

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM CACHAÇA

RELATÓRIO FINAL – 2ª RODADA

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial - Dimci
Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém
Duque de Caxias - RJ - Brasil - CEP: 25250-020

COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Paulo Roberto da Fonseca Santos
Damares da Silva Santos
Vanderléa de Souza
Marcus Henrique Campino de la Cruz

COMITÊ TÉCNICO

Akie Kawakami Ávila
Fábio Silvestre Bazílio
Janaína Marques Rodrigues Caixeiro
Laura Alves das Neves Valente
Ligia Claudia Castro de Oliveira
Marcus Henrique Campino de la Cruz
Maria Cristina Baptista Quaresma
Raquel Duarte Bandeira
Roy Edward. Bruns
Sandra Regina Gomes Fraga
Tânia Maria Monteiro
Thiago Oliveira Araujo
Vanderléa de Souza

ÍNDICE

Organização Promotora do Ensaio de Proficiência	1
Coordenação do Programa de Ensaio de Proficiência	1
Comitê Técnico	1
1. Introdução	3
2. Objetivos	4
3. Preparo do Material de Referência	4
3.1. Preparação e Produção do Material de Referência de Cachaça	4
3.2. Caracterização do Material de Referência de Cachaça	4
3.3. Homogeneidade do Material de Referência de Cachaça	4
3.4. Estabilidade do Material de Referência de Cachaça	5
3.5. Incerteza Associada ao Material de Referência de Cachaça	6
4. Análise Estatística - Testes Estatísticos Utilizados	6
4.1. Teste de Grubbs	6
4.2. Análise de Variância (ANOVA)	6
4.3. Comparação entre Médias Através do Teste t de Student	7
5. Resultados dos Estudos de Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade	7
5.1. Estudo de Caracterização – Atribuição dos Valores de Referência	7
5.2. Estudo de Homogeneidade	7
5.2.1. 1-Butanol	8
5.2.2. Carbamato de etila	9
5.2.3. Metanol	9
5.2.4. Cobre	10
5.2.5. Arsênio	10
5.2.6. Chumbo	11
5.3. Estudo de Estabilidade	11
5.3.1. 1-Butanol	12
5.3.2. Carbamato de etila	13
5.3.3. Metanol	13
5.3.4. Cobre	14
5.3.5. Arsênio	14
5.3.6. Chumbo	15
5.4. Incerteza Expandida das Análises	16
6. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios	17
7. Resultados dos Laboratórios Participantes	17
7.1. 1-Butanol	17
7.2. Carbamato de etila	19
7.3. Metanol	20
7.4. Cobre	21
7.5. Arsênio	23
7.6. Chumbo	24
7.7. Z-scores	27
8. Conclusão	35
9. Referências Bibliográficas	36
10. Laboratórios participantes	37
Anexo 1 - Massa específica	39

1. Introdução

Com a crescente demanda por parte dos organismos reguladores e clientes que exigem provas regulares e independentes de competência, o ensaio de proficiência torna-se uma ferramenta indispensável para todos os laboratórios que avaliam a qualidade de produtos. Desta forma, a participação de laboratórios em ensaios de proficiência é de fundamental importância para que se verifique a consistência das atividades desenvolvidas. Os resultados obtidos constituem-se evidência da qualidade e competência, assim como uma ferramenta de melhoria de desempenho.

Num contexto geral, o ensaio de proficiência traz como benefícios: avaliação do desempenho do laboratório e monitoração contínua; evidência de obtenção de resultados confiáveis, identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios; possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas; avaliação da eficiência de controles internos; determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias; padronização das atividades frente ao mercado, e reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional.

Este relatório apresenta uma análise estatística dos resultados dos laboratórios participantes da 2ª rodada do Ensaio de Proficiência em Cachaça, que teve a coordenação técnica da Divisão de Metrologia Química (Dquim) e coordenação geral do Programas de Ensaios de Proficiência (PEP) da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro.

Os analitos incluídos nesse Ensaio de Proficiência (cobre, arsênio, chumbo, metanol, 1-butanol e carbamato de etila) foram escolhidos em razão de estarem descritos como contaminantes da cachaça de acordo com a Instrução Normativa nº 13, de 29/06/2005 (DOU 30/06/2005), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Além disto, esse Ensaio de Proficiência proverá aos laboratórios participantes subsídios para o processo de acreditação de acordo com o Regulamento de Avaliação da Conformidade da Cachaça estabelecido pelo Inmetro, de 24 de junho de 2005 (DOU 28/06/2005), item 10.

Trinta e dois (32) laboratórios se inscreveram para a participação do Ensaio de Proficiência em Cachaça – segunda rodada.

2. Objetivos

- Identificar problemas nos laboratórios e indicar ações corretivas;
- Contribuir para o aumento da confiança nos resultados das medições dos laboratórios participantes;
- Determinar o desempenho de laboratórios individuais para ensaios ou medições específicas e monitorar o desempenho contínuo de laboratórios;
- Identificar problemas em laboratórios e fomentar o início de ações corretivas que podem ser relacionadas, por exemplo, ao desempenho individual dos analistas ou à calibração dos instrumentos;
- Fornecer confiança adicional aos clientes do laboratório.

3. Preparo do Material de Referência

3.1. Preparação e Produção do Material de Referência de Cachaça

Foram preparados 12 L de material de referência a partir de cachaça comercial, fortificada com os seguintes analitos: cobre, chumbo, arsênio, metanol e 1-butanol. Este material ficou sob agitação durante 24 horas e em seguida foi transferido para 120 frascos de 100 mL. Os frascos foram colocados à 4 °C até a hora da distribuição aos laboratórios.

Todas as medidas de segurança indispensáveis para a realização de trabalhos desta natureza foram adotadas.

3.2. Caracterização do Material de Referência de Cachaça

A garrafa D08 foi escolhida, aleatoriamente, para caracterização dos analitos dessa segunda rodada.

Os metais arsênio e chumbo foram quantificados por espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICPMS) e o cobre por espectrometria de absorção atômica (EAA) e ICPMS. Os compostos orgânicos: metanol e 1-butanol foram quantificados por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (CG-DIC), enquanto que o carbamato de etila foi quantificado por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (CG-EM).

Os contaminantes foram analisados pela Divisão de Metrologia Química (Dquim/Inmetro), os inorgânicos pela Equipe de Metrologia em Química Inorgânica enquanto que os analitos orgânicos foram analisados pela Equipe de Metrologia em Química Orgânica.

3.3. Homogeneidade do Material de Referência de Cachaça

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado. Esta

homogeneidade pode ser avaliada através da concordância dos resultados de um grupo de garrafas (entre garrafas) e das replicatas de análise das garrafas (dentro das garrafas).

O número de garrafas avaliadas depende do tamanho do grupo, de modo que o número das amostras escolhidas possa ser considerado representativo do grupo como um todo.

Doze garrafas das amostras de cachaça, 10% do total, foram escolhidas aleatoriamente (A01, B06, B13, B16, C10, D06, D07, D10, D19, E11, F04 e F08) e foram determinadas as homogeneidades para cada analito estudado. Os testes foram realizados de acordo com a norma ISO GUIDE 35, utilizando análise de variância (ANOVA) fator único.

3.4. Estabilidade do Material de Referência de Cachaça

O estudo de estabilidade visa identificar se há repetitividade nas determinações do analito ao longo do tempo. A avaliação foi realizada utilizando-se a análise de variâncias em conjunto com a análise de resíduos.

Os resultados obtidos também contribuíram para a expressão da incerteza de medição. O planejamento do estudo de estabilidade das amostras foi elaborado, através de estudos de curta e longa duração, baseados nos estudos realizados por Lamberty et al.

A estabilidade foi estudada utilizando-se o método *isochronous design*, a duas temperaturas, 20 e 40 °C. A Tabela 1 apresenta a seqüência de análise para esse estudo.

Tabela 1: Seqüência de análise do estudo de estabilidade pelo método *isochronous design*.

Tempo (dias)	Garrafas	
	20 °C	40 °C
60	D09	A10
30	F15	E01
15	E08	D14
0	C09	A17

Para o carbamato de etila, as garrafas estudadas foram as apresentadas na Tabela 2, para a temperatura de 20 °C. Os estudos a 40 °C não foram conclusivos, estando em andamento.

Tabela 2: Seqüência de análise da estabilidade do carbamato de etila pelo método *isochronous design*.

Tempo (dias)	Garrafas
	20 °C
30	A13
25	E07
21	D03
15	A02
4	D16
2	C20
0	F01

3.5. Incerteza Associada ao Material de Referência de Cachaça

Para estimar a incerteza de medição foram consultados o ISO GUM e o Guia EURACHEM/CITAC. Na estimativa da incerteza de medição foram consideradas as incertezas provenientes da caracterização da amostra que incluem os padrões analíticos, a curva de calibração e a repetitividade do equipamento, entre outros; da homogeneidade e da estabilidade.

4. Análise Estatística - Testes Estatísticos Utilizados

A utilização de ensaios de proficiência ou de outros esquemas de controle externo num programa de controle de qualidade constitui uma fonte de informação isenta que permite ao laboratório garantir a seus clientes e/ou organismos acreditadores/reguladores a eficácia do controle de qualidade implementado internamente. Simultaneamente, constitui uma referência externa de exatidão dos resultados obtidos e da possibilidade da sua comparação com outros laboratórios.

Para se verificar a confiabilidade dos resultados obtidos pelos laboratórios da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro, foram utilizados os testes estatísticos apresentados a seguir.

4.1. Teste de Grubbs

Esse teste foi utilizado para verificar a existência de valores dispersos ou *outliers*, isto é, valores que devem ser eliminados. Os resultados obtidos pelos laboratórios da Dquim para caracterização, homogeneidade e estabilidade foram ordenados em ordem crescente e foi considerada a hipótese de que o menor valor, x_1 , ou o maior valor, x_n , fossem suspeitos como valores *outliers*.

O valor da estatística de Grubbs (G) foi calculado da seguinte forma:

$$G_1 = \frac{\bar{X} - x_1}{s} \quad \text{ou} \quad G_n = \frac{x_n - \bar{X}}{s} \quad \text{Equações (1) e (2)}$$

Onde:

\bar{X} é a média e S o desvio padrão

O risco de falsa rejeição foi de 5% e os valores comparados com os valores tabelados.

4.2. Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância é uma ferramenta estatística que dentre outros objetivos, é utilizada para estimar as diferentes causas de variação nos resultados analíticos. A ISO GUIDE 35

recomenda a utilização da análise de variância fator único para estimar a homogeneidade de uma amostragem, assim como para estimar a variância dos valores utilizados na regressão linear do estudo de estabilidade.

4.3. Comparação entre Médias Através do Teste t de Student

A comparação entre médias através do teste t de *Student* é utilizada para comparar se dois valores de médias são estatisticamente homogêneos, ou seja, não apresentam uma diferença significativa entre si. O teste t de *Student* foi utilizado para estimar se os valores médios encontrados para o cobre para cada técnica utilizada são estatisticamente iguais, isto é, não apresentam diferença significativa. Os dados obtidos com a técnica de absorção atômica são utilizados como uma confirmação para garantir uma maior confiabilidade aos resultados obtidos por ICP-MS. Para a atribuição do valor de referência e cálculo de incerteza associada para o cobre, apenas os valores obtidos por ICP-MS foram utilizados.

5. Resultados dos Estudos de Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade

5.1. Estudo de Caracterização – Atribuição dos Valores de Referência

Os resultados da caracterização dos analitos desta segunda rodada, bem como as incertezas associadas a estas caracterizações, estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de referência, incerteza da caracterização e técnica analítica.

Analito	Valor de referência	Incerteza da caracterização	Técnica(s)
As	0,1044 mg x kg ⁻¹	0,0010 mg x kg ⁻¹	ICP-MS
Cu	2,0032 mg x kg ⁻¹	0,0010 mg x kg ⁻¹	ICP-MS
Pb	0,2049 mg x kg ⁻¹	0,0010 mg x kg ⁻¹	ICP-MS
1-Butanol	0,001078 g/100g	0,000013 g/100g	CG-DIC
Carbamato de etila	0,00004730 g/100g	0,00000032 g/100g	CG-EM
Metanol	0,007717 g/100g	0,000026 g/100g	CG-DIC

5.2. Estudo de Homogeneidade

As doze garrafas foram analisadas para cada um dos analitos e valores *outliers* foram testados antes do teste de análise de variância (ANOVA) fator único. Considera-se que caso o F calculado seja menor que o F crítico, a amostra será considerada homogênea em relação aos analitos nela presentes.

A incerteza da homogeneidade é função dos valores da média quadrática (MQ) entre as garrafas (MQ_{entre}) e dentro das garrafas (MQ_{dentro}) que é fornecido pelo teste de análise de variância.

Quando MQ entre as garrafas (amostras) for maior que MQ dentro das garrafas (amostras), o desvio padrão entre as garrafas (S_{bb}) será estimado por:

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

n = número de replicatas das garrafas (amostras)

(U_{bb}), neste caso, equivalente a este desvio padrão. Assim:

$$U_{bb} = S_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad \text{Equação (4)}$$

Para os casos em que MQ entre as garrafas (amostras) for menor que MQ dentro das garrafas (amostras), a Equação 5 deve ser utilizada para o cálculo da incerteza inerente à homogeneidade.

$$U_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{df_{dentro}}} \quad \text{Equação (5)}$$

5.2.1. 1-Butanol

A análise pelo teste de Grubbs não indicou a presença de *outliers*. O resultado da análise de variância da homogeneidade para este analito é indicado na Tabela 4.

Tabela 4: Análise de variância da homogeneidade para o 1-Butanol .

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre garrafas	1,74E-08	11	1,58476E-09	1,963	0,148893868	2,943
Dentro das garrafas	8,07E-09	10	8,07175E-10			
Total	2,55E-08	21				

Onde:

SQ – soma quadrática

gl – graus de liberdade

MQ – média quadrática

Como F calculado < F crítico a amostra é considerada homogênea.

Sendo o valor de $MQ_{entre} > MQ_{dentro}$ utiliza-se a Equação 4 para o cálculo da incerteza da homogeneidade.

Assim,

$$u_{bb} = S_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{entre}} - MQ_{\text{dentro}}}{n}} = \sqrt{\frac{1,58 \times 10^{-9} - 8,07 \times 10^{-10}}{2}} = 1,97 \times 10^{-5}$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u_{bb} = 0,0000197(\text{g}/100\text{g})$$

5.2.2. Carbamato de etila

A análise pelo teste de Grubbs não indicou a presença de *outliers*. O resultado da análise de variância da homogeneidade para este analito é indicado na Tabela 5.

Tabela 5: Análise de variância da homogeneidade para o Carbamato de etila .

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre garrafas	1,20E-12	11	1,09461E-13	0,508	0,87895183	2,216
Dentro das garrafas	5,17E-12	24	2,15378E-13			
Total	6,37E-12	35				

Como F calculado < F crítico a amostra é considerada homogênea.

Sendo o valor de $MQ_{\text{entre}} < MQ_{\text{dentro}}$ utiliza-se a Equação 5 para o cálculo da incerteza da homogeneidade.

Assim,

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{dentro}}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{df_{\text{dentro}}}} = \sqrt{\frac{2,1510^{-13}}{3}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{24}} = 1,44 \times 10^{-7}$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u_{bb} = 0,000000144(\text{g}/100\text{g})$$

5.2.3. Metanol

A análise pelo teste de Grubbs não indicou a presença de *outliers*. O resultado da análise de variância da homogeneidade para este analito é indicado na Tabela 6.

Tabela 6: Análise de variância da homogeneidade para o Metanol .

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre garrafas	3,73E-07	11	3,39116E-08	1,379	0,293943017	2,717
Dentro das garrafas	2,95E-07	12	2,45845E-08			
Total	6,68E-07	23				

Como F calculado < F crítico a amostra é considerada homogênea.

Sendo o valor de $MQ_{\text{entre}} > MQ_{\text{dentro}}$ utiliza-se a Equação 4 para o cálculo da incerteza da homogeneidade.

Assim,

$$u_{bb} = S_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{entre}} - MQ_{\text{dentro}}}{n}} = \sqrt{\frac{3,39 \times 10^{-8} - 2,46 \times 10^{-8}}{2}} = 6,83 \times 10^{-5}$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u_{bb} = 0,000068(\text{g}/100\text{g})$$

5.2.4. Cobre

A análise pelo teste de Grubbs não indicou a presença de *outliers*. O resultado da análise de variância da homogeneidade para este analito é indicado na Tabela 7.

Tabela 7: Análise de variância da homogeneidade para o Cobre.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	23843,488	11	2167,5898	1,550	0,14481225	1,995
Dentro dos grupos	67090,35	48	1397,7156			
Total	90933,838	59				

Como F calculado < F crítico a amostra é considerada homogênea.

Sendo o valor de $MQ_{\text{entre}} > MQ_{\text{dentro}}$ utiliza-se a Equação 4 para o cálculo da incerteza da homogeneidade.

Assim,

$$u_{bb} = S_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{entre}} - MQ_{\text{dentro}}}{n}} = \sqrt{\frac{2167,5898 - 1397,7156}{5}} = 12,41$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u_{bb} = 0,01241(\text{mg} \times \text{kg}^{-1})$$

5.2.5. Arsênio

A análise pelo teste de Grubbs não indicou a presença de *outliers*. O resultado da análise de variância da homogeneidade para este analito é indicado na Tabela 8.

Tabela 8: Análise de variância da homogeneidade para o Arsênio.

Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	296,19914	11	26,927195	1,941	0,05698527	1,995
Dentro dos grupos	665,81016	48	13,871045			

Como F calculado $<$ F crítico a amostra é considerada homogênea.

Sendo o valor de $MQ_{entre} > MQ_{dentro}$ utiliza-se a Equação 4 para o cálculo da incerteza da homogeneidade.

Assim,

$$u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} = \sqrt{\frac{26,927 - 13,871}{5}} = 1,6159$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u_{bb} = 0,001620(\text{mg} \times \text{kg}^{-1})$$

5.2.6. Chumbo

A análise pelo teste de Grubbs não indicou a presença de *outliers*. O resultado da análise de variância da homogeneidade para este analito é indicado na Tabela 9.

Tabela 9: Análise de variância da homogeneidade para o Chumbo.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	217,80697	11	19,800634	0,496	0,89588079	1,995
Dentro dos grupos	1913,0358	48	39,854913			

Como F calculado $<$ F crítico a amostra é considerada homogênea.

Sendo o valor de $MQ_{entre} < MQ_{dentro}$ utiliza-se a Equação 5 para o cálculo da incerteza da homogeneidade.

Assim,

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{df_{dentro}}} = \sqrt{\frac{39,8549}{5}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{48}} = 1,276$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u_{bb} = 0,001276(\text{mg} \times \text{kg}^{-1})$$

5.3. Estudo de Estabilidade

A estabilidade do material foi determinada através da Análise de Resíduos dos valores de concentração obtidos ao longo do tempo. Este teste consiste em observar se a regressão linear dos valores de concentração apresenta alguma tendência. Se a inclinação da reta ou

a não-linearidade da mesma não forem significativas, ou seja, se a concentração do analito não variar em função do tempo, o material é considerado estável.

Desta forma, para assegurar que as amostras utilizadas no ensaio de proficiência estavam estáveis no período do ensaio, foi realizado um estudo seguindo o planejamento apresentado na Tabela 1. Consideram-se estáveis os analitos que apresentarem o valor P (P level) maior que 0,05 (95%), indicando que o coeficiente angular da regressão linear é insignificante.

A partir da tabela com os dados de regressão gerada pela análise de variância, calcula-se a incerteza inerente à estabilidade. Esta incerteza é calculada multiplicando-se o valor para o erro padrão, correlacionado com a linha referente à Variável X 1, pelo tempo do estudo.

Assim,

$$U(\text{estab}) = \text{erro padrão} * \text{tempo de estudo} \quad \text{Equação (6)}$$

5.3.1. 1-Butanol

Os resultados da análise de variância em conjunto com a análise de resíduos para este analito são indicados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10: Análise de resíduos para o 1-Butanol – Temperatura de 20 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,001104249	5,93484E-06	186,0621735	2,88845E-05
Variável X 1	-3,39231E-07	1,72678E-07	-1,964525884	0,188417653

Tabela 11: Análise de resíduos para o 1-Butanol – Temperatura de 40 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,001075324	4,19817E-06	256,1410411	1,52416E-05
Variável X 1	3,36257E-07	1,22149E-07	2,75284606	0,11051045

Considerando-se que os valores P foram maiores que 0,05, este analito é considerado estável, por no mínimo 60 dias, a estas duas temperaturas.

Para a incerteza associada à estabilidade, buscou-se o critério mais restrito. Dessa forma, o erro padrão utilizado neste cálculo foi o do experimento conduzido a 20 °C.

Assim,

$$u(\text{estab}) = 1,72678 \times 10^{-7} \times 60 = 1,036 \times 10^{-5}$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u(\text{estab}) = 0,00001036 \text{ (g/100g)}$$

5.3.2. Carbamato de etila

Os resultados da análise de variância em conjunto com a análise de resíduos para este analito são indicados nas Tabela 12.

Tabela 12: Análise de resíduos para o Carbamato de etila – Temperatura de 20 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	4,99724E-05	2,76008E-07	181,0544499	9,7525E-11
Variável X 1	-1,10395E-09	1,55301E-08	-0,071084205	0,946086394

Considerando-se que os valores P foram maiores que 0,05, este analito é considerado estável, por no mínimo 30 dias, a esta temperatura.

Dessa forma, o erro padrão utilizado neste cálculo foi:

$$u(\text{estab}) = 1,553 \times 10^{-8} \times 30 = 4,66 \times 10^{-7}$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u(\text{estab}) = 0,000000465 \text{ (g/100g)}$$

5.3.3. Metanol

Os resultados da análise de variância em conjunto com a análise de resíduos para este analito são indicados nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13: Análise de resíduos para o Metanol – Temperatura de 20 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,007559797	4,85789E-05	155,6190547	4,12903E-05
Variável X 1	1,01118E-06	1,41344E-06	0,715405385	0,548602389

Tabela 14: Análise de resíduos para o Metanol – Temperatura de 40 °C .

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,007736678	5,40972E-05	143,0143051	4,88888E-05
Variável X 1	-1,84536E-06	1,574E-06	-1,172403131	0,361780043

Considerando-se que os valores P foram maiores que 0,05, este analito é considerado estável, por no mínimo 60 dias, a estas duas temperaturas.

Para a incerteza associada à estabilidade, buscou-se o critério mais restrito. Dessa forma, o erro padrão utilizado neste cálculo foi o do experimento conduzido a 40°C.

Assim,

$$u(\text{estab}) = 1,574 \times 10^{-6} \times 60 = 9,444 \times 10^{-5}$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u(\text{estab}) = 0,0000944 \text{ (g/100g)}$$

5.3.4. Cobre

Os resultados da análise de variância em conjunto com a análise de resíduos para este analito são indicados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15: Análise de resíduos para o Cobre – Temperatura de 20 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	1,968042833	0,09610227	20,47863	0,002376
Variável X 1	0,003738842	0,002796165	1,337132	0,312973

Tabela 16: Análise de resíduos para o Cobre – Temperatura de 40 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	2,207884594	0,127050145	17,37806	0,0032949
Variável X 1	-0,003327911	0,003696615	-0,900259	0,4630

Considerando-se que os valores P foram maiores que 0,05, este analito é considerado estável, por no mínimo 60 dias, a estas duas temperaturas.

Para a incerteza associada à estabilidade, buscou-se o critério mais restrito. Dessa forma, o erro padrão utilizado neste cálculo foi o do experimento conduzido a 40 °C.

Assim,

$$u(\text{estab}) = 0,003696615 \times 60 = 0,2218$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u(\text{estab}) = 0,0002218 \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}$$

5.3.5. Arsênio

Os resultados da análise de variância em conjunto com a análise de resíduos para este analito são indicados nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17: Análise de resíduos para o Arsênio – Temperatura de 20 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>Valor-P</i>
Interseção	0,0972	0,00533054	18,2346	0,00299
Variável X 1	0,00017667	0,0001551	1,13908	0,37272

Tabela 18: Análise de resíduos para o Arsênio – Temperatura de 40 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>Valor-P</i>
Interseção	0,10935715	0,00622164	17,5769	0,00322
Variável X 1	-0,000123	0,00018102	-0,6794	0,56695

Considerando-se que os valores P foram maiores que 0,05, este analito é considerado estável, por no mínimo 60 dias, a estas duas temperaturas.

Para a incerteza associada à estabilidade, buscou-se o critério mais restrito. Dessa forma, o erro padrão utilizado neste cálculo foi o do experimento conduzido a 40°C.

Assim,

$$u(\text{estab}) = 0,00018102 \times 60 = 0,01086$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u(\text{estab}) = 0,00001086 \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}$$

5.3.6. Chumbo

Os resultados da análise de variância em conjunto com a análise de resíduos para este analito são indicados nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19: Análise de resíduos para o Chumbo – Temperatura de 20 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,228494079	0,007349205	31,09099	0,0010329
Variável X 1	-8,56755E-05	0,00021383	-0,40067	0,7274122

Tabela 20: Análise de resíduos para o Chumbo – Temperatura de 40 °C.

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,225188122	0,003494569	64,43946	0,0002407
Variável X 1	-0,000183377	0,000101677	-1,803527	0,2130794

Considerando-se que os valores P foram maiores que 0,05, este analito é considerado estável, por no mínimo 60 dias, a estas duas temperaturas.

Para a incerteza associada à estabilidade, buscou-se o critério mais restrito. Dessa forma, o erro padrão utilizado neste cálculo foi o do experimento conduzido a 20°C.

Assim,

$$u(\text{estab}) = 0,00021383 \times 60 = 0,01283$$

Expressando a incerteza na unidade de concentração deste analito, temos:

$$u(\text{estab}) = 0,00001283 \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}$$

5.4. Incerteza Expandida das Análises.

A incerteza expandida é expressa como o produto da incerteza combinada ($u_{\text{cachaça}}$) versus o fator de abrangência, que neste estudo é considerado igual a 2. Assim, a incerteza expandida é expressa como se segue:

$$U = u_{\text{cachaça}} \cdot k \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

U = incerteza expandida

$u_{\text{cachaça}}$ = incerteza combinada

$k = 2$ = fator de abrangência

A incerteza combinada para o material de referência da cachaça é a soma quadrática das incertezas da caracterização, da homogeneidade e da estabilidade.

Assim, temos:

$$u_{\text{cachaça}} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_e^2} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

$U_{\text{cachaça}}$ = incerteza combinada

u_c = incerteza da caracterização

u_h = incerteza da homogeneidade

u_e = incerteza da estabilidade

A tabela 21 apresenta os valores de cada analito com a sua incerteza expandida.

Tabela 21: Valores de referência e incertezas expandidas.

Analito	Valor de referência	Incerteza	(%)
As	0,1044 mg x kg ⁻¹	0,0019 mg x kg ⁻¹	1,82
Cu	2,003 mg x kg ⁻¹	0,013 mg x kg ⁻¹	0,62
Pb	0,2049 mg x kg ⁻¹	0,0016 mg x kg ⁻¹	0,79
1-Butanol	0,001078 g/100g	0,000051 g/100g	4,75
Carbamato de etila	0,0000473 g/100g	0,0000012 g/100g	2,44
Metanol	0,007717 g/100g	0,000238 g/100g	3,09

6. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios o Índice Z (z-score) é calculado representando uma medida da distância relativa do laboratório em relação aos valores de referência do ensaio de proficiência.

O z-score é definido na Equação 9.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{y_{ref} \cdot CV} \quad \text{Equação (9)}$$

onde y_{ref} representa o valor de referência (Laboratórios do Inmetro), y_i o resultado do laboratório i . O coeficiente de variação (CV) aplicado neste ensaio de proficiência é igual a 5% para todos os analitos. Caso o laboratório necessite de um outro critério mais restrito, pode-se facilmente recalculá-lo através da Equação 10.

$$z_i^* = \frac{CV}{CV_{req}} \cdot z_i \quad \text{Equação (10)}$$

onde CV_{req} consiste no coeficiente de variação requerido e z_i^* é o z-score recalculado.

A interpretação do z-score é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2$ Resultado Satisfatório

2 < $|z|$ < 3 Resultado Questionável

$|z| \geq 3$ Resultado Insatisfatório

Cabe salientar que o z-score é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo ações corretivas ao laboratório participante, caso necessário.

7. Resultados dos Laboratórios Participantes

7.1. 1-Butanol

Os resultados para o analito 1-Butanol, bem como as técnicas analíticas empregadas, estão apresentadas na tabela abaixo:

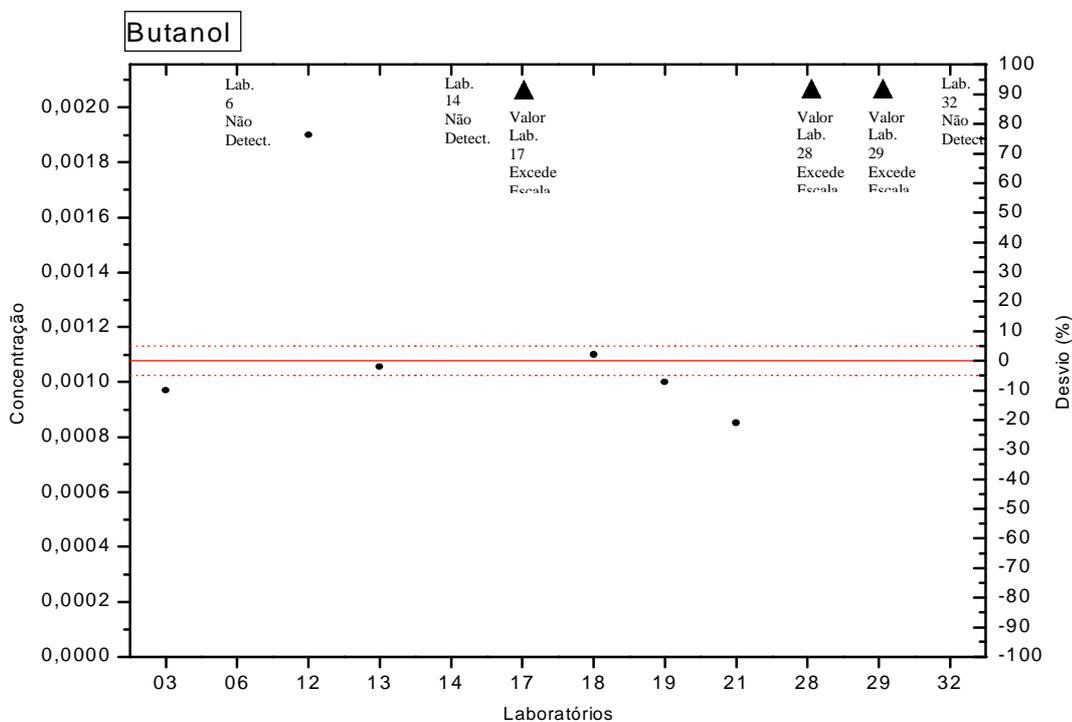
Tabela 22: Resultado dos laboratórios e técnica empregada para o analito 1-Butanol

Cód. dos Labs.	1 replicata	2 replicata	3 replicata	média	técnica
PEP 1.2/03	0,00114	0,00085	0,00093	0,00097	CG/DIC
PEP 1.2/06	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	CG/DIC
PEP 1.2/12	-	-	-	0,00190	CG/DIC
PEP 1.2/13	0,001051	0,001056	0,00106	0,001056	CG/DIC
PEP 1.2/14	ND	ND	ND	-	-
PEP 1.2/17	-	-	-	0,0035	CG/DIC
PEP 1.2/18	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	CG/DIC
PEP 1.2/19	0,001	0,001	0,001	0,001	CG/DIC
PEP 1.2/21	0,00085	0,00084	0,00087	0,00085	CG/DIC
PEP 1.2/28	-	-	-	0,065	CG/DIC
PEP 1.2/29	-	-	-	0,101	CG/DIC
PEP 1.2/32	ND	ND	ND	-	CG/DIC

ND = não detectado

O gráfico a seguir apresenta as médias dos resultados dos laboratórios correlacionadas com o valor de referência. Em vermelho o valor de referência e em pontilhado o CV.

Gráfico 1: Médias dos resultados dos laboratórios para o 1-Butanol.



7.2. Carbamato de Etila

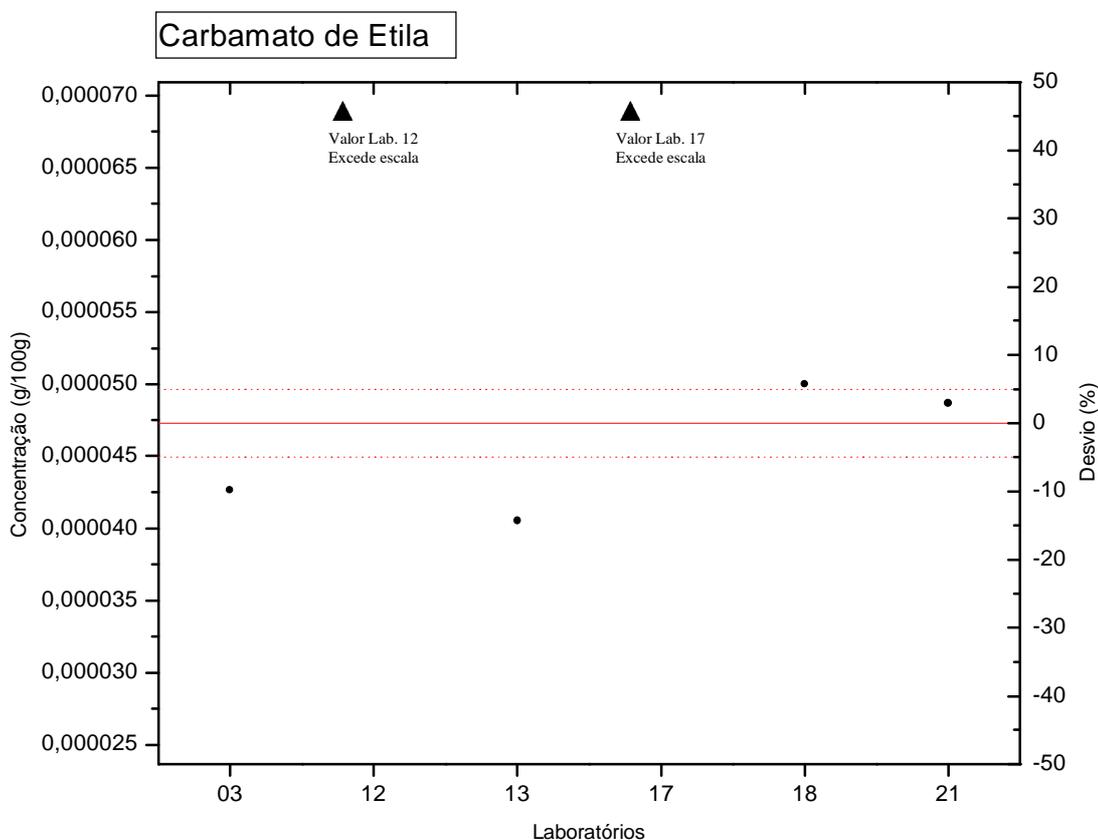
Os resultados para o analito Carbamato de Etila, bem como as técnicas analíticas empregadas, estão apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 23: Resultado dos lab. e técnica empregada para o analito Carbamato de Etila.

Cód. dos Labs.	1 replicata	2 replicata	3 replicata	média	técnica
PEP 1.2/03	0,00004249	0,00004276	0,00004274	0,00004266	CG/EM
PEP 1.2/12	-	-	-	0,000105	CG/EM
PEP 1.2/13	0,0000405	0,0000406	0,0000403	0,0000405	CG/EM
PEP 1.2/17	-	-	-	0,001001	CG/DIC
PEP 1.2/18	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	CG/EM
PEP 1.2/21	0,00004826	0,00004859	0,00004913,	0,00004866	CG/EM

O gráfico a seguir apresenta as médias dos resultados dos laboratórios correlacionadas com o valor de referência. Em vermelho o valor de referência e em pontilhado o CV.

Gráfico 2: Médias dos resultados dos laboratórios para o Carbamato de Etila.



7.3. Metanol

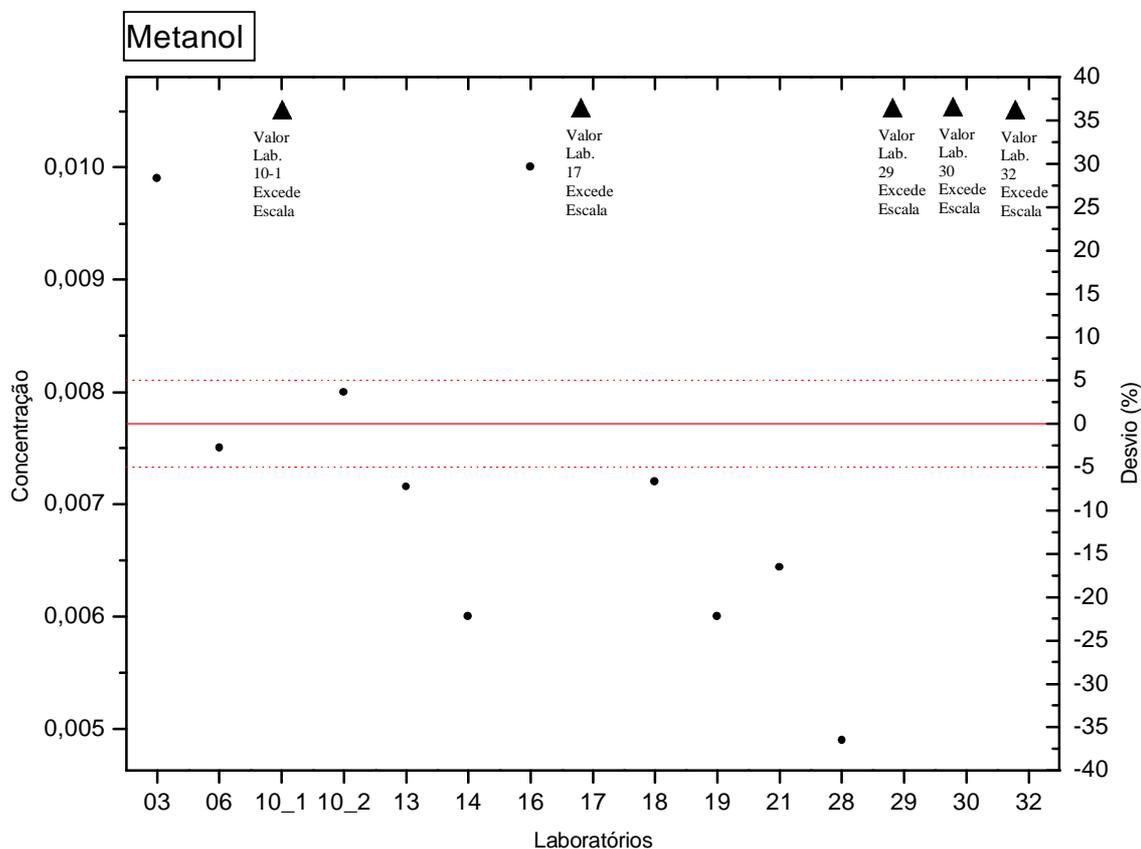
Os resultados para o analito Metanol, bem como as técnicas analíticas empregadas, estão apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 24: Resultado dos laboratórios e técnica empregada para o analito Metanol.

Cód. dos Labs.	1 replicata	2 replicata	3 replicata	média	técnica
PEP 1.2/03	0,00999	0,01085	0,00885	0,00990	CG/DIC
PEP 1.2/06	0,0076	0,0073	0,0075	0,0075	CG/DIC
PEP 1.2/10_1	0,1161	0,1160	0,1160	0,1160	Colorimétrico
PEP 1.2/10_2	0,0082	0,0078	0,0081	0,0080	CG/DIC
PEP 1.2/13	0,0074	0,00713	0,00695	0,00716	CG/DIC
PEP 1.2/14	-	-	-	0,006	CG
PEP 1.2/16	0,010	0,009 n	0,010	0,010	CG/DIC
PEP 1.2/17	-	-	-	0,0294	CG/DIC
PEP 1.2/18	0,0073	0,0072	0,0072	0,0072	CG/DIC
PEP 1.2/19	0,006	0,006	0,006	0,006	CG/DIC
PEP 1.2/21	0,00648	0,00642	0,00642	0,00644	CG/DIC
PEP 1.2/28	-	-	-	0,0049	CG/DIC
PEP 1.2/29	-	-	-	0,859	CG/DIC
PEP 1.2/30	0,0247	0,0269	0,0238	0,0251	UV-Visível
PEP 1.2/32	-	-	-	0,0269	CG/DIC

O gráfico a seguir apresenta as médias dos resultados dos laboratórios correlacionadas com o valor de referência. Em vermelho o valor de referência e em pontilhado o CV.

Gráfico 3: Médias dos resultados dos laboratórios para o Metanol.



7.4. Cobre

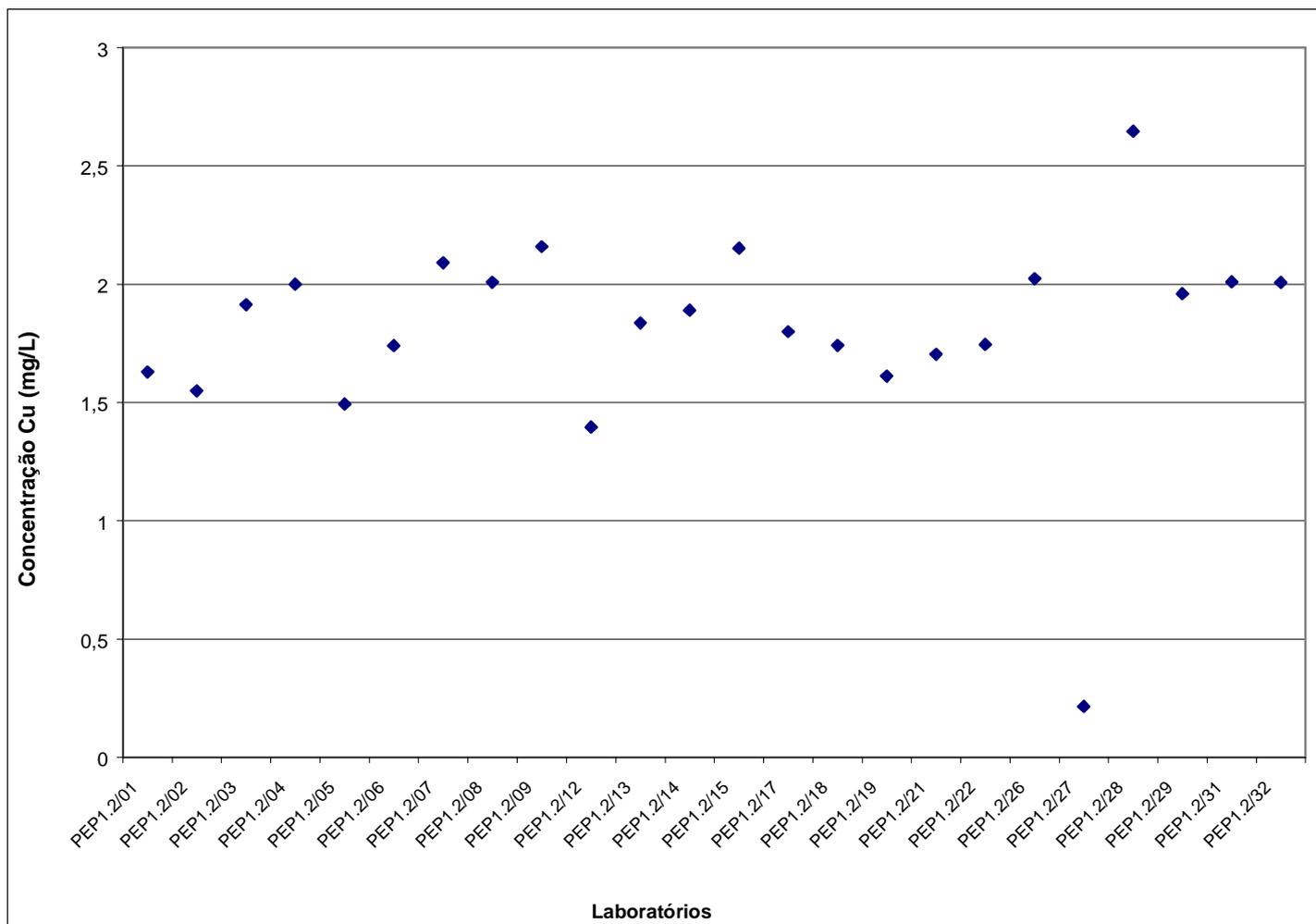
Os resultados para o Cobre, bem como as técnicas analíticas empregadas, estão apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 25: Resultado dos laboratórios e técnica empregada para o analito Cobre.

Cód. dos Labs.	1 replicata	2 replicata	3 replicata	média	técnica
PEP1.2/01	1,63	-	-	1,63	Colorimetria
PEP1.2/02	1,55	-	-	1,55	ICP-OES
PEP1.2/03	1,90	1,91	1,93	1,91	AAS
PEP1.2/04	2	-	-	2	AAS
PEP1.2/05	1,4755	1,5266	1,4767	1,4929	HR-ICPMS
PEP1.2/06	1,74	1,74	1,74	1,74	Colorimetria
PEP1.2/07	2,091	-	-	2,091	GFAAS
PEP1.2/08	2,014	1,988	2,025	2,009	ICP-OES
PEP1.2/09	2,195	2,093	2,188	2,158	ICP-MS
PEP1.2/12	1,3821	1,3967	1,4095	1,3961	FAAS
PEP1.2/13	1,83	1,84	1,84	1,84	FAAS
PEP1.2/14	1,89	-	-	1,89	Colorimetria
PEP1.2/15	2,065	2,110	2,282	2,152	AAS
PEP1.2/17	1,8	1,8	-	1,8	Colorimetria
PEP1.2/18	1,73	1,745	1,748	1,741	AAS
PEP1.2/19	1,635	1,6	1,6	1,612	AAS
PEP1.2/21	1,71	1,7	1,7	1,70	ICP-OES
PEP1.2/22	1,766	1,748	1,724	1,746	AAS
PEP1.2/26	2,03	2,04	2,00	2,02	ICP-OES
PEP1.2/27	0,2158	0,2145	-	0,2152	ICP-OES
PEP1.2/28	2,646	-	-	2,646	AAS
PEP1.2/29	1,96	-	-	1,96	Colorimetria
PEP1.2/31	2,02	1,99	2,02	2,01	AAS
PEP1.2/32	2,01	2	2,01	2,01	FAAS

O gráfico a seguir apresenta as médias dos resultados dos laboratórios correlacionadas com o valor de referência. Em vermelho o valor de referência e em pontilhado o CV.

Gráfico 4: Médias dos resultados dos laboratórios para o Cobre.



7.5. Arsênio

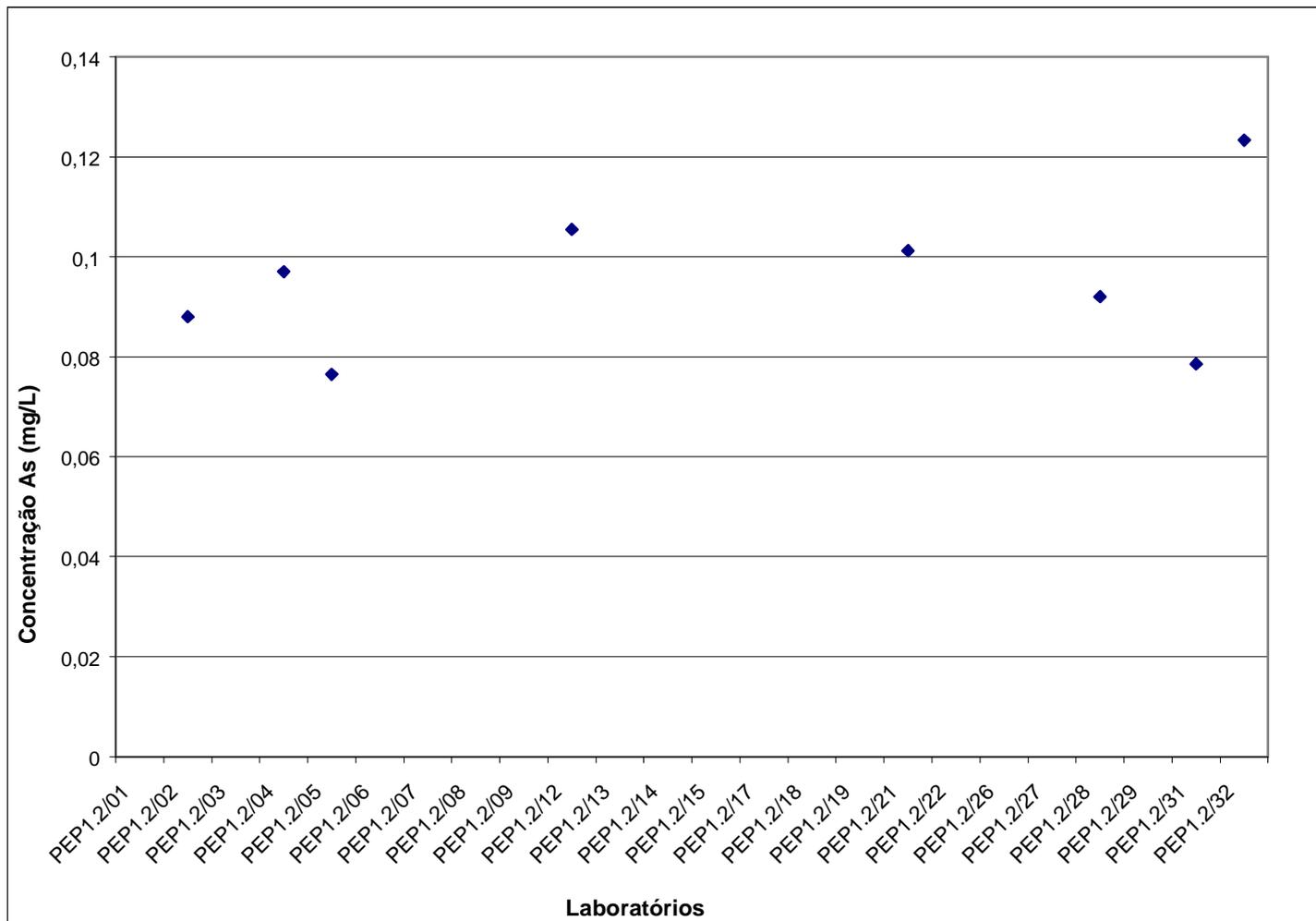
Os resultados para o Arsênio, bem como as técnicas analíticas empregadas, estão apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 26: Resultado dos laboratórios e técnica empregada para o analito Arsênio.

Cód. dos Labs.	1 replicata	2 replicata	3 replicata	média	técnica
PEP1.2/02	0,088	-	-	0,088	ICP-OES
PEP1.2/04	0,0877	0,1067	0,0966	0,0970	AAS
PEP1.2/05	0,0788	0,0738	0,077	0,0765	HR-ICPMS
PEP1.2/12	0,105304	0,105836	0,10532	0,10549	AAS
PEP1.2/21	0,1029	0,1005	0,1003	0,1012	ICP-OES
PEP1.2/28	0,092	-	-	0,092	AAS
PEP1.2/31	0,0787	0,0775	0,0794	0,0785	ICP-MS
PEP1.2/32	0,125	0,126	0,119	0,123	AAS

O gráfico a seguir apresenta as médias dos resultados dos laboratórios correlacionadas com o valor de referência. Em vermelho o valor de referência e em pontilhado o CV.

Gráfico 5: Médias dos resultados dos laboratórios para o Arsênio.



7.6. Chumbo

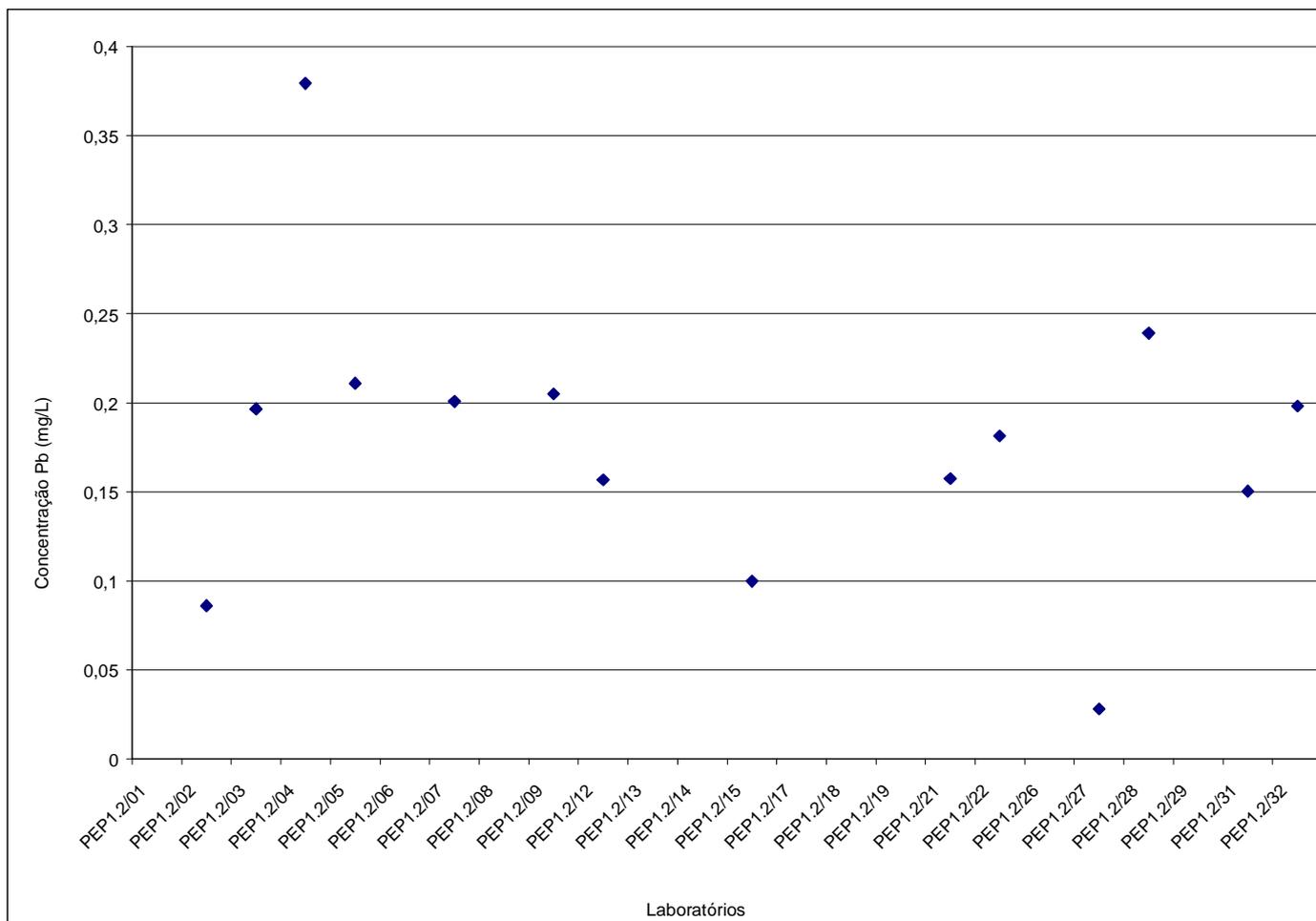
Os resultados para o analito Chumbo, bem como as técnicas analíticas empregadas, estão apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 27: Resultado dos laboratórios e técnica empregada para o analito Chumbo.

Cód. dos Labs.	1 replicata	2 replicata	3 replicata	média	técnica
PEP1.2/02	0,086	-	-	0,086	ICP-OES
PEP1.2/03	0,1688	0,1833	0,2374	0,1965	AAS
PEP1.2/04	0,3767	0,382	0,379	0,379	AAS
PEP1.2/05	0,2097	0,2119	0,2107	0,2108	HR-ICPMS
PEP1.2/07	0,2006	-	-	0,2006	AAS
PEP1.2/09	0,2166	0,2004	0,1980	0,2050	ICP-MS
PEP1.2/12	0,1739	0,1457	0,1499	0,1565	AAS
PEP1.2/15	0,1	0,102	0,097	0,0997	AAS
PEP1.2/21	0,152	0,1528	0,1673	0,1574	ICP-OES
PEP1.2/22	0,18305	0,18342	0,17716	0,18121	AAS
PEP1.2/27	0,0276	0,0285	-	0,0280	ICP-OES
PEP1.2/28	0,239	-	-	0,239	AAS
PEP1.2/31	0,151	0,15	0,15	0,150	ICP-MS
PEP1.2/32	0,194	0,197	0,203	0,198	AAS

O gráfico a seguir apresenta as médias dos resultados dos laboratórios correlacionadas com o valor de referência. Em vermelho o valor de referência e em pontilhado o CV.

Gráfico 6: Médias dos resultados dos laboratórios para o Chumbo.



7.7. z-Scores

A Tabela 28 apresenta os valores de z-score obtidos através dos cálculos relativos à norma NRB ISO GUIA 43-1 para cada contaminante.

Tabela 28: Valores de z-score para os diferentes contaminantes e laboratórios.

Código dos Labs.	Cobre	Arsênio	Chumbo	Metanol	Butanol	Carbamato de Etila
PEP1.2/01	-3,72	NT	NT	NT	NT	NT
PEP1.2/02	-4,52	-3,40	-11,61	NT	NT	NT
PEP1.2/03	-0,90	NT	-0,82	5,66	-2,00	-1,96
PEP1.2/04	-0,03	-1,70	17,02	NT	NT	NT
PEP1.2/05	-5,09	-5,56	0,57	NT	NT	NT
PEP1.2/06	-2,63	NT	NT	-0,56	-	NT
PEP1.2/07	0,88	NT	-0,42	NT	NT	NT
PEP1.2/08	0,06	NT	NT	NT	NT	NT
PEP1.2/09	1,55	NT	0,01	NT	NT	NT
PEP1.2/10_1	NT	NT	NT	280,63	NT	NT
PEP1.2/10_2	NT	NT	NT	0,73	NT	NT
PEP1.2/12	-6,06	-0,10	-4,72	NT	15,25	24,40
PEP1.2/13	-1,66	NT	NT	-1,44	-0,41	-2,88
PEP1.2/14	-1,13	NT	NT	-4,45	ND	NT
PEP1.2/15	1,49	NT	-10,27	NT	NT	NT
PEP1.2/16	NT	NT	NT	5,92	NT	NT
PEP1.2/17	-2,03	NT	NT	56,20	44,94	403,26
PEP1.2/18	-2,62	NT	NT	-1,34	0,41	1,14
PEP1.2/19	-3,91	NT	NT	-4,45	-1,45	NT
PEP1.2/21	-2,99	-0,09	-4,64	-3,31	-4,23	0,58
PEP1.2/22	-2,57	NT	-2,31	NT	NT	NT
PEP1.2/26	0,20	NT	NT	NT	NT	NT
PEP1.2/27	-17,85	NT	-17,26	NT	NT	NT
PEP1.2/28	6,42	-2,64	3,33	-7,30	1185,94	NT
PEP1.2/29	-0,43	NT	NT	2206,25	1853,84	NT
PEP1.2/30	NT	NT	NT	45,05	NT	NT
PEP1.2/31	0,07	-5,18	-5,33	NT	NT	NT
PEP1.2/32	0,04	3,27	-0,67	49,72	ND	NT

NT = não testado, ND = não detectado e – sem valor numérico, porém testado

As Figuras de 1 a 6 apresentam os resultados de z-score obtidos pelos laboratórios participantes para os contaminantes da cachaça.

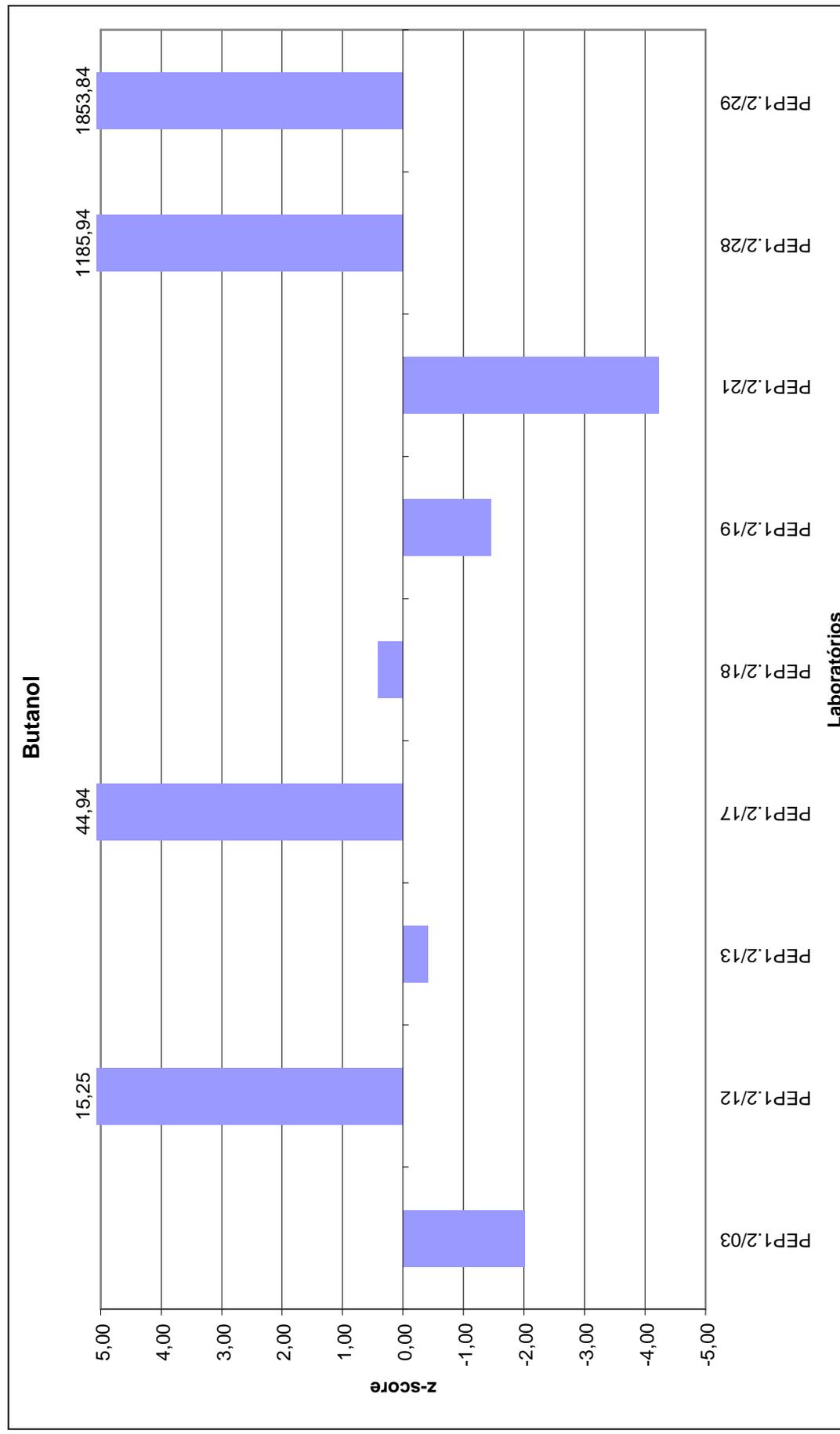


Figura 1 – z-score para o 1-Butanol.

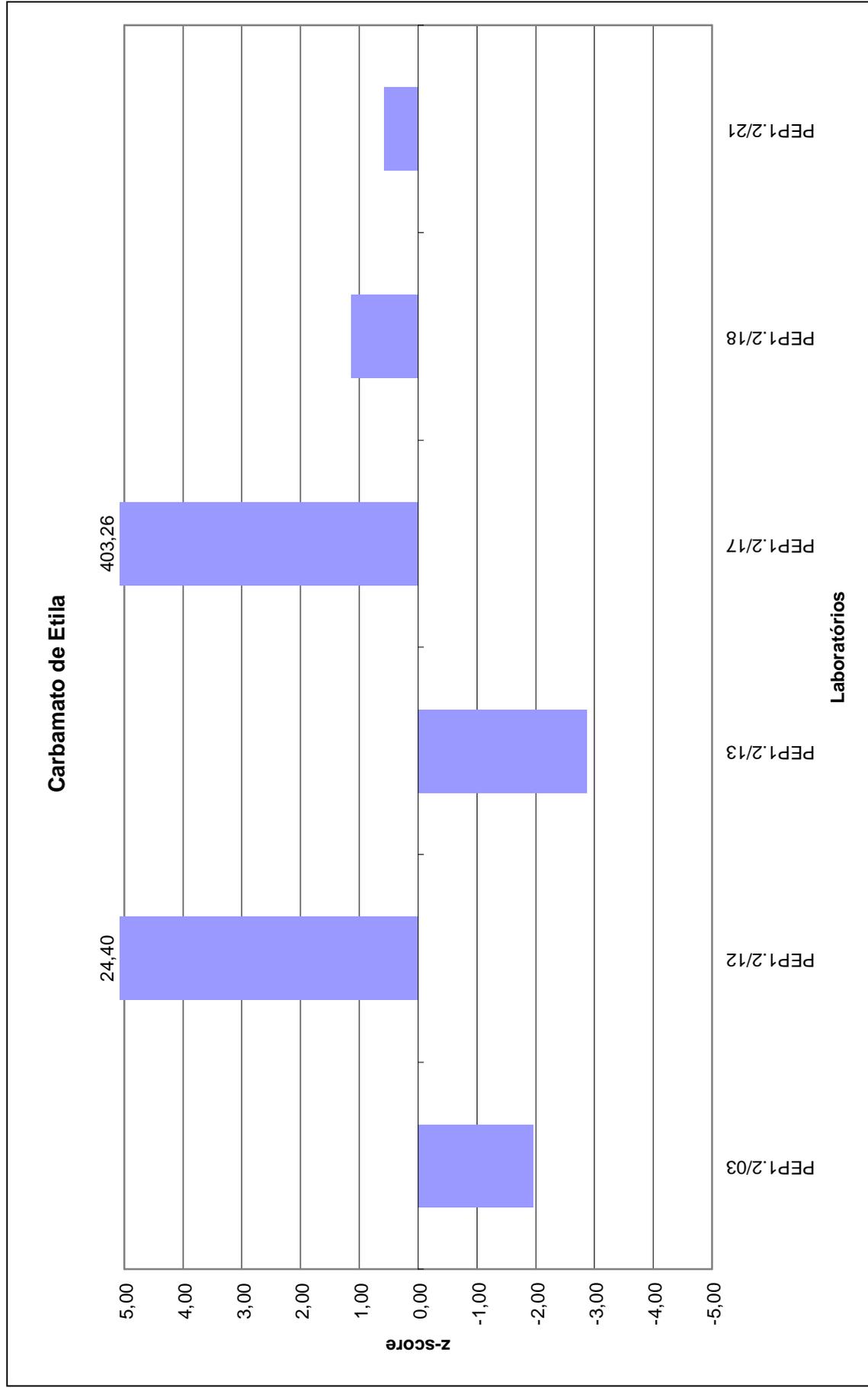


Figura 2 – z-score para o Carbamato de Etila.

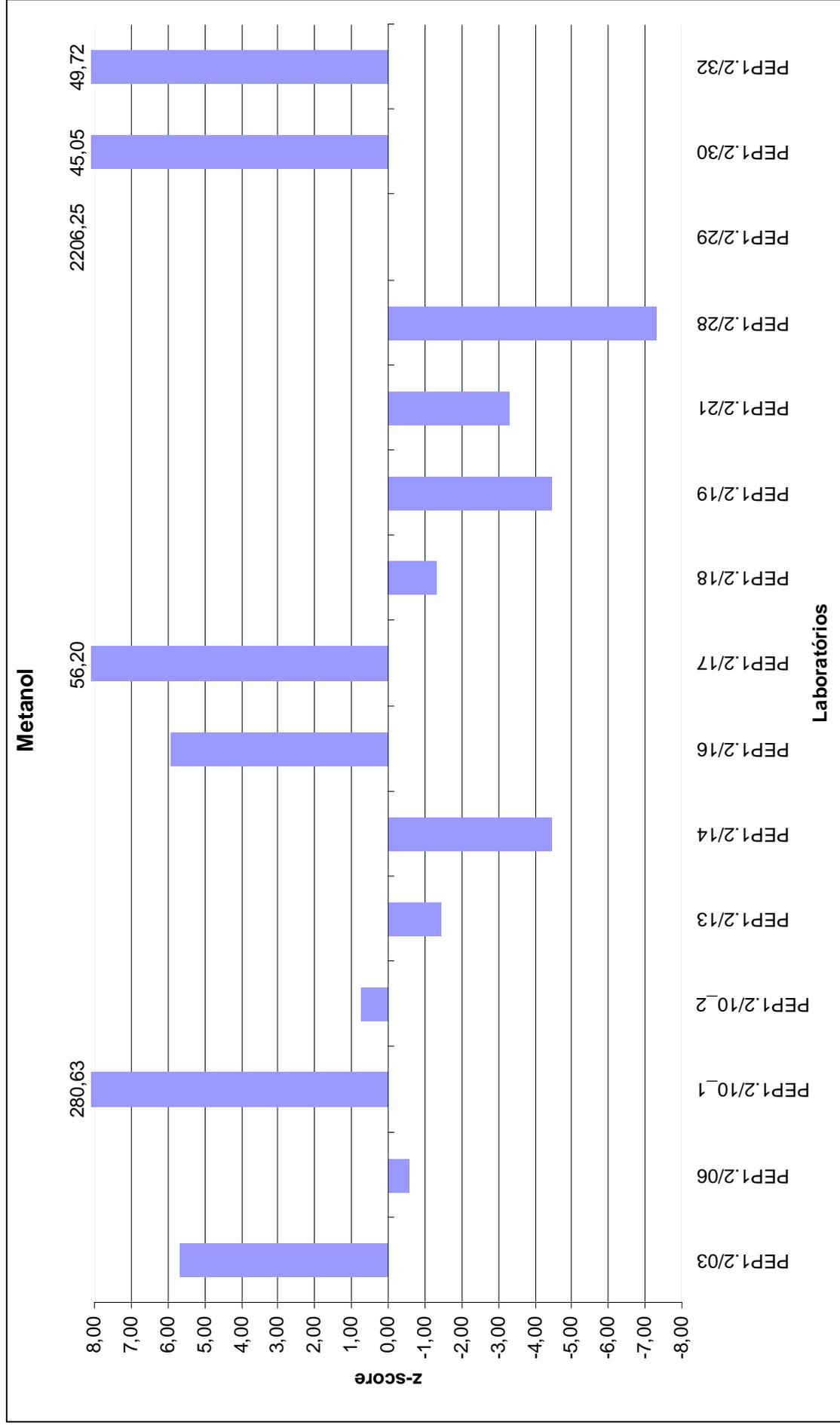


Figura 3 – z-score para o Metanol.

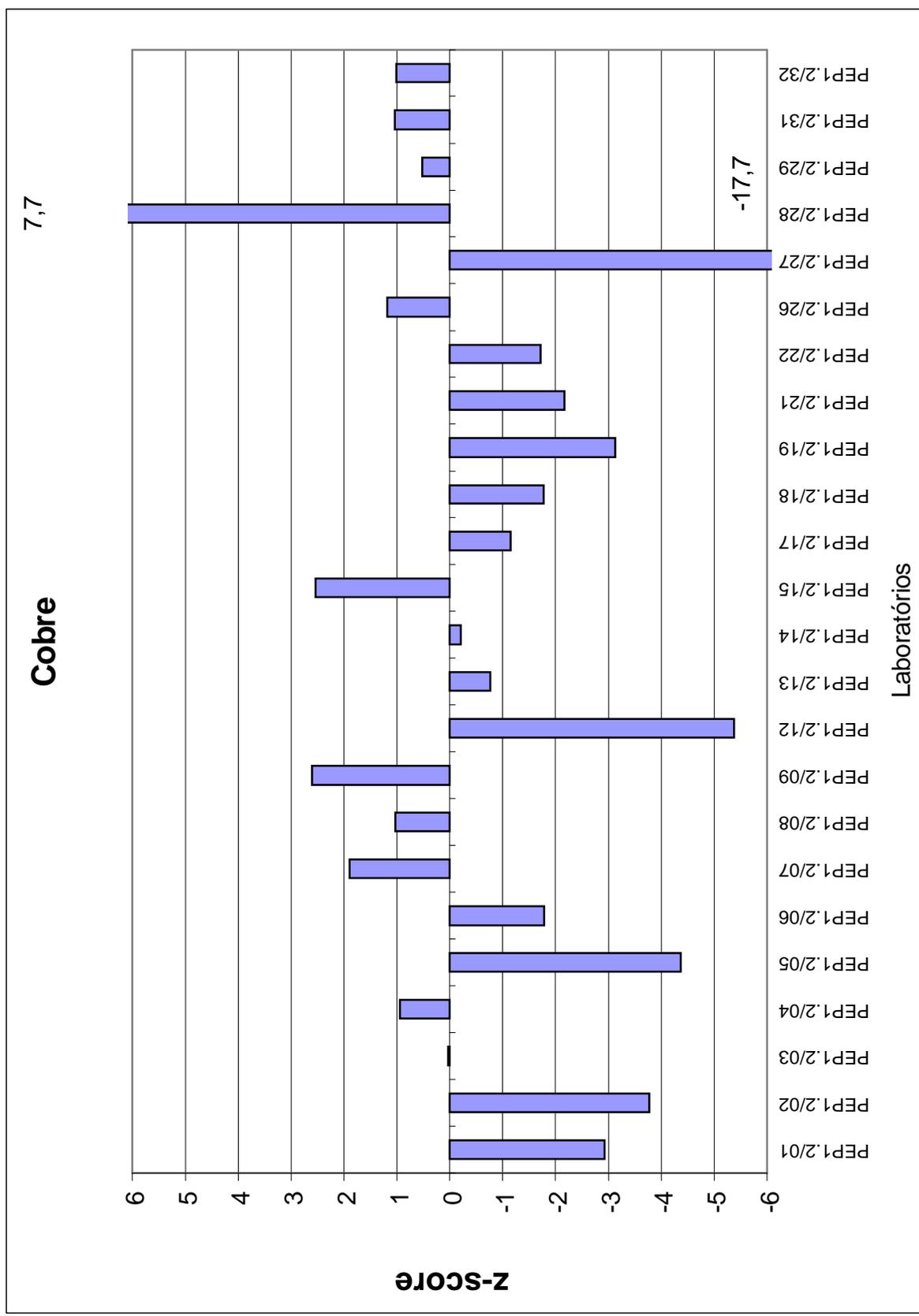


Figura 4 – z-score para o Cobre.

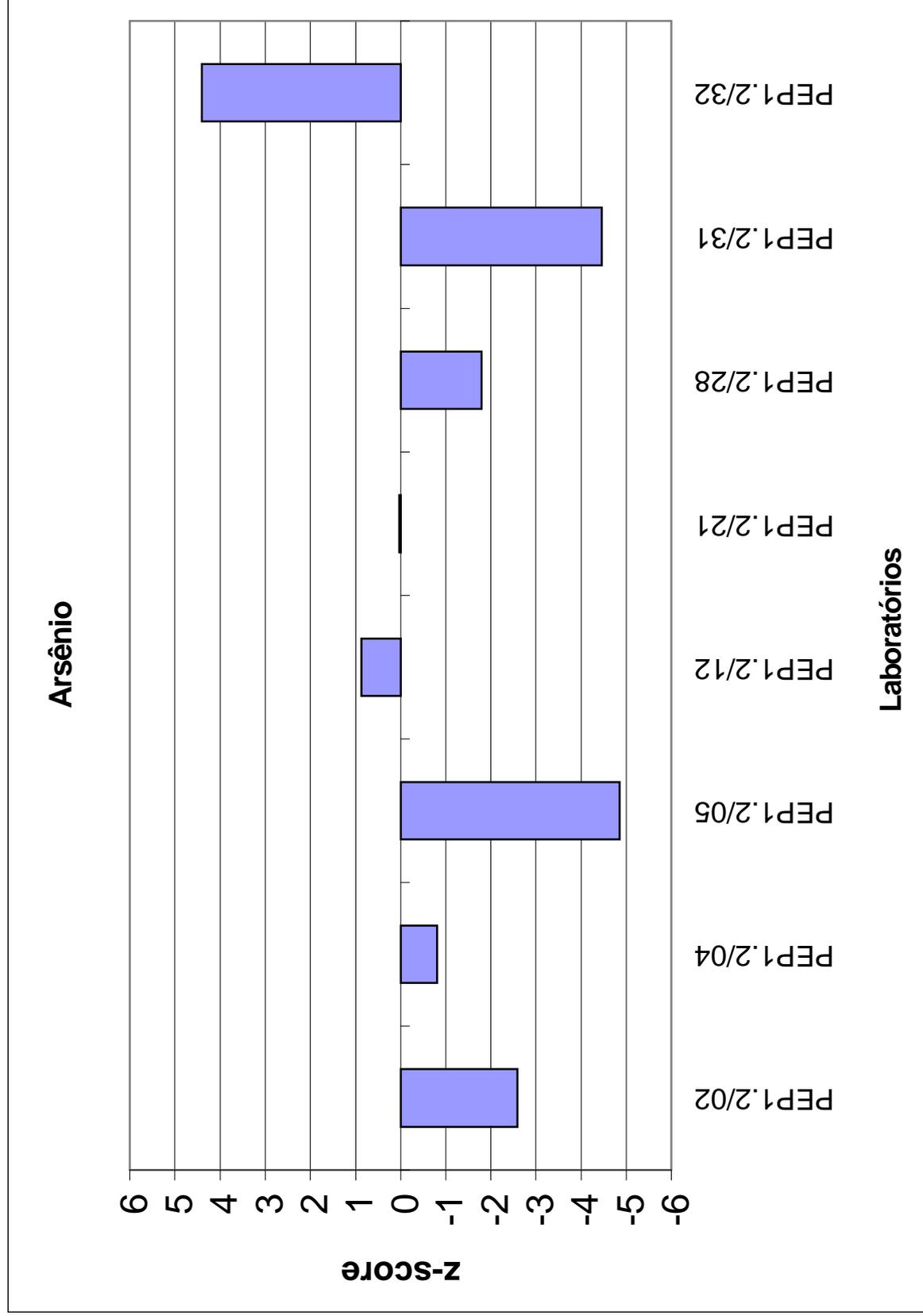


Figura 5 – z-score para Arsênio

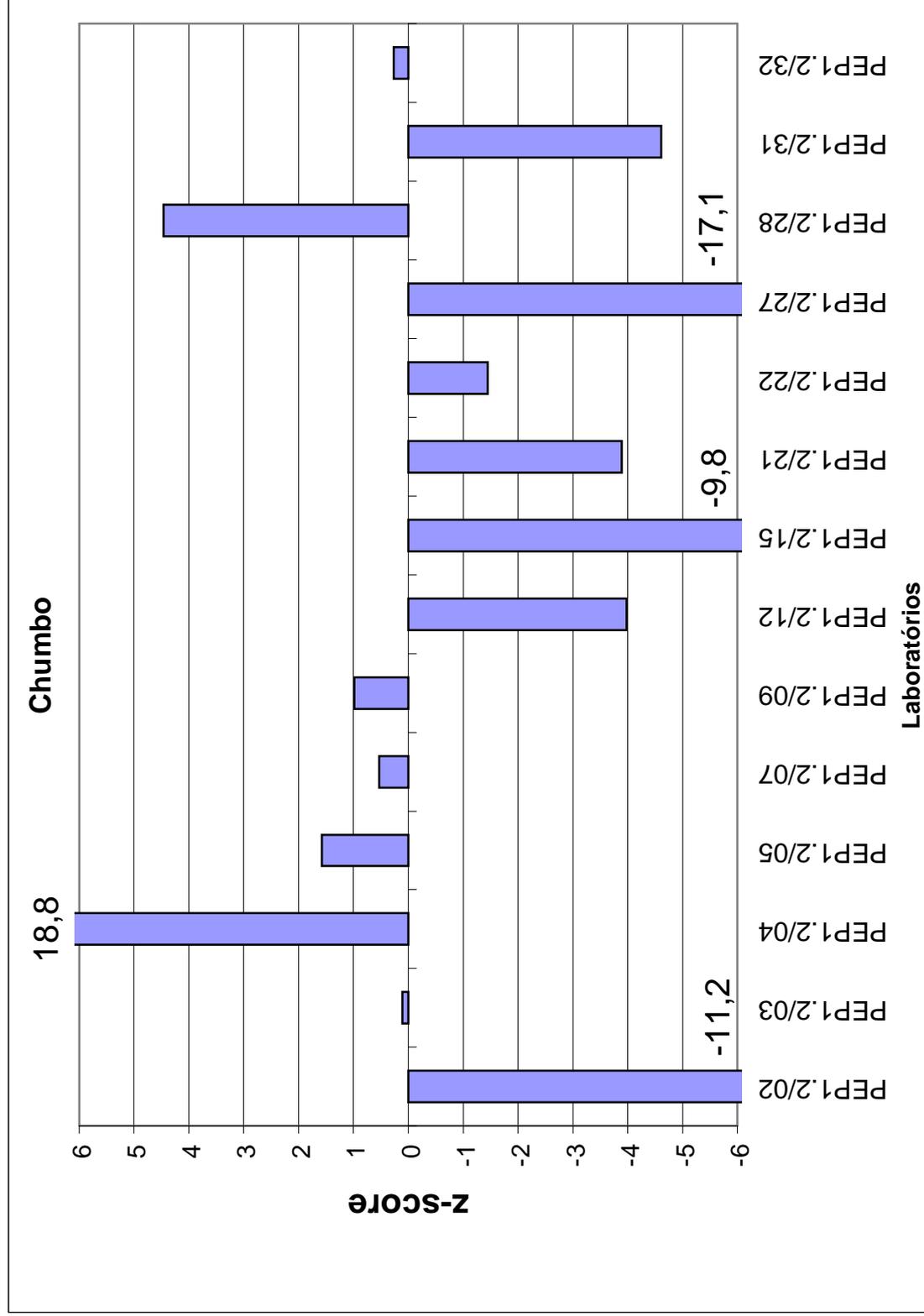


Figura 6 – z-score para o Chumbo

Um resumo dos resultados obtidos por cada laboratório participante deste ensaio de proficiência pode ser observado na Tabela 29.

Tabela 29: Resumo dos resultados obtidos pelos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência de Cachaça – 2ª rodada.

Código dos Labs.	Total de Contaminantes Analisados	z-score Satisfatório	z-score Questionável	z-score Insatisfatório
PEP1.2/01	1	0	0	1
PEP1.2/02	3	0	0	3
PEP1.2/03	5	4	0	1
PEP1.2/04	3	2	0	1
PEP1.2/05	3	1	0	2
PEP1.2/06 ¹	3	1	1	0
PEP1.2/07	2	2	0	0
PEP1.2/08	1	1	0	0
PEP1.2/09	2	2	0	0
PEP1.2/10	2	1	0	1
PEP1.2/12	4	1	0	3
PEP1.2/13	4	3	1	0
PEP1.2/14	3	1	0	2*
PEP1.2/15	2	1	0	1
PEP1.2/16	1	0	0	1
PEP1.2/17	4	0	1	3
PEP1.2/18	4	3	1	0
PEP1.2/19	3	1	0	2
PEP1.2/21	6	2	1	3
PEP1.2/22	2	0	2	0
PEP1.2/26	1	1	0	0
PEP1.2/27	2	0	0	2
PEP1.2/28	5	0	1	4
PEP1.2/29	3	1	0	2
PEP1.2/30	1	0	0	1
PEP1.2/31	3	1	0	2
PEP1.2/32	5	2	0	3*

* Considerando os Falsos Negativos como Resultados Insatisfatórios.

1 – Reportou um resultado qualitativo

8. Conclusão

Os resultados apresentados pelos laboratórios participantes neste Ensaio de Proficiência evidenciam a necessidade do aumento da confiabilidade das medições para os contaminantes da cachaça por parte da maioria dos laboratórios (apenas 4 laboratórios obtiveram 100% dos resultados satisfatórios, porém reportaram resultados para poucos analitos), principalmente no que se refere à determinação dos contaminantes orgânicos. Alguns laboratórios apresentaram valores de z-score muito alto evidenciando uma necessidade de ações corretivas urgentes. De maneira geral, os laboratórios optaram por análises cromatográficas para as determinações dos contaminantes orgânicos.

Dos 32 laboratórios participantes, somente 8 laboratórios (aproximadamente 30%) reportaram resultados para 4 ou mais analitos, sendo que apenas 11 laboratórios apresentaram resultados somente para os metais, o que pode evidenciar uma dificuldade em estabelecer um laboratório que realize as análises de todos os contaminantes exigidos pela IN 13 do MAPA.

As diferenças entre os resultados reportados pelos laboratórios e os valores de referência evidenciam a importância da utilização de amostras com valores certificados em ensaios de proficiência. No caso dos contaminantes inorgânicos 66,7% dos valores reportados para cobre são inferiores ao valor de referência, para o chumbo 71,4% e para o arsênio 87,5%. Caso fosse utilizado o valor de consenso como referência certamente esse valor seria deslocado para baixo e erros sistemáticos de muitos laboratórios não seriam detectados por este estudo.

Os contaminantes inorgânicos que apresentaram maior dificuldade para serem analisados pelos participantes foram o arsênio e o chumbo, isto foi concluído através do número de laboratórios que reportaram resultados para estes elementos e do percentual de laboratórios que obtiveram um z-score satisfatório: 24 laboratórios apresentaram resultados para cobre, sendo 50% satisfatórios, 14 apresentaram resultados para chumbo, sendo 36% satisfatórios e apenas 8 laboratórios apresentaram resultados para arsênio sendo 42% satisfatórios.

Para o aprimoramento das medições feitas pelos laboratórios o estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza são ferramentas de grande contribuição.

Os resultados aqui reportados também evidenciam a carência da disponibilidade e utilização de materiais de referência certificados para este tipo de análise o que, com certeza, implicaria numa maior confiabilidade e exatidão das medições gerando melhores resultados.

9. Referências Bibliográficas

- ABNT ISO/IEC Guia 43-1:1999: Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e Operação de programas de Ensaios de Proficiência;
- ASTM GUIDE E1301-96, “Standard guide for the development and operating of laboratory proficiency testing programs”, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa (1996);
- ASTM E 826, Standard practice for testing homogeneity of materials for development of reference materials”, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa (1996);
- Eurachem Netherland, working group on “Interlaboratory Studies”, “Statistics and Assessment of Interlaboratory Studies” (1996);
- ISO 5725-1994 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”;
- ISO GUIDE 35, “Certification of reference materials – General and statistical principles” (2006);
- IBGE, site consultado em dezembro de 2004;
- Inmetro, site consultado em agosto de 2004;
- Massart, DL., Vandeginste, BGM., Buydens, LMC., De Jong, S., Lewi, PJ. E Smeyers-Verbeke, J., Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, Elsevier(1997);
- Miller, JC e Miller, JN., Statistics for Analytical Chemistry, 3rd edition, Ellis Horwood PTR-Prentice Hall, 1994;
- IUPAC / ISO / AOAC, "The harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories (technical report)", draft dated 17-03-2004;
- van der Veen, A M. H. e Pauwelas, J., “Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 1. Principles of Analysis of variance”, Accred Qual Assur 5:464-469 (2000);
- van der Veen, A M. H., Lisinger, T. e Pauwelas, J., “Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study”, Accred Qual Assur 6:26-30 (2001);
- van der Veen, A M. H., Lisinger, T., Lamberty, A e Pauwelas, J., “Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Stability study”, Accred Qual Assur 6:257-263 (2001);
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM), 3a edição (2003);
- Lamberty A., Schimmel H., Pauwles J.; "The Study of Stability of Reference Materials by Isochronous Measurements."; Fresenius J Anal Chem; 360 : 359-361, 1998;
- Guia EURACHEM/CITAC – 2ª edição, SBM, 2002;
- Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição, Inmetro, ABNT, 2003;

10. Laboratórios participantes

Instituição	e-mail
Associação Sulina de Créditos e Assistências Rural – ASCAR, Laboratório de Classificação Vegetal da Emater/RS	labclass@emater.tche.br
Centro de Tecnologia Industrial SENAI-CETIND-LABCAL Laboratório de Metrologia Química e Volumétrica - MQV	alessander@cetind.fieb.org.br
CETEA - Centro de Tecnologia de Alimentos de Apoio Empresarial LTDA	cetea@bol.com.br
CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Setor de Análises Químicas Laboratório de Traços Metálicos	olguita.ferreira@cetec.br renata.vilela@cetec.br
CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Setor de Alimentos Laboratório de Físico-química	mercia.santos@cetec.br
CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia Departamento de Química	diestel@cientec.rs.gov.br
CTQ Análises Químicas e Ambientais S/S LTDA	ctq.quimica@solvay.com
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Solos - EMBRAPA - LASP	daniel@cnpq.embrapa.br
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária EMBRAPA Laboratório de Minerais	sidi@ctaa.embrapa.br
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária EMBRAPA Laboratório de Cromatografia Gasosa	bizzo@ctaa.embrapa.br
Green Lab. Análises Químicas e Toxicológicas Ltda	graciema@analises.com.br
Hidrocepe Serviços de Qualidade Ltda	hidrocepe@hidrocepe.com.br
Instituto Adolfo Lutz - IAL Divisão de Bromatologia e Química	depimar@ial.sp.gov.br lenagato@ial.sp.gov.br alice@ial.sp.gov.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN Comissão Nacional de Energia Nuclear	jesarkis@net.ipen.br
Instituto de Química – Universidade de São Paulo Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica	edolivei@iq.usp.br diretor@iq.usp.br
Instituto Nacional de Controle de Qualidade e Saúde – INCQS Fundação Oswaldo Cruz – FIOCRUZ	heloisag@incqs.fiocruz.br
Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco - ITEP Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos e de Bebidas Alcoólicas	adelia@itep.br drummond@itep.br marcia@itep.br

INT Laboratório de Análises Orgânicas (LANOR)	jorgelea@int.gov.br
LABM Pesquisa e Consultoria (Análise de Alimentos e Bebidas)	atendimento@labm.com.br labm@labm.com.br
Laboratório de Preparação de Colunas Capilares e Cromatografia (LPCC) do Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico – LADETEC	radler@iq.ufrj.br ladetec@iq.ufrj.br
Consultoria Técnica em Alimentos S/S LTDA Laboratório Food Intelligence	aldo.baccarin@foodintelligence.com.br
Laboratório Nacional Agropecuário Laboratório de Análises de Bebidas e Vinagres	roselifenille@agricultura.gov.br
LANAGRO - Laboratório Nacional Agropecuário Laboratório de Análises de Bebidas e Vinagres	rochasouza@agricultura.gov.br
LANAGRO - Laboratório Nacional Agropecuário Laboratório de Análises de Bebidas/Jundiá MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento	mariapinhel@agricultura.gov.br
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio Departamento de Química	laatom@rdc.puc-rio.br rccampos@rdc.puc-rio.br
SFDK - Laboratórios de Análise de Produtos LTDA - LAP	sfdk@sfdk.com.br lgoularte@sfdk.com.br
Universidade de São Paulo – USP Instituto de Química de São Carlos Departamento de Química e Física Molecular	douglas@iqsc.usp.br
Universidade de São Paulo – USP Instituto de Geociências Laboratório de Química e ICP	labicp@usp.br sandrade@usp.br msugano@usp.br
Universidade Federal de Lavras – UFLA Laboratório de Físico-Química de Aguardentes - LFQA	mcardoso@ufla.br
Universidade Federal de Santa Maria – UFSM Laboratório de Análises Químicas, Industriais e Ambientais - LAQIA	flores@quimica.ufsm.br
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho Laboratório Radioisótopos	olaf@biof.ufrj.br
Universidade Federal Fluminense Departamento de Geoquímica	santelli@geoq.uff.br

→ **Total de participantes: 32 laboratórios**

→ **O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.**

Anexo 1 – Massa específica

Tabela elaborada pelo Laboratório de Fluidos – LAFLU (Inmetro/Dimci/Dimec)

Massa específica para a amostra (tabela com os valores da massa específica nas temperaturas determinadas):

Temperatura de Ensaio °C	Massa Específica Medida g/cm ³	Incerteza Expandida da Massa Específica g/cm ³	Fator de abrangência (k)
18,00	0,95565	0,00021	2,00
19,00	0,95497	0,00021	2,00
20,00	0,95429	0,00021	2,00
21,00	0,95362	0,00021	2,00
22,00	0,95294	0,00021	2,00
23,00	0,95226	0,00021	2,00
24,00	0,95159	0,00021	2,00
25,00	0,95091	0,00021	2,00

Determinação da incerteza conforme: "Segunda Edição Brasileira do Guia para Expressão da Incerteza de Medição" e "Versão Brasileira do Documento de Referência EA-4/02", com probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%.