

PROGRAMA INTERLABORATORIAL DE COMPATIBILIZAÇÃO DE RESULTADOS COM POUCOS PARTICIPANTES

Patrícia Kaji Yasumura Sasaki¹; Maria Luiza Otero D’Almeida²

^{1,2} Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT, tel. 55 11 3767-4407, fax 55 11 3767-4098, e-mail pkaji@ipt.br; malu@ipt.br

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo ilustrar que programas interlaboratoriais de compatibilização de resultados com poucos participantes podem trazer informações valiosas, dependendo da ferramenta estatística utilizada. Para tal, o trabalho apresenta um estudo de caso de programa interlaboratorial para ensaios físico-químicos em agrotóxicos de quatro (4) a sete (7) participantes.

Palavras-chave: Programas Interlaboratoriais; agrotóxicos

1 INTRODUÇÃO

A participação em Programas Interlaboratoriais vem se tornando uma obrigatoriedade, principalmente para os laboratórios que pleiteiam credenciamento. Por conta disto, os provedores de programas têm se deparado com as mais diversas demandas.

Um Programa Interlaboratorial é normalmente organizado para que um número de laboratórios participantes possa analisar um certo material distribuído pelo provedor. O desempenho de cada laboratório é verificado por meio do desvio de seus resultados em relação a um valor de referência. Segundo WONG (2005), o valor de referência é a melhor avaliação do valor verdadeiro e pode ser estabelecido por meio de uma das seguintes abordagens:

- de valor de consenso de laboratórios de referência;
- de formulação;
- de um padrão de referência certificado;
- de consenso de resultados dos laboratórios participantes.

WONG ainda diz ser pouco provável que as três primeiras abordagens mencionadas levem a valores de referência com desvios significativos do valor verdadeiro. Entretanto, quando se trata do valor de consenso obtido a partir dos resultados dos laboratórios participantes, desvios significativos podem ocorrer, pois muitas variáveis influenciam este valor, como, por exemplo, número de participantes, homogeneidade dos itens de ensaio distribuídos, precisão das metodologias e repetitividade dos resultados dos laboratórios.

A situação ideal seria não usar como valor de referência o valor de consenso de resultados dos laboratórios participantes. Porém, esta é a situação que mais ocorre, pois há falta de padrões de referência certificados, principalmente

para matrizes. Muitos fatores, cuja explicação não vem ao caso neste trabalho, contribuem para este fato.

Os Programas Interlaboratoriais, que empregam como valor de referência o valor de consenso dos resultados dos laboratórios participantes, são denominados de compatibilização de resultados. Para estes programas, o número de participantes é primordial, pois quanto maior for, mais significância terá o valor de referência.

Este trabalho apresenta um caso de Programa Interlaboratorial de compatibilização de resultados, onde o desafio foi planejar um modelo de Programa para condições muito distantes das ideais: matriz complexa, ausência de padrões de referência e poucos participantes.

O caso, em questão, trata de um Programa Interlaboratorial para ensaios físico-químicos em dispersões de agrotóxicos. Envolve sete participante e os seguintes ensaios: densidade, pH, ponto de fulgor em vaso fechado, tensão superficial e viscosidade Brookfield.

2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO PROGRAMA

Para o delineamento do Programa considerou-se o seguinte quadro:

- poucos laboratórios participantes, sendo que não há a participação de todos, respectivamente, em cada ensaio.
- pouca chance de captar mais laboratórios no país, pois, praticamente, todos que executam análise em dispersões de agrotóxicos (laboratório de fabricante e credenciados) estão incluídos no Programa;
- inexistência de matriz padrão para o material em análise;
- impossibilidade de elaborar um “material de referência”, que represente a dispersão de agrotóxico e possa ser rastreado a um padrão de referência certificado, nos moldes aplicado por KUSELMAN E PAULICHENKO (2004);
- inexistência de métodos normalizados para os ensaios selecionados.

Perante o quadro exposto e tendo como objetivo principal fornecer aos participantes a visão de seu desempenho, tanto

interno como em relação aos outros participantes, o Programa foi delineado do modo a seguir descrito.

Itens de ensaio

O material utilizado para preparação dos itens de ensaio foram amostras de dispersão de agrotóxico procedentes de fabricação industrial. Cada laboratório participante recebeu duas amostras, respectivamente A e B, de formulação iguais e originárias de lotes diferentes de um mesmo fabricante.

Metodologias de ensaio

Cada participante seguiu a metodologia usualmente empregada por ele. Porém, algumas regras foram impostas, sendo estas:

- para todos os ensaios: duas determinações paralelas deveriam ser realizadas;
- para o ensaio de densidade: deveria ser realizado à temperatura de 20°C;
- para o ensaio de tensão superficial: deveria ser realizado à temperatura de 25°C;
- para o ensaio de viscosidade: deveria ser realizado à temperatura de 25°C;

Tratamento dos dados

Devido ao número pequeno de participantes, foi utilizado um modelo estatístico robusto, em conformidade com o guia da NATA (2004).

Este tipo de modelo foi empregado por INACIO (2003) e mencionado como alternativa, por QUEENIE, BISPO E IAMASHITA (2004), para programas interlaboratoriais.

O modelo da NATA utiliza o z-score como indicador de desempenho de cada laboratório, em cada ensaio e considera a mediana como melhor estimativa do valor verdadeiro e o intervalo interquartil normalizado (IQN) como valor alvo para o desvio padrão.

No caso em questão, utilizando-se os resultados das amostras A e B, foram calculadas a soma padronizada (S) e a diferença padronizada (D):

$$S = \frac{(A+B)}{\sqrt{2}} \text{ e } D = \frac{(B-A)/\sqrt{2}}{(A-B)/\sqrt{2}} \begin{array}{l} \longrightarrow \text{ Se a med (A) < med (B)} \\ \longrightarrow \text{ Se a med (A) } \geq \text{ med (B)} \end{array}$$

A partir dos valores da soma padronizada de cada laboratório calculou-se a mediana e o IQN de todas as S's, ou seja, md(S), IQN(S). Do mesmo modo, a partir dos valores da diferença padronizada de cada laboratório calculou-se md(D) e IQN(D).

A partir dos valores de S, md(S) e IQN(S), calculou-se o z-score entre laboratórios (ZE), que permite ao laboratório verificar a sua situação em relação ao conjunto de laboratórios participantes, por meio da fórmula:

$$ZE = \frac{S - md(S)}{IQN(S)}$$

E, a partir dos valores de D, md(D) e IQN(D), calculou-se o z-score dentro do laboratório (ZI), que permite a ele verificar a sua situação interna, através da fórmula:

$$ZI = \frac{D - md(D)}{IQN(D)}$$

O desempenho de cada laboratório em relação ao conjunto de participantes, em um determinado ensaio, é dado pelo valor de ZE e o seu desempenho interno é dado pelo valor de ZI. Deve-se ressaltar que o modo de interpretação dos valores de ZE e ZI diferem.

A interpretação dos valores de z-score é:

- desempenho satisfatório: $|z| \leq 2$
- desempenho questionável: $2 < |z| < 3$
- desempenho insatisfatório: $|z| \geq 3$

Para interpretar os resultados obtidos, considerou-se que, quando o valor de z-score entre laboratórios se apresenta como disperso, com valor positivo ($ZE > 3$), indica que ambos os resultados do par estão muito altos em relação ao valor designado. Similarmente, um z-score entre laboratórios que se apresenta como disperso com valor negativo ($ZE < -3$) indica que ambos os resultados do par estão muito baixos em relação ao valor designado.

Em relação ao z-score dentro do laboratório, um z-score positivo considerado como disperso ($ZI > 3$) indica que a diferença entre os dois resultados (amostras A e B) é muito grande. Já um valor disperso negativo ($ZI < -3$) indica que a diferença entre os dois resultados é muito pequena.

A aplicação deste Programa Interlaboratorial seguiu a norma NBR ISO Guia 43 – Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais – Parte 1: Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência.

3 HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE DAS AMOSTRAS

Para cada amostra de dispersão de agrotóxico foram coletadas 24 garrafas de 1L. Para verificar se a amostra coletada apresentava homogeneidade, foram selecionadas, aleatoriamente, quatro garrafas e, para cada uma, executados os ensaios de pH e densidade. Para verificar a estabilidade da amostra ao longo do tempo, os mesmos ensaios foram realizados a cada 7 dias durante 1 mês. Este período contemplava o prazo de entrega dos resultados.

Os resultados para os testes de homogeneidade são apresentados na Tabela 1. Observando os valores obtidos para o coeficiente de variação de cada amostra em cada ensaio, pode-se concluir que não haviam diferenças significativas entre as garrafas.

Tabela 1. Resultados do teste de homogeneidade

Nº da garrafa	Ensaio		Ensaio	
	Densidade (g/mL)		pH	
	Amostra A	Amostra B	Amostra A	Amostra B
1	1,143	1,144	4,75	4,72
2	1,144	1,145	4,73	4,73
3	1,144	1,142	4,72	4,73
4	1,145	1,143	4,76	4,75
Média	1,144	1,144	4,74	4,73
Desvio padrão	0,001	0,001	0,02	0,01
Coef. de var. (%)	0,071	0,113	0,39	0,27

Os resultados do teste de estabilidade são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Resultados do teste de estabilidade por tempo

Ensaio: Densidade (g/mL)				Ensaio: pH			
Tempo	Garrafa	Amostra A	Amostra B	Tempo	Garrafa	Amostra A	Amostra B
0 dias	1	1,143	1,144	0 dias	1	4,75	4,72
	2	1,144	1,145		2	4,73	4,73
	3	1,144	1,142		3	4,72	4,73
	4	1,145	1,143		4	4,76	4,75
7 dias	1	1,144	1,143	7 dias	1	4,72	4,74
	2	1,143	1,144		2	4,73	4,72
	3	1,143	1,144		3	4,74	4,73
	4	1,144	1,143		4	4,71	4,74
14 dias	1	1,144	1,143	14 dias	1	4,71	4,75
	2	1,143	1,144		2	4,72	4,74
	3	1,144	1,143		3	4,72	4,74
	4	1,142	1,143		4	4,73	4,73
21 dias	1	1,143	1,143	21 dias	1	4,75	4,72
	2	1,143	1,143		2	4,74	4,71
	3	1,144	1,144		3	4,72	4,73
	4	1,144	1,144		4	4,74	4,74

Tabela 3. Resultados do teste de estabilidade por garrafa analisada

Ensaio: Densidade (g/mL)							
Amostra A				Amostra B			
Garrafa	Média	Desvio	Coef. de variação (%)	Garrafa	Média	Desvio	Coef. de variação (%)
1	1,144	0,001	0,071	1	1,144	0,001	0,113
2	1,144	0,001	0,050	2	1,144	0,001	0,050
3	1,143	0,001	0,084	3	1,143	0,000	0,044
4	1,144	0,001	0,050	4	1,144	0,001	0,050
Ensaio: Determinação do pH							
Amostra A				Amostra B			
Garrafa	Média	Desvio	Coef. de variação (%)	Garrafa	Média	Desvio	Coef. de variação (%)
1	4,74	0,02	0,39	1	4,73	0,01	0,27
2	4,73	0,01	0,27	2	4,73	0,01	0,20
3	4,72	0,01	0,17	3	4,74	0,01	0,17
4	4,74	0,01	0,27	4	4,73	0,01	0,27

A ANOVA foi empregada na análise dos resultados do teste de estabilidade para verificar se haviam diferenças significativas entre os valores obtidos em dias diferentes. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4, 5, 6 e 7.

Para esta análise, cada data foi considerada como sendo um grupo. Deste modo, têm-se 4 grupos (0 dias, 7 dias, 14 dias e 21 dias), para cada ensaio (densidade e pH) e para cada amostra (A e B).

Tabela 4. Resultados da ANOVA para o ensaio de densidade – Amostra A

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,19E-06	3	3,96E-07	0,703704	0,567872	3,4903
Dentro dos grupos	6,75E-06	12	5,62E-07	-	-	-
Total	7,94E-06	15	-	-	-	-

Tabela 5. Resultados da ANOVA para o ensaio de densidade – Amostra B

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,87E-07	3	6,25E-08	0,096774	0,96033	3,4903
Dentro dos grupos	7,75E-06	12	6,46E-07	-	-	-
Total	7,94E-06	15	-	-	-	-

Tabela 6. Resultados da ANOVA para o ensaio de pH – Amostra A

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,001119	3	0,000373	2,057471	0,159529	3,4903
Dentro dos grupos	0,002175	12	0,000181	-	-	-
Total	0,003294	15	-	-	-	-

Tabela 7. Resultados da ANOVA para o ensaio de pH – Amostra B

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,00045	3	0,00015	1,241379	0,337869	3,4903
Dentro dos grupos	0,00145	12	0,000121	-	-	-
Total	0,0019	15	-	-	-	-

Os resultados apresentados mostram que todos os valores de **F** calculados são menores que os **F críticos**, evidenciando que não existiam diferenças significativas entre os resultados obtidos em dias diferentes e que, portanto, as amostras puderam ser consideradas estáveis durante o período de tempo considerado.

Não foram realizadas determinações paralelas para os ensaios de densidade e pH para verificação da estabilidade e

homogeneidade das amostras, mas foi comprovado previamente que o laboratório executor dos testes tem z-score interno aceitável para estes ensaios.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos pelos laboratórios participantes receberam tratamento estatístico robusto, de acordo com o modelo proposto no guia da NATA (2004) e sucintamente descrito no item 2. Optou-se pelo tratamento robusto devido ao pequeno número de participantes.

Apesar do modelo matemático utilizado ter atendido às necessidades do Programa, deve-se considerar que os ensaios analisados possuem variância relativamente baixa, possibilitando que os resultados individuais dos laboratórios pudessem ser considerados como confiáveis e que o desempenho dos mesmos pudesse ser obtido.

As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados apresentados pelos participantes e as Figuras 1 a 5 apresentam os gráficos referentes aos z-scores entre laboratórios, por ensaio, e as Figuras 6 a 10 apresentam os z-scores dentro dos laboratórios, para cada ensaio.

Tabela 8. Resultados apresentados pelos participantes

Ensaio	Laboratório	Média da amostra A	Média da amostra B
Densidade (g/cm ³)	1	1,145	1,145
	3	1,143	1,144
	5	1,143	1,144
	7	1,136	1,138
Determinação do pH	1	4,58	4,52
	3	4,76	4,74
	5	4,89	5,03
Ponto de fulgor em vaso fechado (°C)	1	59,5	60,0
	2	62,7	56,5
	3	63,2	63,7
	4	70,2	69,9
	5	58,5	60,5
	6	65,0	65,0
Tensão superficial (N/m x 10 ³)	2	29,3	29,3
	3	33,5	33,8
	5	30,1	31,7
	6	41,3	41,1
	7	31,6	31,3
Viscosidade Brookfield (cP)	2	14,00	14,00
	3	12,95	13,05
	4	14,15	14,40
	5	14,10	14,45
	6	16,80	16,83

Tabela 9. Valores de S, D, ZE e ZI obtidos para cada participante, por ensaio

Ensaio	Laboratório	S	D	ZE	ZI
Densidade (g/cm ³)	1	1,619	0,000	0,982	-2,422
	3	1,617	0,001	0,000	-0,283
	5	1,617	0,001	0,000	0,283
	7	1,608	0,001	-4,414	1,275
	Mediana	1,617	0,001	-	-
	IQN	0,0022	0,0002	-	-
Determinação do pH	1	6,44	-0,04	-1,33	0,00
	3	6,72	-0,01	0,00	-0,90
	5	7,01	0,10	1,37	1,80
	Mediana	6,72	-0,01	-	-
	IQN	0,2120	0,0524	-	-
	Ponto de fulgor em vaso fechado (°C)	1	84,5	0,4	-0,5
2		84,3	-4,4	-0,5	6,1
3		89,7	0,4	0,5	0,0
4		99,1	-0,2	2,3	-0,2
5		84,1	1,4	-0,6	1,6
6		91,9	0,0	0,9	-0,5
Mediana		87,1	0,2	-	-
IQN		5,2221	0,3800	-	-
Tensão superficial (N/m x 10 ³)	2	41,4	0,0	-1,1	-1,7
	3	47,6	0,2	1,1	0,5
	5	43,7	1,1	-0,3	8,5
	6	58,2	-0,1	4,8	-0,9
	7	44,5	-0,2	0,0	0,0
	Mediana	44,5	0,0	-	-
	IQN	2,8542	0,2621	-	-
	Viscosidade Brookfield (cP)	2	19,80	0,00	-1,35
3		18,38	0,07	-6,25	0,00
4		20,19	0,18	0,00	0,92
5		20,19	0,25	0,00	1,53
6		23,78	0,02	12,46	-0,43
IQN		0,2883	0,1153	-	-

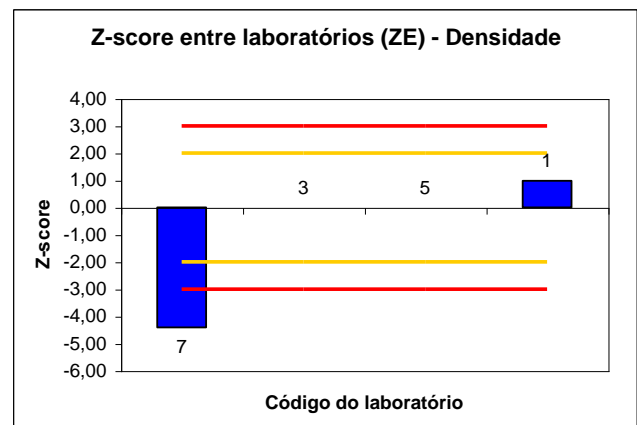


Figura 1. Gráfico de z-score entre laboratórios para o ensaio de densidade

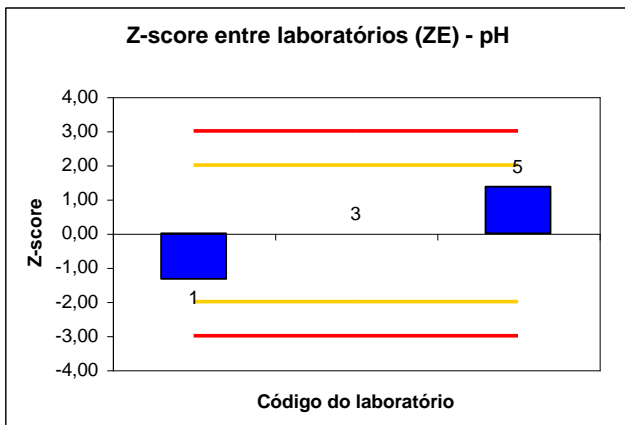


Figura 2. Gráfico de z-score entre laboratórios para o ensaio de determinação de pH

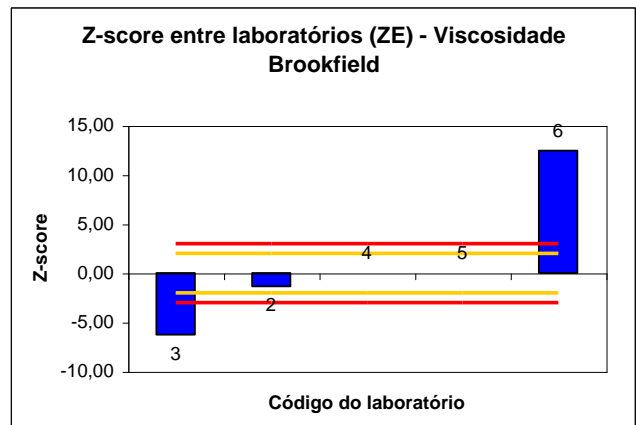


Figura 5. Gráfico de z-score entre laboratórios para o ensaio de determinação de viscosidade Brookfield

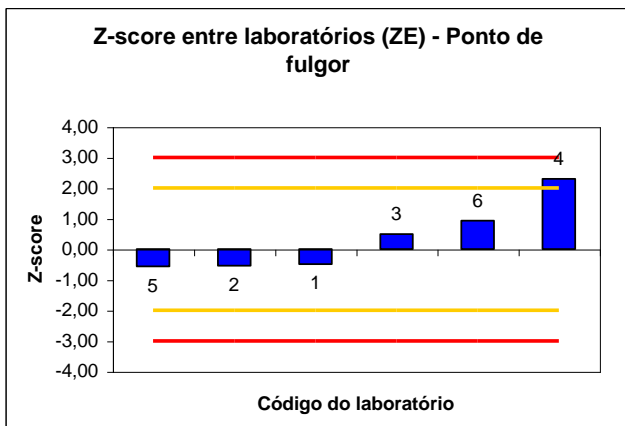


Figura 3. Gráfico de z-score entre laboratórios para o ensaio de determinação de ponto de fulgor

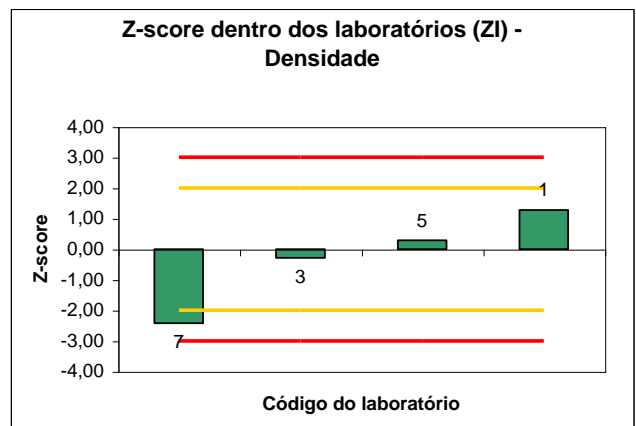


Figura 6. Gráfico de z-score dentro dos laboratórios para o ensaio de determinação de densidade

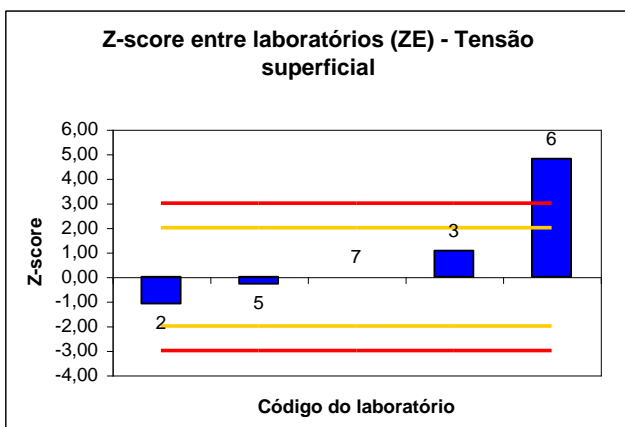


Figura 4. Gráfico de z-score entre laboratórios para o ensaio de determinação de tensão superficial

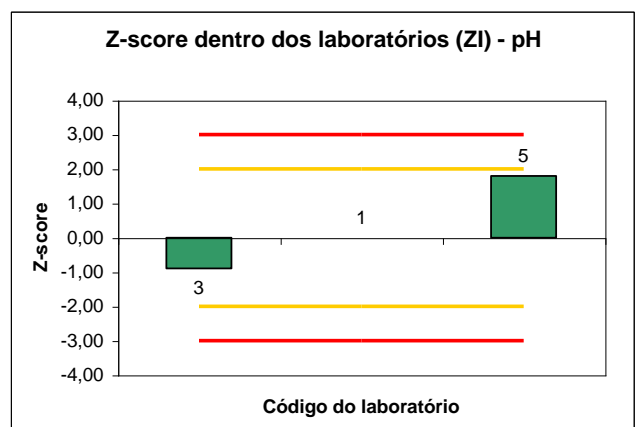


Figura 7. Gráfico de z-score dentro dos laboratórios para o ensaio de determinação de determinação do pH

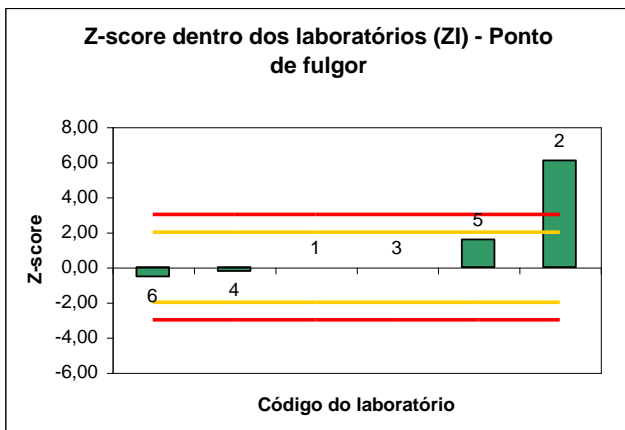


Figura 8. Gráfico de z-score dentro dos laboratórios para o ensaio de determinação de ponto de fulgor

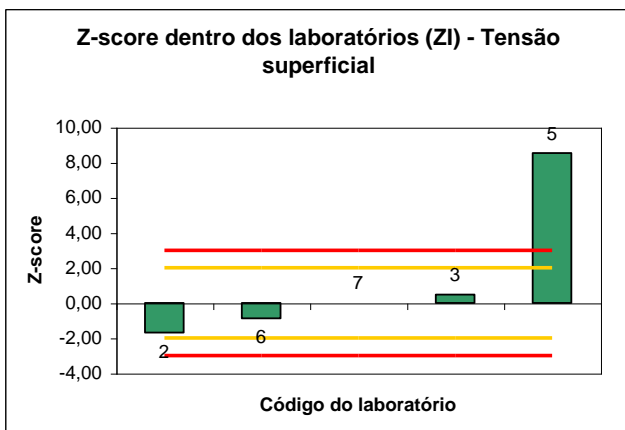


Figura 9. Gráfico de z-score dentro dos laboratórios para o ensaio de determinação de tensão superficial

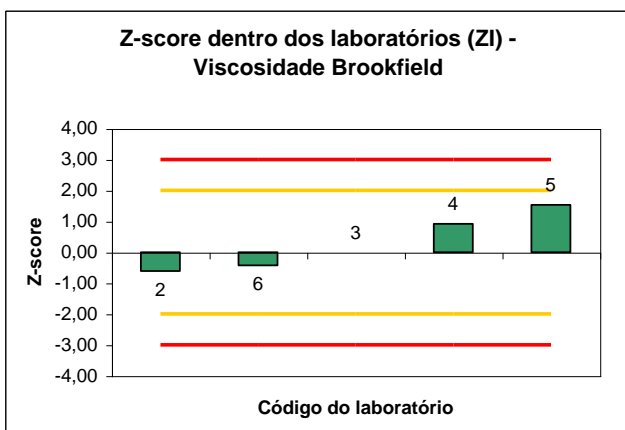


Figura 10. Gráfico de z-score dentro dos laboratórios para o ensaio de determinação de viscosidade Brookfield

As Tabelas 10 e 11 apresentam, qualitativamente, os resultados obtidos pelos laboratórios participantes.

Tabela 10. Resultados obtidos pelos participantes para o z-score entre laboratórios

Ensaio	Laboratório						
	1	2	3	4	5	6	7
Densidade (g/cm ³)	S	-	S	-	S	-	I
Determinação do pH	S	-	S	-	S	-	-
Ponto de fulgor em vaso fechado (°C)	S	S	S	Q	S	S	-
Tensão superficial (N/m x 10 ³)	-	S	S	-	S	I	S
Viscosidade Brookfield (cP)	-	S	I	S	S	I	-

Legenda:

S – desempenho satisfatório

Q – desempenho questionável

I – desempenho insatisfatório

Tabela 11. Resultados obtidos pelos participantes para o z-score dentro dos laboratórios

Ensaio	Laboratório						
	1	2	3	4	5	6	7
Densidade (g/cm ³)	Q	-	S	-	S	-	S
Determinação do pH	S	-	S	-	S	-	-
Ponto de fulgor em vaso fechado (°C)	S	I	S	S	S	S	-
Tensão superficial (N/m x 10 ³)	-	S	S	-	I	S	S
Viscosidade Brookfield (cP)	-	S	S	S	S	S	-

Legenda:

S – desempenho satisfatório

Q – desempenho questionável

I – desempenho insatisfatório

Examinando as Tabelas 10 e 11 observa-se que o fato de alguns laboratórios apresentarem z-score dentro do laboratório questionável ou insatisfatório não afetou seus desempenhos em relação ao conjunto.

Também, o fato de não haver métodos normalizados para os ensaios realizados não afetou significativamente o desempenho dos laboratórios. Talvez as regras mínimas impostas na instrução para realização dos ensaios tenha cooperado para este resultado. De qualquer modo, é importante e imprescindível que haja uma normalização dos procedimentos seguidos para aplicação de uma nova rodada do Programa.

5 CONCLUSÃO

O Programa Interlaboratorial para ensaios físico-químicos em dispersão de agrotóxicos atendeu o objetivo proposto. Apesar do pequeno número de participantes, foi possível extrair dados valiosos e identificar claramente os laboratórios que devem melhorar seus desempenhos.

O Programa apresentou um panorama da situação dos principais laboratórios que executam este tipo de análise no país, assim como dados para embasar ações futuras, como por exemplo a de formação de um grupo para normalizar os procedimentos praticados.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

[1] WONG, S. K. Evaluation of the use of consensus values in proficiency testing programmes. *Accred Qual Assur*, v.10, p.409-414, 2005. Published on line: 23 November 2005.

[2] KUSELMAN, I.; PAVLICHENKO, M. Designs of experiment for proficiency testing with a limited number of participants. *Accred Qual Assur*, v.9, p. 387-390, 2004. Published on line: 4 March 2004.

[3] *GUIDE TO NATA PROFICIENCY TESTING – Version 1*. National Association of Testing Authorities, Australia, 2004.

[4] INACIO, J.J. et al. Ensaios interlaboratoriais com o concreto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, 3, 2003, Recife. *Anais... Metrologia 2003*. Recife: SBM, 2003, meio digital.

[5] CHUI, Q., BISPO, J.M.A., IAMASHITA, C. O., O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos. *Quim. Nova*, v. 27, n. 6, p. 993-1003, 2004.

[6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT/ISO/IEC Guia 43; *Ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais. Parte 1: Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência*. Rio de Janeiro, 1999.