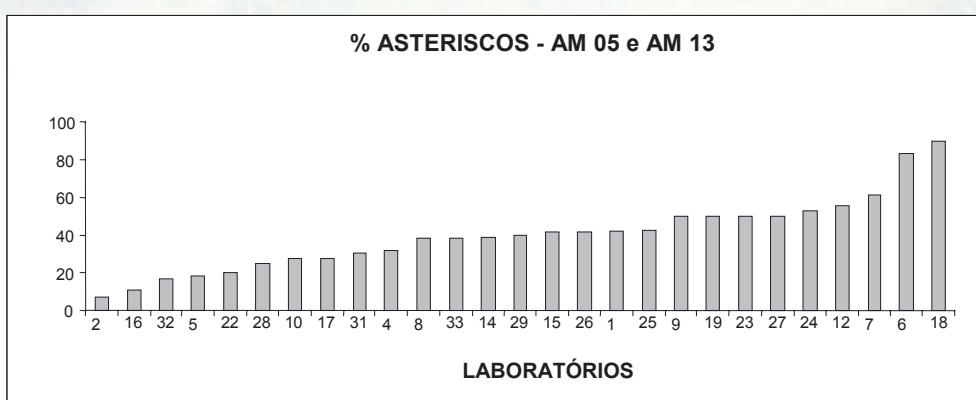


Figura 10: Percentual de asteriscos, por laboratório, para as amostra 05 e 13.

Pode ser observado que o Laboratório número 18 obteve 90% dos 10 resultados que enviou contemplados com asteriscos e o Laboratório 02 teve apenas 7% de asteriscos para seus 14 resultados informados (Figura 10).

As determinações que apresentaram maiores coeficientes de variação foram extrato etéreo, Ca e P , 40,77; 58,69 e 64,96 respectivamente, estas variações podem ser observadas através das Figuras 11, 12 e 13. Comparações entre laboratórios estão demonstradas nas Figuras 14 e 15, e podemos concluir que a repetição aleatória de amostras durante o ano são de extrema relevância para avaliar a reproduzibilidade de uma determinada análise, sendo um instrumento importante na busca da qualidade laboratorial.

4 a 7 de novembro de 2003

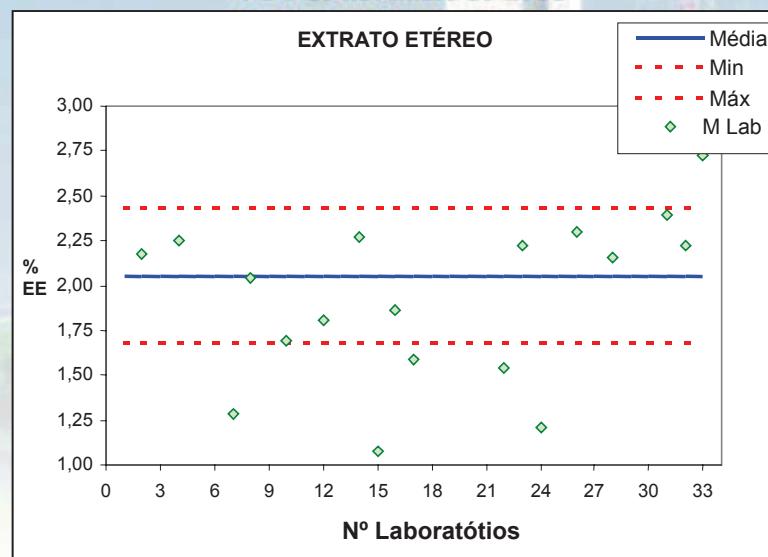


Figura 11: Dispersão dos resultados na determinação de EE, para as amostras 05 e 13.

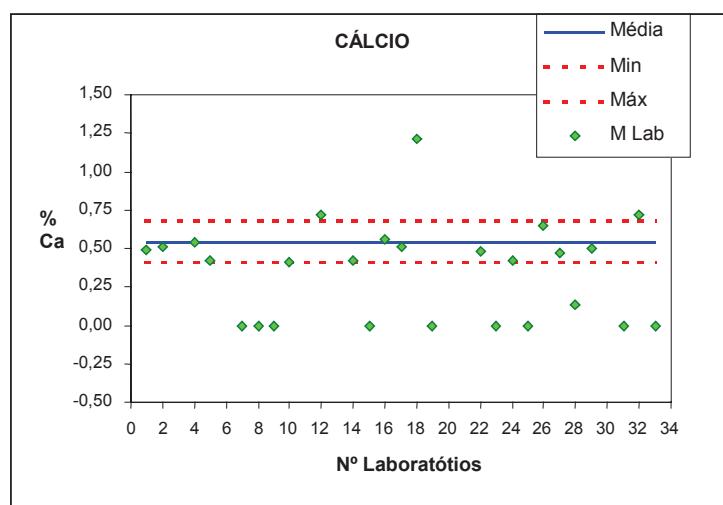


Figura 12: Dispersão dos resultados na determinação de Ca, para as amostras 05 e 13.

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

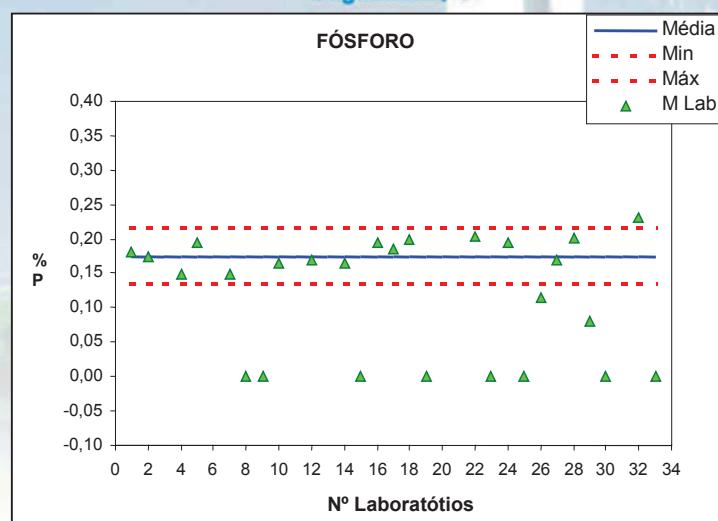


Figura 13: Dispersão dos resultados na determinação de P, para as amostras 05 e 13.

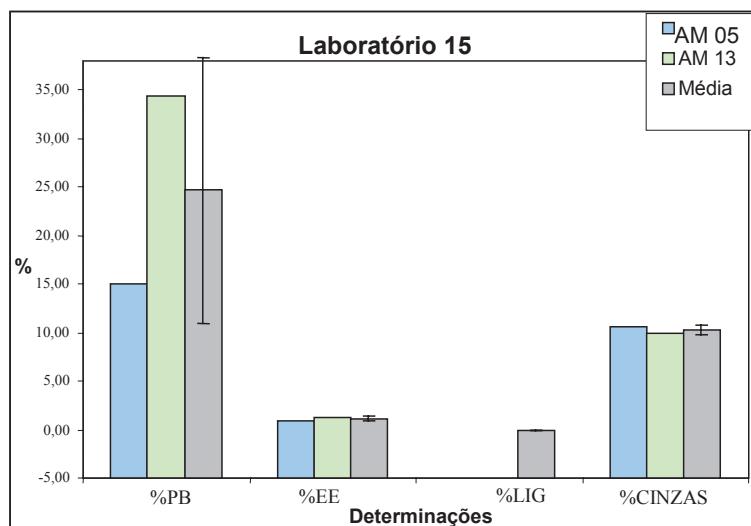


Figura 14: Variação de resultados de PB para uma mesma amostra em duas oportunidades, Lab. 15.

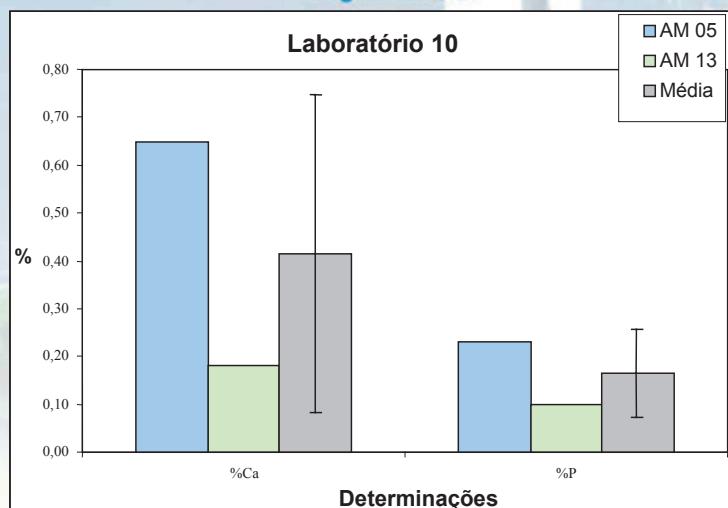


Figura 15: Variação de resultados de Ca e P para uma mesma amostra em duas oportunidades, Lab. 10.

### Conclusão

Os resultados apresentados são uma pequena mostra, que reforça a importância que o Programa tem para os laboratórios participantes.

A produção no campo, a nutrição do rebanho e a tomada de decisão na agropecuária são altamente dependentes das informações fornecidas pelos laboratórios.

Não apenas na Embrapa, mas as instituições de ensino e pesquisa também beneficiam-se da boa qualidade dos resultados gerados. Novos métodos de análise, aprimoramento de outros e inserção de novas tecnologias na rotina também podem nascer de um trabalho conjunto, da troca de informações e do trabalho em equipe, como esse que aqui é apresentado.

Ainda há muito a ser estudado, aprimorado, corrigido e modernizado.

A amostra Padrão Externo "PE-3" provou ser um apoio para as análises rotineiras dos laboratórios participantes. O trabalho de "certificação" feito durante o ano servirá para guiar as determinações no decorrer da rotina analítica. Os laboratórios

## VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa

Tema:

Novas Perspectivas para os Laboratórios da Embrapa:  
Sistema da Qualidade e Certificação pela ISO 9001-2000

4 a 7 de novembro de 2003  
Jaguariúna, SP

receberão até o final do ano de 2003 um pacote com aproximadamente 500g de PE-3, que podem e devem utilizar como padrão interno em sua análise de rotina.

As determinações que apresentaram maiores dificuldades têm que ser estudadas. A "DIV-MS", que é feita por poucos laboratórios ainda apresenta muita variação de resultados, mesmo dentro de um mesmo laboratório. É uma análise um pouco complicada, com muitas variáveis, mas deve-se perseguir seu aprimoramento.

Os analitos com teores baixos também geram grande variação de resultados. Assim, temos grandes coeficientes de variação em determinações de macro e micro elementos, tanto de volumosos e concentrados quanto de mistura mineral.

A repetição da amostra de mistura mineral também mostra-se como ferramenta chave para a melhoria da qualidade já que, novamente, dentro de um mesmo laboratório encontram-se grandes variações de resultados. Devem estar ocorrendo erros "administrativos" que são de emissão dos resultados, transformações de unidades ou conversão de resultados para 100% de matéria seca. Não existem mecanismos que nos permitam descontar esses erros. O laboratório acaba penalizado por um descuido, pois esse tipo de evento é considerado erro laboratorial.

Nem todos os laboratórios informam quais os métodos de preparo de amostra e determinação dos analitos. Por isso ainda não é possível aprofundar a análise sobre um perfil específico gerado pelo procedimento. Por enquanto estão sendo focados no perfil da amostra.

Como levantamento geral são apresentados o total de dados enviados por cada laboratório. Pela Figura 16, o laboratório que recebeu maior número de asteriscos foi o de número-código 6, e o que recebeu menor número de asteriscos foi o 16. Nesse levantamento estão incluídas a mistura mineral e a amostra PE-3.

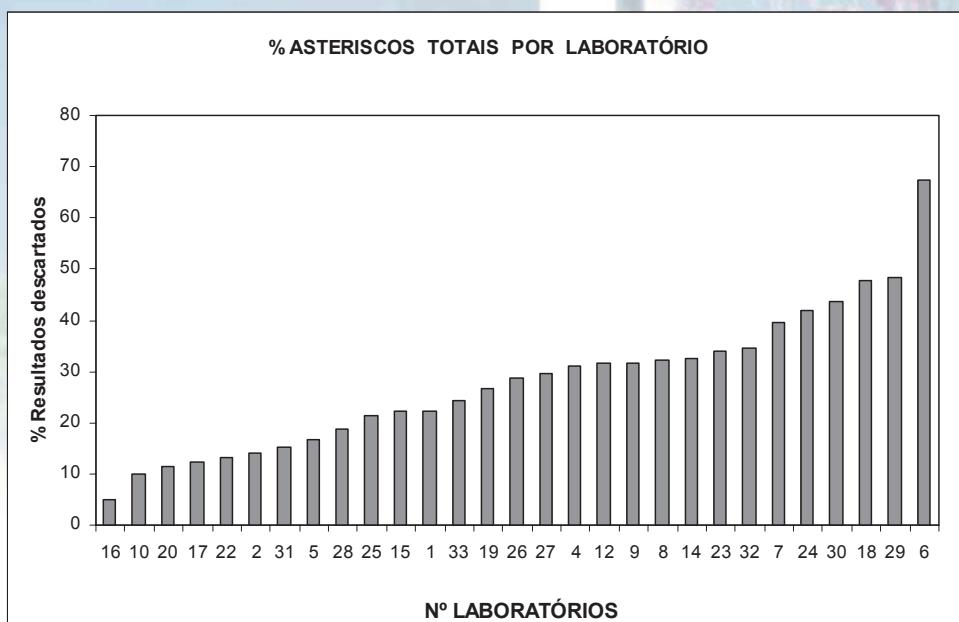


Figura 16: Porcentagem de asteriscos totais recebidos por laboratório.