

<sup>1</sup> Grupo de análise Instrumental Aplicada, EMBRAPA Pecuária Sudeste, C.P. 339, 13560-970, São Carlos SP, Brazil; e-mail: gilberto@cppse.embrapa.br; anarita@cppse.embrapa.br.

<sup>2</sup> Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos SP, Brazil.

**RESUMO.** Resultados fornecidos por laboratórios que executam análise de alimentos para nutrição animal estão sendo comparados em programa interlaboratorial. A estrutura e a normatização do programa seguem protocolo internacional harmonizado para ensaio de proficiência em laboratórios analíticos e todas as etapas, da coleta de dados ao fornecimento dos resultados são realizadas via Internet, através de programa dedicado, desenvolvido especialmente para o controle do banco de dados. As amostras distribuídas aos laboratórios participantes são volumosas, concentradas e mistura mineral. São avaliados os resultados referentes às seguintes determinações: matéria seca (MS), digestibilidade “in vitro” da matéria seca (DIVMS), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), lignina (LIG), cinzas (CIN) e macros e micronutrientes (Ca, P, Mg, K, S, Cu, Fe, Mn, Zn e Na). No presente trabalho é apresentada a experiência em coordenar o programa, que conta atualmente com a participação de 35 laboratórios, havendo representantes de todas as regiões brasileiras.

resultados entre laboratórios, sendo que para atingir essa meta, ou seja, obter competência na realização de ensaios laboratoriais, a participação em esquemas de ensaios de proficiência (EP) é essencial como indicador do desempenho do laboratório quando comparado com outros laboratórios que realizam o mesmo ensaio (Simonet, 2005).

A validação de um método analítico, estabelece por meio de estudos sistemáticos de laboratório que o método é adequado para a realização de uma determinada análise química, isto é, possui características de desempenho que são capazes de produzir resultados satisfatórios às necessidades. Os estudos de validação para métodos analíticos quantitativos geralmente determinam os seguintes parâmetros de desempenho: seletividade e especificidade; faixa de medição; calibração e rastreabilidade; tendência ou recuperação; linearidade; limite de detecção; limite de quantificação; robustez e precisão (CITAC/Eurachem Guide, 2002).

Considerando-se a minimização da variabilidade interlaboratorial nos resultados de análises de alimentos e a busca pela uniformização das metodologias a importância da garantia de qualidade em laboratórios de nutrição animal é reforçada. Nesse aspecto, procedimentos de validação de métodos e de CQ são essenciais para assegurar a qualidade dos resultados analíticos. Este trabalho discute a implementação e os resultados obtidos de ensaio de proficiência de laboratórios de nutrição animal, que conta com 35 laboratórios participantes, representantes de empresa de pesquisa, universidades e da iniciativa privada, localizadas nas diversas regiões do Brasil.

## 1.- Introdução

O controle e a garantia da qualidade são aspectos comuns do trabalho diário em laboratórios. As atividades são frequentemente geridas segundo padrões internacionais, como as normas ISO 9000 ou ISO/IEC 17025 (ABNT, 1999; Thompson et al. 2006). Se os laboratórios individualmente podem confiar nos dados obtidos em outros laboratórios, a duplicação de testes pode ser evitada, reduzindo assim desperdício de tempo e recursos, pela diminuição de reanálises, além de ser ambientalmente adequada, pela redução da geração de resíduos químicos. A qualidade comparável de resultados forma a base da aceitação mútua dos mesmos.

Os métodos de controle de qualidade (CQ) se classificam em dois grupos: controle interno de qualidade (CIQ) e controle externo de qualidade (CEQ). O CIQ tem como principal objetivo, o de manter as condições de validação no laboratório por longo tempo e para isso emprega algumas ferramentas para atingir essa meta, como: a realização de repetições de análises, uso de materiais de referência e o uso de cartas controles; o CEQ tem como finalidade principal assegurar a comparabilidade dos

## 2.- Materiais e Métodos

O Ensaio de Proficiência de Laboratórios de Nutrição animal (EPLNA) foi conduzido por três anos consecutivos, participando um total de 43 laboratórios distintos. No primeiro ano participaram 31 laboratórios, no segundo ano participaram 30 laboratórios e no terceiro ano 35 laboratórios.

Os materiais de ensaio distribuídos para a realização do EPLNA foram similares às amostras rotineiramente analisadas em laboratórios de nutrição animal (quanto à composição química e faixa de concentração). A homogeneidade das amostras foi avaliada conforme recomendado nas normas ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999 (ABNT, 1999). As subamostras foram selecionadas aleatoriamente de uma fonte de material, sendo essas

distribuídas simultaneamente aos participantes para a realização de análises de acordo com um cronograma previamente estabelecido.

Dentre os alimentos volumosos foram utilizadas amostras de capim estilosantes Campo Grande (V01), *Panicum maximum* cv. Tanzânia-1 (V06 e V16), e *Pennisetum purpureum* (V11). Para as amostras de alimentos concentrados foram utilizados o farelo de soja (C17), farelo de arroz integral (C07) e farelo de trigo (C02 e C12) e para as amostras de mistura mineral o sal mineral mineral para gado de leite (MM04 e MM19), sal mineral para suínos (MM09) e sal mineral para gado de corte (MM14).

Foram avaliados os resultados referentes às seguintes determinações: matéria seca (MS), digestibilidade “in vitro” da matéria seca (DIV-MS), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), fibra bruta (FB), proteína bruta (PB), extrato etéreo (EE), lignina, cinzas, e os macro e micro nutrientes (Ca, P, Mg, K, Cu, Fe, Mn, Zn e Na). Cada laboratório foi identificado por um código conhecido apenas por ele próprio e pela coordenação do EPLNA.

Após a conclusão das análises químicas, os resultados enviados pelos participantes foram tabulados e comparados com valores designados.

Para a determinação dos valores designados (valor verdadeiro e sua incerteza) foram considerados os valores de consenso dos laboratórios participantes, obtidos por meio do valor da média ( $m$ ) e do desvio padrão ( $s$ ) após a exclusão de resultados dispersos. Os resultados dispersos que ficaram fora do intervalo entre  $m \pm 1s$  foram excluídos. Com os dados que ficaram dentro do intervalo entre  $m \pm 1s$ , foi determinada nova média ( $m$ ) e desvio padrão ( $s$ ). Essa segunda média e o desvio padrão foram considerados como valores designados para determinação do “Índice  $z$ ”.

O desempenho dos laboratórios foi avaliado para cada ensaio considerando-se o valor do “Índice  $z$ ” considerando-se o seguinte critério: o resultado que estivesse dentro do intervalo  $z \leq 2$  foi considerado satisfatório; o resultado que estivesse no intervalo entre 2 “<”  $z$  “<” 3 foi considerado resultado questionável sendo sinalizado com um asterisco (“\*"); e o resultado que estivesse acima do intervalo  $z \geq 3$  foi considerado insatisfatório e recebeu dois asteriscos (“\*\*”).

O índice de desempenho do laboratório (ID) foi calculado com base na quantidade de resultados considerados satisfatórios em relação à quantidade de ensaios realizados. Dessa forma, para o cálculo do ID foi considerada a quantidade de ensaios com desempenho satisfatório e o número de ensaios com asteriscos, ou seja, com desempenho considerado questionável ou insatisfatório.

### 3.- Resultados e Discussão

A avaliação do desempenho dos laboratórios está relacionada à quantidade de resultados considerados satisfatórios obtidos pelos laboratórios. Dessa forma, para

as quatro rodadas do EPLNA, o valor da porcentagem do ID médio para as amostras de volumoso, concentrado e mistura mineral foram respectivamente 77,9%, 77,7% e 73,9%, sendo a média global de 76,5%.

Com relação às amostras dos alimentos volumosos e concentrados, foram realizadas 2049 determinações analíticas, sendo observado entre essas 403 resultados questionáveis ou insatisfatórios. Dentre os ensaios realizados, o EE foi o que apresentou menor valor médio para ID (71,1%) de resultados satisfatórios e o ensaio cujos laboratórios tiveram melhor desempenho, foi a determinação de cinzas (88,5%).

O diagrama de caixa (*Box-plot*) foi empregado com o objetivo de revelar características importantes, como a dispersão dos dados em torno da média, o grau e a direção da assimetria e a presença de outliers. Por meio do gráfico de caixas (*Box-plot*) (Figuras 2 e 3), é possível visualizar menor dispersão dos resultados para as análises de PB realizadas nas amostras de volumoso e concentrado, quando comparado com as análises de Ca realizadas nas amostras de mistura mineral.

No exemplo para a análise de PB (Figura 2), as amostras de *Panicum maximum* cv. Tanzânia-1 e de farelo de trigo foram repetidas em duas rodadas, sendo identificadas como amostras V06 e V16 para o volumoso e C02 e C12 para o concentrado. Nos dois casos não foi observada diferença significativa ( $p > 0,05$ ) quando comparada as médias das amostras. Da mesma forma, para as amostras de mistura mineral (MM04 e MM19) não foi observada diferença significativa ( $p > 0,05$ ). Entretanto, por meio do gráfico *Box-plot* é ressaltada maior dispersão entre os resultados nas análises de Ca realizadas pelos laboratórios participantes do EPLNA do que para as análises de PB.

Os resultados servem para avaliação da repetibilidade e da reprodutibilidade intra- e inter- laboratorial. Esses valores serão considerados parâmetros de referência para o controle de qualidade dos laboratórios participantes do EPLNA. Por ser um programa dinâmico e voltado às necessidades atuais dos laboratórios participantes, nas reuniões anuais são levantados aspectos relacionados à metrologia analítica e a novos ensaios a serem contemplados, se adequando à demanda por algum ensaio específico e também propondo inovações. Não se pretende a padronização dos procedimentos efetuados pelos diferentes laboratórios, pois a realidade de cada um é diferente. No entanto é imprescindível que os resultados fornecidos estejam uniformizados, atendendo padrões de qualidade em relação à exatidão e à precisão analíticas. Participando de programas interlaboratoriais, os laboratórios podem identificar fontes de variabilidade e explicar eventuais discrepâncias de seus resultados quando comparados aos dos demais laboratórios. Porém, é preciso salientar a importância da distribuição de amostras homogêneas aos laboratórios, papel atribuído ao coordenador e aos provedores de amostras aos programas interlaboratoriais.

#### 4.- Conclusões

Medições em análises químicas quando consideradas erradas ou não suficientemente confiáveis, podem representar desperdícios de tempo e dinheiro. Para auxiliar os laboratórios na busca de fontes de erros, eliminá-los ou minimizar seus efeitos, a participação em trabalhos de comparação interlaboratorial representa um salto de qualidade, resultando em economia de recursos e segurança nos resultados.

#### Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT/ISO/IEC Guia 43: *Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais*. Parte I: Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência. Rio de Janeiro, ABNT, 1999.

Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R., The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. *Pure Applied Chemistry*, v. 78, n. 1, p. 145 – 196, 2006

Simonet B.M., Quality control in qualitative analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, v. 24, n. 6, 2005.

CITAC/Eurachem Guide: *Guide to Quality in Analytical Chemistry – An Aid to Accreditation*, 2002 ([http:// www.Eurachem.bam.de](http://www.Eurachem.bam.de))

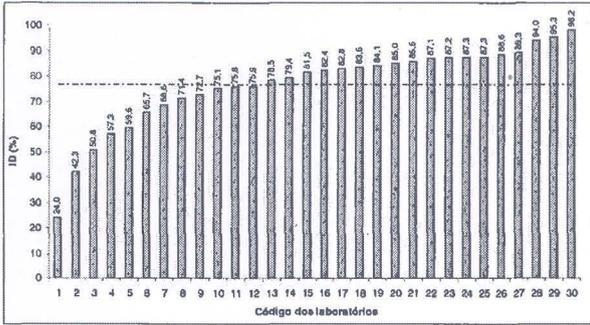


Fig. 1. Índice de desempenho (ID) dos laboratórios participantes considerando todas as amostras avaliadas.

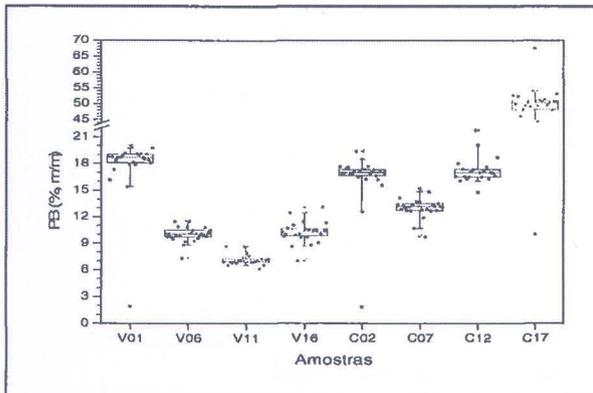


Fig. 2. Distribuição dos resultados para a determinação de proteína bruta das amostras de volumoso e concentrado.

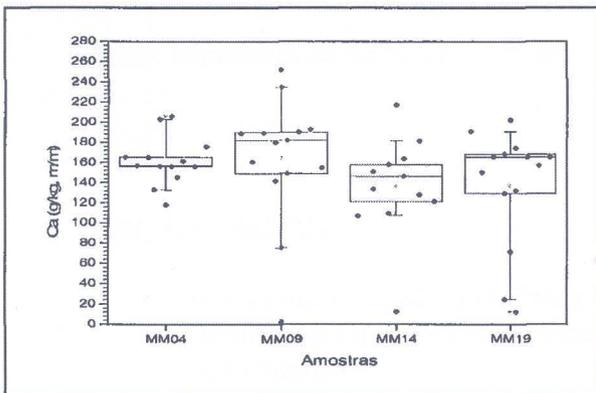


Fig. 3. Distribuição dos resultados para a determinação de cálcio das amostras de mistura mineral.