

RELATÓRIO FINAL – 1º RODADA

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM CACHAÇA

COORDENAÇÃO

Aricléa Alves Soares

Dameres da Silva Santos

Paulo Roberto da Fonseca Santos

COMITÊ TÉCNICO

Akie Kawakami Ávila

Janaína Marques Rodrigues Caixeiro

Marcus Henrique Campino de La Cruz

Maria Cristina Baptista Quaresma

Renata Martins Horta Borges (Coordenadora)

Tânia Maria MonteiroVanderlea de Souza

Thiago de Oliveira Araújo

Vanderléa de Souza

Fevereiro / 2005

ÍNDICE

1. Introdução.....	3
2. Objetivos.....	4
3. Análise Estatística	5
3.1. Testes estatísticos utilizados.....	5
3.2. Estudos de homogeneidade e estabilidade	6
3.2.1. <i>Determinação de cobre em amostras de cachaça</i>	8
3.2.2. <i>Determinação de carbamato de etila em amostras de cachaça</i>	13
3.2.3. <i>Determinação de metanol em amostras de cachaça</i>	15
4. Procedimento para análise estatística e avaliação dos laboratórios	18
4.1. Análises estatísticas.....	18
4.2. Avaliação dos resultados dos laboratórios	20
5. Resultados dos Laboratórios participantes.....	21
6. Referências Bibliográficas	32

1. Introdução

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 laboratórios participantes do ensaio de proficiência promovido pela Coordenação de Programas de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (DIMCI) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro para análise de cobre, metanol e carbamato de etila em cachaça.

Quanto à cachaça, várias marcas de alta qualidade figuram no comércio nacional e internacional e estão presentes nos melhores restaurantes e adegas residenciais do Brasil e do mundo. O mercado consumidor de cachaça está cada vez mais exigente. Há um esmero maior na escolha das embalagens, a preocupação com o visual é grande. A cachaça deixou para trás uma conotação pejorativa, passando a fazer parte dos salões de festas, dos melhores bares, restaurantes e hotéis.

A produção nacional da cachaça é de 1,3 bilhão de litros/ano e tem se mantido constante nos últimos anos. Deste volume, 10% têm origem artesanal, com 25 mil produtores (IBGE, 2004).

Depois da cerveja, é a segunda bebida mais consumida. São Paulo é o maior produtor de cachaça industrial e Minas Gerais o quarto produtor nacional, o mais especializado na produção de cachaça artesanal.

Até o final desta década a expectativa dos produtores é de crescimento acelerado das exportações, que poderão chegar a 42 milhões de litros do produto. Atualmente, a exportação da bebida representa apenas 0,8 % da produção total da cachaça. Até o final desta década a perspectiva é de atingir 4% da produção nacional com destino ao mercado externo.

Observou-se que as regulamentações para bebidas alcoólicas destiladas dos países membros da OMC detêm-se principalmente na determinação do teor alcoólico e da matéria-prima do produto. Enquanto que alguns países especificam teores dos congêneres, outros acreditam que esta restrição poderia comprometer a comercialização dos seus produtos.

Foram identificadas substâncias que são consideradas contaminantes de bebidas alcoólicas pelos mercados dos Estados Unidos, Canadá e União Européia. São elas: carbamato de etila (ou uretana) e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA). Vale ressaltar que estas substâncias não aparecem nas especificações brasileiras vigentes para aguardente de cana (Inmetro, 2004).

2. Objetivos

- determinar o desempenho de laboratórios individuais para ensaios ou medições específicas e monitorar o desempenho contínuo de laboratórios;
- identificar problemas em laboratórios e iniciar ações corretivas que podem ser relacionadas, por exemplo, ao desempenho individual do pessoal ou à calibração dos instrumentos;
- estabelecer a efetividade e a comparabilidade de novos métodos de ensaios ou de medição e, similarmente, monitorar os métodos estabelecidos;
- fornecer confiança adicional aos clientes do laboratório;
- identificar diferenças interlaboratoriais;
- determinar as características de desempenho de um método - geralmente conhecidas como métodos colaborativos;
- atribuir valores para materiais de referência e avaliar sua adequação para utilização em ensaios específicos ou procedimentos de medição.

3. Análise Estatística

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 eficácia do controle de qualidade implementado internamente. Simultaneamente, constitui uma referência externa de exatidão dos resultados obtidos e da possibilidade da sua comparação com os fornecidos por outros laboratórios.

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

3.1. Testes estatísticos utilizados

Teste de Cochran

Utilizado para verificar a homogeneidade das variâncias, que consiste em calcular todas as variâncias envolvidas no experimento e dividir a maior delas pela soma de todas. O valor resultante da divisão é então, comparado com os valores críticos de uma tabela estatística apropriada, que leva em conta o número de variâncias envolvidas e o número de graus de liberdade utilizado nos cálculos. Os valores críticos para o teste de Cochran são tabelados e o critério utilizado foi: $C_{calculado} < C_{tabelado}$ (95%) (ISO 5725, 1994).

Teste de Grubbs

Este teste foi utilizado para se tomar decisões sobre valores "outliers". Os resultados reportados pelos laboratórios da Dquim foram ordenados em ordem crescente e a hipótese de que o menor valor, x_1 , ou se o maior valor, x_n , são suspeitos como valores outliers foi suposta.

O valor T foi calculado da seguinte forma:

$$T = \frac{\bar{X} - X_1}{s} \quad \text{ou} \quad T = \frac{X_n - \bar{X}}{s}$$

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

A Figura 1 apresenta um esquema do preparo das amostras para utilização no ensaio de proficiência. Foram preparados 18 litros de cachaça e o material foi dividido em garrafas com capacidade para 125 mL.

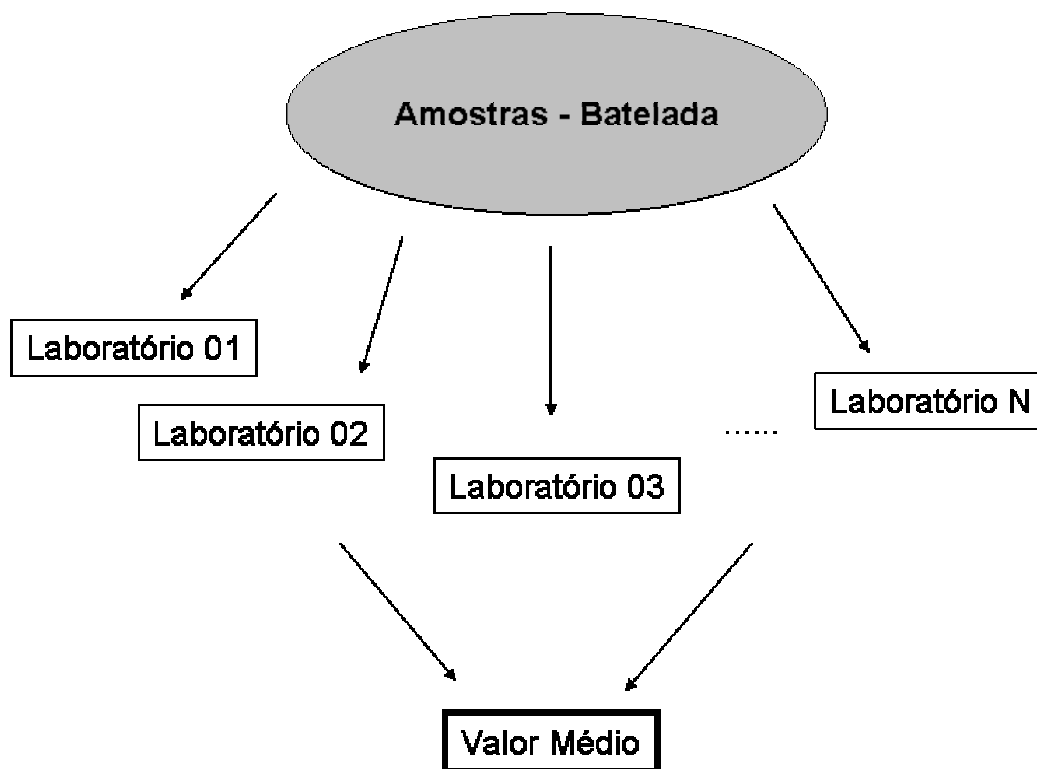


Figura 1. Esquema utilizado para obtenção das garrafas a serem enviadas aos laboratórios participantes.

Cabe salientar que as garrafas foram escolhidas aleatoriamente para envio aos laboratórios participantes. Um número superior a 10 garrafas foi estipulado como satisfatório aos testes de homogeneidade, realizados de acordo com a norma ISO Guide 35. Para os testes de homogeneidade e estabilidade, as garrafas foram escolhidas aleatoriamente e os ensaios foram realizados também de forma aleatória.

3.2. Estudos de homogeneidade e estabilidade

Teste de Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado que pode ser demonstrado através da homogeneidade do grupo de frascos (unidades). Para garantir esta qualidade, a homogeneidade em cada frasco também deve ser

avaliada, pois esta é uma componente da incerteza a ser incluída na estimativa da incerteza do valor de propriedade do material estudado (cachaça). O número de frascos depende do tamanho do grupo, de modo que o número das amostras escolhidas do grupo possa ser considerado "representativo" do grupo como um todo.

Cabe salientar que, ao longo do relatório, foram abordadas diferentes técnicas estatísticas, com o objetivo de apresentar algumas das normas utilizadas por provedores de ensaios de proficiência.

Para cada analito estudado, foi utilizada a ISO Guide 35 como referência e, em seguida, outras normas foram utilizadas de modo a disponibilizar uma análise crítica dos resultados previamente obtidos.

Estabilidade

O estudo de estabilidade visa identificar se há uma 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.

Para os referidos estudos foram obtidos os resultados apresentados a seguir.

3.2.1. Determinação de cobre em amostras de cachaça

A determinação de cobre na amostra em estudo foi realizada pela técnica de absorção atômica com chama. Os teores médios de cobre encontrados nas 18 garrafas estudadas e seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Teores médios de cobre e desvios-padrão.

Garrafas	Médias ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Desvio-padrão ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)
1A	1992,46	1,61	0,08
30F	2003,52	0,84	0,04
11C	2013,00	4,26	0,21
18D	2021,67	7,46	0,37
3C	2018,86	4,00	0,20
10E	2042,30	4,83	0,24
8A	2015,16	18,64	0,92
14B	2053,20	8,61	0,42
9F	2047,01	7,28	0,36
22C	2054,85	8,43	0,41
5B	2049,39	12,21	0,60
24F	2063,98	4,11	0,20
29E	2049,32	15,51	0,76
18C	2066,00	11,51	0,56
25A	2054,60	5,56	0,27
28B	2043,13	28,60	1,40
3D	2049,80	2,48	0,12
13F	2063,74	8,39	0,41

O estudo da homogeneidade da amostra é aplicado da mesma forma tanto entre garrafas quanto para cada garrafa estudada. Neste estudo a comparação de médias pertencentes a diferentes garrafas bem como em cada garrafa foi obtida através da análise de variância. A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos pelo tratamento estatístico aplicado. O valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} para 95% de confiança. Tal resultado foi obtido devido à oscilações no equipamento, por se tratar de análises de cobre em matriz orgânica, no caso a cachaça. Visando minimizar tais efeitos ao longo do estudo de homogeneidade do material, aplicou-se os fundamentos da norma ASTM E 826, utilizando-se materiais de referência certificados entre cada duas leituras. De acordo com a metodologia utilizada, um fator de correção deve ser automaticamente utilizado de modo a minimizar possíveis oscilações do equipamento.

Tabela 3.2. Análise de Variância

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre garrafas	25379,28	17	1492,899	12,63449	1,96E-10	1,915321
Nas garrafas	4253,782	36	118,1606			
Total	29633,06	53				

Onde SQ: soma quadrática, gl: graus de liberdade, MQ: média quadrática.

Com a utilização da norma ASTM E-826, pôde-se evidenciar a homogeneidade do material estudado, cabendo apresentar a Tabela 3.3 com um resumo das análises realizadas.

Tabela 3.3. Análise estatística do material – teste de homogeneidade.

S	33058,331
S _b	579,038
S _t	28724,263
s =	19,881
q =	13,179
w =	151,281
RSD (%) =	0,974

Para facilitar o entendimento cabe ressaltar que S_t corresponde à soma quadrática devido às garrafas, S_b corresponde a soma quadrática devido às análises e S corresponde a soma quadrática de todas as análises. O fator w é calculado e a diferença absoluta entre o maior e o menor valor obtido nas análises das garrafas é comparada com este valor. Como a diferença foi menor que o fator w, considera-se o material homogêneo ao nível de significância de 95%.

O teste de Cochran para constatar a homogeneidade das variâncias aplicada pelo programa estatístico “Statistica” resultou no valor de C = 0,378 (95%) confirmando que as variâncias dos valores obtidos na determinação de cobre podem ser consideradas homogêneas entre garrafas e nas garrafas.

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 o material é considerado estável.

A Tabela 3.4 apresenta a Análise de Resíduos obtida ao longo do tempo de estudo das garrafas escolhidas aleatoriamente para os testes citados (ISO Guide 35, 2004).

Tabela 3.4. Análise de variância – resíduos.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	Valor-P
Regressão	894,8024	1	894,8024	1,224952	0,349163
Residual	2191,438	3	730,4795		
Total	3086,241				

O valor de P indica que a regressão é insignificante. Caso o valor de p fosse menor que 0,05 (95%), tal regressão se apresentaria significativa e o material definido como não estável.

Como o Inmetro possui parcerias com outros Institutos Nacionais de Metrologia e com alguns centros de pesquisa, algumas amostras foram enviadas para o LGC (*Laboratory of the Government Chemist - Europe's leading independent provider of analytical and diagnostic services*) pela Dr Ruth Hearn e por um servidor do Inmetro, Thiago de Oliveira Araújo, com o objetivo de validar os ensaios realizados pela Equipe de Metrologia em Química Inorgânica.

O LGC é o Instituto Nacional de Metrologia para química no Reino Unido, este laboratório é internacionalmente reconhecido por sua confiabilidade e expertise em medições de metais nas mais diversas matrizes.

As análises de cobre em cachaça foram realizadas utilizando-se a metodologia primária diluição isotópica com espectrometria de massa (ID-ICPMS).

A Tabela 3.5 apresenta os resultados reportados pelo LGC.

Tabela 3.5. Resultados fornecidos pelo LGC.

Garrafas	LGC
03A	2,04284
03A	2,05143
03A	2,12810
07F	2,07794
07F	2,05034
07F	2,00908
02E	2,14018
02E	2,08629
02E	2,07683
Média (mg/kg)	2,07367
Desvio-padrão (mg/kg)	0,04144
RSD (%)	1,99815

Para os estudos visando comparar os resultados dos dois laboratórios envolvidos nos testes de homogeneidade do material, foi aplicado o teste de comparação entre médias. Inicialmente foi verificado se os valores estão distribuídos normalmente, isto é, apresentam uma distribuição normal. Verificado este aspecto dos dados, foi calculado o desvio padrão e a média de cada distribuição. Estas estimativas foram utilizadas em um teste de hipótese chamado de Comparação de Médias com Variâncias Desconhecidas, onde algumas hipóteses alternativas (H_1) podem ser consideradas, pois a hipótese principal ou como é chamada, hipótese nula (H_0), é a igualdade das médias.

Trabalhou-se apenas com a hipótese alternativa de que as médias são diferentes:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$$

A estatística teste apropriada é calculada da seguinte forma:

$$t_0 = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Onde :

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

O valor de t calculado foi igual a 2,015, valor este inferior ao tabelado para o número de graus de liberdade estudado. Desta forma, ambos os laboratórios forneceram subsídios compatíveis para a garantia da homogeneidade do material distribuído aos laboratórios participantes do ensaio de proficiência em cachaça.

Os valores obtidos pelo Inmetro ($2,041 \pm 0,033 \mu\text{g/g}$), utilizando-se a técnica de espectrometria por absorção atômica, e pelo LGC ($2,0737 \pm 0,0050 \mu\text{g/g}$), utilizando-se a metodologia primária diluição isotópica com espectrometria de massa (ID-ICPMS), podem ser utilizados para comparação com os resultados reportados pelos laboratórios participantes.

3.2.2. Determinação de carbamato de etila em amostras de cachaça

A análise de carbamato de etila foi realizada através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, tendo sido a quantificação realizada através da adição de padrão interno. Os teores médios de carbamato de etila encontrados nas 20 garrafas estudadas e seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Teores médios de carbamato de etila e desvios-padrão.

Garrafas	Médias (g/ 100g)	Desvio-padrão (g/100g)
06E	3,577E-05	1,239E-06
17C	3,525E-05	2,124E-07
22C	3,505E-05	1,919E-07
13F	3,644E-05	1,341E-06
29E	3,584E-05	3,835E-06
03C	3,522E-05	1,317E-07
18C	3,569E-05	5,273E-07
14B	3,494E-05	1,909E-07
20A	3,536E-05	4,209E-07
08A	3,455E-05	1,701E-06
10E	3,449E-05	4,971E-07
24F	3,509E-05	7,737E-07
12D	3,674E-05	1,708E-06
11C	3,464E-05	3,777E-07
01A	3,486E-05	3,562E-07
25A	3,436E-05	1,612E-07
05B	3,576E-05	7,579E-07
30F	3,571E-05	1,481E-06
01D	3,516E-05	5,972E-07
11F	3,398E-05	4,811E-07

A Tabela 3.7 apresenta os resultados obtidos pelo tratamento estatístico aplicado. O valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ foi menor que o F_{tabelado} para 95% de confiança. Tal resultado demonstra a homogeneidade do material disponibilizado aos laboratórios participantes (ISO Guide 35).

Tabela 3.7. Análise de Variância

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre garrafas	2,73E-11	19	1,44E-12	0,994	0,487	1,853
Nas garrafas	5,79E-11	40	1,45E-12			
Total	8,52E-11	59				

Onde SQ: soma quadrática, gl: graus de liberdade, MQ: média quadrática.

O teste de Cochran para constatar a homogeneidade das variâncias aplicada pelo programa estatístico “Statistica” resultou no valor de $C = 0,508$ (95%) confirmando que as variâncias dos valores obtidos na determinação de carbamato de etila podem ser consideradas homogêneas entre garrafas e nas garrafas.

A estabilidade do material foi determinada através da “Análise de Resíduos” dos valores de concentração obtidos ao longo do tempo, conforme explicado anteriormente.

A Tabela 3.8 apresenta a Análise de Resíduos obtida ao longo do tempo de estudo das garrafas escolhidas aleatoriamente para os testes citados (ISO Guide 35, 2004). Pelos dados obtidos pôde-se constatar a estabilidade do material estudado.

Tabela 3.8. Análise de variância – resíduos.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	Valor-P
Regressão	1	2,23E-13	2,23E-13	0,256	0,702
Residual	1	8,7E-13	8,7E-13		
Total	2	1,09E-12			

3.2.3. Determinação de metanol em amostras de cachaça

A análise de metanol foi realizada através da técnica de cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama, tendo sido a quantificação realizada através da adição de padrão interno. Os teores médios de metanol encontrados nas 17 garrafas estudadas e seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Teores médios de metanol e desvios padrão.

Garrafas	Médias (g/ 100g)	Desvio-padrão (g/100g)
01A	0,01773	2,032E-04
30F	0,01768	1,057E-04
11C	0,01762	5,548E-05
18D	0,01752	7,233E-05
03C	0,01750	5,354E-05
10E	0,01746	5,821E-05
08A	0,01738	4,021E-05
14B	0,01742	1,296E-04
09F	0,01764	1,055E-04
22C	0,01752	3,323E-05
05B	0,01758	2,664E-05
24F	0,01752	9,154E-05
18C	0,01746	1,461E-04
29E	0,01752	6,890E-05
25A	0,01762	8,655E-05
28B	0,01755	8,261E-05
03D	0,01752	1,339E-04

A Tabela 3.10 apresenta os resultados obtidos pelo tratamento estatístico aplicado. O valor encontrado de $F_{\text{calculado}}$ foi pouco maior que o F_{tabelado} para 95% de confiança. Com o entendimento de que a ISO Guide 35 é bastante restritiva e que o Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência elaborado pela IUPAC/ISO/AOAC acaba de ser levado à consulta pública, cabe a sua aplicação para o estudo de homogeneidade de material com relação ao analito metanol. Cabe ainda uma análise estatística seguindo a ISO 5725. Tais análises visam, apenas, validar os resultados já apresentados, mostrando que embora tal valor encontrado para F seja superior ao tabelado, a diferença é muito pequena visto que se trata de análises por cromatografia gasosa, com a utilização de padrão interno, utilizando-se método gravimétrico para a preparação das soluções analíticas.

Tabela 3.10. Análise de Variância.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre garrafas	4,13E-07	16	2,58E-08	2,659	0,0081	1,951
Nas garrafas	3,3E-07	34	9,71E-09			
Total	7,44E-07	50				

Onde SQ: soma quadrática, gl: graus de liberdade, MQ: média quadrática.

Seguindo a ISO 5725, pôde-se observar um desvio-padrão em relação à reprodutibilidade inferior a 1,5% (0,000123 g/100g), podendo o material ser considerado homogêneo para o propósito do ensaio de proficiência.

Tabela 3.11. Análises referentes à norma ISO 5725.

Média total =	0,01754	%		
$s_r =$	9,86E-05	0,562	MQ dentro das garrafas	9,71354E-09
$s_{bb} =$	7,33E-05	0,418	no =	3
$s_R =$	0,000123	0,700	MQ entre garrafas	2,58329E-08
$p =$	17			
Mediana =	0,01752			
MAD =	0,0001	0,345		
AAD =	0,0001	0,394		

Onde:

$$SQ_{nogrupo} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{soma quadrática - nas garrafas})$$

$$SQ_{entregupo} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{y}_{..})^2 \quad (\text{soma quadrática - entre garrafas})$$

$$MQ_{nogrupo} = \frac{SQ_{nogrupo}}{\sum_{i=1}^a n_i - a} = s_r^2 \quad (\text{média quadrática - nas garrafas})$$

$$s_R^2 = s_r^2 + s_{bb}^2 \quad (\text{variância com relação à reprodutibilidade})$$

MAD – mediana das diferenças absolutas

AAD – média das diferenças absolutas

Seguindo o Protocolo Harmonizado Internacional para Ensaio de Proficiência IUPAC/ISO/AOAC, temos os dados apresentados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12. Análise estatística do material – teste de homogeneidade.

Teste de Cochran	0,4337
Estimativa da variância analítica (S_{am}^2)	2,0029E-05
Estimativa da variância entre garrafas (S_{sam}^2)	0,000130368
σ_{all}^2	1,2802E-05
Desvio-padrão alvo	0,012
Valor crítico: $1,64 * \sigma_{all}^2 + 0,64 * S_{am}^2$	3,8220E-05

Como o valor crítico encontrado é menor que o valor calculado para S_{am}^2 pôde-se concluir que o material é homogêneo. Cabe salientar que o coeficiente de variação alvo foi de 1,5%.

Seguindo a norma ASTM E 826, já discutida anteriormente, puderam-se obter os seguintes resultados apresentados na Tabela 3.13. Os dados apresentados demonstram a homogeneidade do material.

Tabela 3.13. Análise estatística do material – teste de homogeneidade.

S	7,436E-07
S _b	6,735E-09
S _t	4,133E-07
S	7,436E-07
s	0,00010
q	8,86101
w	5,144E-04
RSD (%) =	0,5731

A estabilidade do material foi determinada através da “Análise de Resíduos” dos valores de concentração obtidos ao longo do tempo, conforme explicado anteriormente.

A Tabela 3.14 apresenta a Análise de Resíduos obtida ao longo do tempo de estudo das garrafas escolhidas aleatoriamente para os testes citados (ISO Guide 35, 2004). Pelos dados obtidos pôde-se constatar a estabilidade do material estudado.

Tabela 3.14. Análise de variância – resíduos.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	Valor-P
Regressão	1,33939E-07	1	1,33939E-07	1,606	0,217
Residual	2,00075E-06	24	8,33646E-08		
Total	2,13469E-06				

4. Procedimento para análise estatística e avaliação dos laboratórios

4.1. Análises estatísticas

Os dados foram tratados de acordo com os procedimentos descritos na ISO 5725 partes 1 e 2. Primeiramente, através do recebimento dos resultados dos laboratórios participantes, os dados foram computados, calculando-se em seguida a média total (Y), o desvio-padrão relativo à repetitividade (s_r), o desvio-padrão entre laboratórios (s) e o desvio-padrão relativo à reprodutibilidade.

A média total é apresentada na Equação 1.

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \cdot y_i}{\sum_{i=1}^p n_i} \quad \text{Eq. (01)}$$

onde n_i representa o número de resultados reportados pelo laboratório i , y_i representa a média de resultados do laboratório i e p o número total de laboratórios participantes. O desvio-padrão relativo à repetitividade (s_r) está apresentado na Equação 2.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad \text{Eq. (02)}$$

onde s_i é o desvio-padrão relativo à repetitividade dos resultados do laboratório i .

O desvio-padrão entre laboratórios (s) é calculado de acordo com a Equação 3.

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_l^2}{\eta} \quad \text{Eq. (03)}$$

onde

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - Y)^2 \quad \text{Eq. (04)}$$

$$\eta = \frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad \text{Eq. (05)}$$

O desvio-padrão relativo à reprodutibilidade (s_R) é calculado seguindo a Equação 6.

$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2 \quad \text{Eq. (06)}$$

Além disso, a análise dos dados envolverá o cálculo da mediada (y_{med}), a mediana das diferenças absolutas (MAD) e a média das diferenças absolutas (AAD).

As diferenças absolutas são calculadas através da Equação 7.

$$d_i = |y_i - y_{med}| \quad \text{Eq. (07)}$$

O procedimento para checagem de valores "outliers" segue a ISO 5725-2. Cabe salientar que o valor de consenso foi recalculado após a retirada de valores "outliers".

4.2. Avaliação dos resultados dos laboratórios

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios, o z-score será calculado, representando uma medida da distância relativa do laboratório em relação aos valores obtidos pelos laboratórios do Inmetro e do LGC.

O z-score é definido na Equação 8.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{y_{ref} \cdot CV} \quad \text{Eq. (08)}$$

onde y_{ref} representa o valor de referência (Laboratórios do Inmetro e do LGC), y_i o resultado do laboratório i . O coeficiente de variação aplicado neste ensaio de proficiência é igual a 1,5%. Caso o laboratório necessite de um critério mais restrito, o laboratório pode facilmente recalculá-lo através da Equação 9.

$$z_i^* = \frac{CV}{CV_{req}} \cdot z_i \quad \text{Eq. (09)}$$

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 < 2$	Resultado Satisfatório
$2 < z < 3$	Resultado Questionável
$ z > 3$	Resultado Insatisfatório

Cabe salientar que o z-score é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo ações corretivas no laboratório participante, caso necessário.

5. Resultados dos Laboratórios participantes

Determinação de cobre

A Tabela 5.1. apresenta os resultados dos laboratórios participantes.

Tabela 5.1. Resultados reportados pelos laboratórios participantes.

Cód. Labs.	Det.1	Det.2	Det.3	Média	Unidade	n	Desvio-padrão	Técnica
PEP 1.1/01	2,613	2,574	2,318	2,502	$\mu\text{g.g}^{-1}$	3	0,1603	ICP -MS
PEP 1.1/02	2,0	***	***	***	mg L^{-1}	1	***	Absorção atômica
PEP 1.1/03	3,1	***	***	***	$\mu\text{g.mL}^{-1}$	1	***	Absorção atômica
PEP 1.1/05	2,3	***	***	***	mg.L^{-1}	1	***	Espectrofotométrico
PEP 1.1/06	2,001	1,981	1,987	1,990	ppm	3	0,0103	Absorção atômica
PEP 1.1/07	1,751	1,751	1,754	1,752	mg.L^{-1}	3	0,0017	Absorção atômica com chama
PEP 1.1/09	1,90	1,90	2,00	1,93	ppm	3	0,058	Absorção atômica
PEP 1.1/11	1,904	1,908	1,909	1,907	mg.L^{-1}	3	0,0026	ICP-OES
PEP 1.1/12	2,260	2,300	2,320	2,293	mg.L^{-1}	3	0,0306	EA com fonte plasma indutivo
PEP 1.1/13	0,978	0,982	0,984	0,981	mg.L^{-1}	3	0,0031	Absorção atômica
PEP 1.1/16	2,27	2,22	2,27	2,253	mg.L^{-1}	3	0,0289	Absorção atômica com chama

Como os valores reportados não se encontravam na unidade solicitada no formulário de envio de resultados, cada valor expresso foi convertido a unidade desejada utilizando-se o valor da massa específica da amostra ($\rho = 0,953742 \text{ g.mL}^{-1}$).

A Tabela 5.2 apresenta os resultados expressos em $\mu\text{g/g}$.

Tabela 5.2. Resultados convertidos.

Cód. dos Labs.	Det.1	Det. 2	Det. 3	Média	Desvio-padrão	n
PEP1.1/01	2,613	2,574	2,318	2,502	0,160	3
PEP1.1/02	2,1			2,1	0	1
PEP1.1/03	3,3			3,3	0	1
PEP1.1/04						
PEP1.1/05	2,4			2,4	0	1
PEP1.1/06	2,098	2,077	2,083	2,086	0,011	3
PEP1.1/07	1,836	1,836	1,839	1,837	0,002	3
PEP1.1/08						
PEP1.1/09	2,0	2,0	2,1	2,027	0,061	3
PEP1.1/10						
PEP1.1/11	1,996	2,001	2,002	1,999	0,003	3
PEP1.1/12	2,37	2,41	2,43	2,405	0,032	3
PEP1.1/13	1,025	1,030	1,032	1,029	0,003	3
PEP1.1/14						
PEP1.1/15						
PEP1.1/16	2,38	2,33	2,38	2,363	0,030	3

A Tabela 5.13 apresenta as análises estatísticas dos dados reportados pelos laboratórios participantes. Após a remoção de valores “outliers”, os novos valores de variância com relação à repetitividade e reprodutibilidade foram calculados.

Tabela 5.3. Análises dos dados reportados

Valor médio (pré-tratamento)				
Média total =	2,09	%	sd ² =	0,608407
sr =	0,0627	2,99	n =	2,422222
sL =	0,499556	23,87	s =	0,48623
sR =	0,503472	24,06		
p =	11			
Mediana=	2,10			
MAD=	0,26562	12,67		
AAD=	0,359281	17,13		
Valor médio (pós-tratamento)				
Média total =	2,18		sd ² =	0,007853
sr =	0,07	3,07	n =	2,46875
sL =	0,036924	1,69	s =	0,236677
sR =	0,076492	3,51		
p =	9			

Onde: valor médio (pós-tratamento) significa o valor encontrado com a remoção dos laboratórios que apresentaram valores “outliers” seguindo a norma ISO 5725.

A tabela 5.4 apresenta os valores de z-score obtidos antes da remoção de valores “outliers” (z-score pré-tratamento) e os valores de z-score obtidos através dos valores reportados pelo Inmetro (2,041 µg/g) e pelo LGC (2,0737 µg/g)

Tabela 5.4. Resultados dos laboratórios participantes.

Cód. Labs.	Média	Desvio-padrão	z pré-tratamento	z-score Inmetro	z-score LGC
PEP1.1/01	2,502	0,160	0,841	15,05	13,76
PEP1.1/02	2,097	0,000	0,009	1,83	0,75
PEP1.1/03	3,250	0,000	2,381	39,50	37,83
PEP1.1/04					
PEP1.1/05	2,412	0,000	0,656	12,10	10,86
PEP1.1/06	2,086	0,011	0,013	1,48	0,40
PEP1.1/07	1,837	0,002	0,526	-6,66	-7,61
PEP1.1/08					
PEP1.1/09	2,027	0,061	0,135	-0,45	-1,50
PEP1.1/10					
PEP1.1/11	1,999	0,003	0,192	-1,36	-2,39
PEP1.1/12	2,405	0,032	0,641	11,88	10,64
PEP1.1/13	1,029	0,003	2,188	-33,06	-33,59
PEP1.1/14					
PEP1.1/15					
PEP1.1/16	2,363	0,030	0,555	10,51	9,29

Cabe ressaltar que o z-score pré tratamento foi obtido da seguinte forma:

$$z - score = \frac{y_i - Y}{s}$$

onde Y corresponde à média total sem a remoção de valores reportados pelos laboratórios PEP1.1/03 e PEP1.1/13 e s corresponde ao desvio-padrão obtido ao se computar todos os valores reportados pelos laboratórios participantes.

Tal procedimento é bastante útil quando se quer visualizar que valores são "outliers", já que os laboratórios PEP1.1/03 e PEP1.1/13 apresentaram valores de z-score acima de dois.

A Figura 2 apresenta o comportamento dos dados enviados pelos laboratórios participantes.

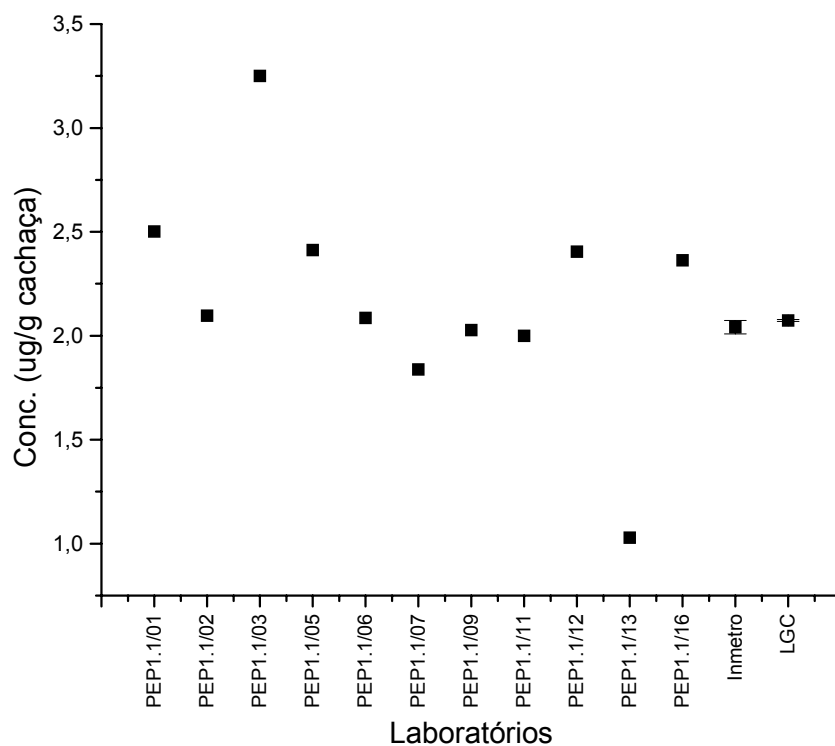


Figura 2. Dados reportados pelos laboratórios participantes.

Determinação de carbamato de etila

A Tabela 5.5 apresenta os dados reportados pelos laboratórios para o analito carbamato de etila.

Cabe salientar que o valor obtido pelo Laboratório do Inmetro foi $(0,0000352 \pm 0,0000045)$ g/100 g de solução.

Tabela 5.5. Dados reportados pelos laboratórios.

Cód. Labs.	Det.1	Det.2	Det.3	Média	Unidade	n	Desvio-padrão	Técnica
PEP 1.1/06	4,295E-05	4,40E-05	4,715E-05	4,47E-05	%p/p	3	2,19E-06	CG-MS
PEP 1.1/09	354	376	350	3,60E+02	$\mu\text{g.L}^{-1}$	3	14	CG-MS

Cabe salientar que três garrafas foram enviadas ao “The Scotch Whisky Research Institute”, com o mesmo objetivo já abordado para as análises de cobre em cachaça. O Dr. Craig Owen, responsável pelas análises, reportou o seguinte resultado $(0,0000405 \pm 0,0000045)$ g/100 g de solução.

Com os valores convertidos nas unidades solicitadas, pôde-se observar o comportamento dos laboratórios através da Figura 2.

Laboratórios	Média (g/100g)
PEP 1.1/06	4,47E-05
PEP 1.1/09	3,77E-05
Escócia	4,05E-05
Inmetro	3,52E-05

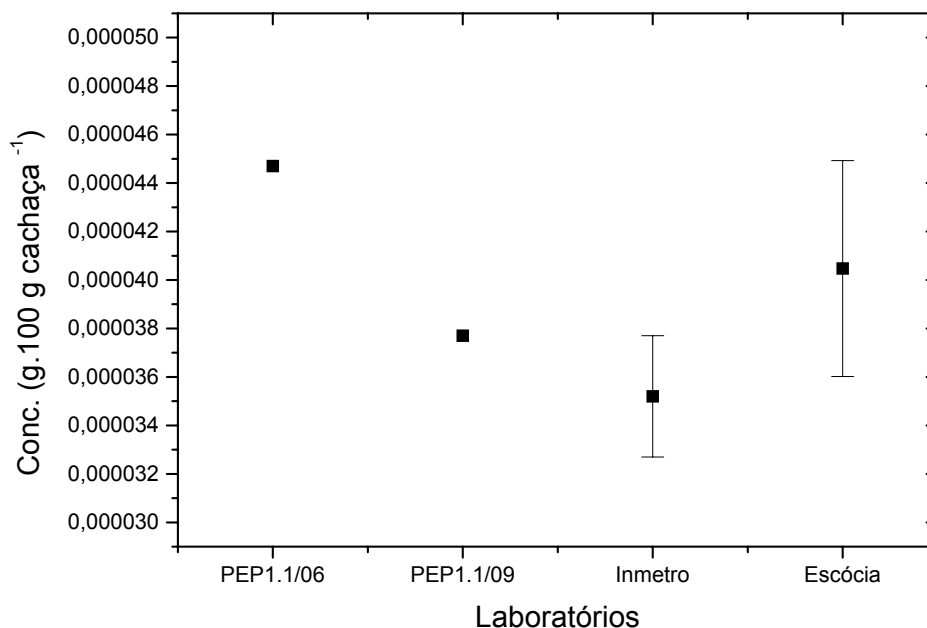


Figura 3. Análise dos dados de carbamato de etila reportados pelos laboratórios participantes.

Determinação de metanol

A Tabela 5.6 apresenta os dados reportados pelos laboratórios para o analito metanol.

Cabe salientar que o valor obtido pelo Laboratório do Inmetro foi (0,01764 ± 0,00020) g/100g de solução.

Tabela 5.6. Tabela 5.5. Dados reportados pelos laboratórios.

Cód. Labs.	Det.1	Det.2	Det.3	Média	Unidade	n	Desvio-padrão	Técnica
PEP 1.1/17	ND	ND	ND					
PEP 1.1/06	0,0185	0,0185	0,0189	0,0186	% p/p	3	0,0002	CG-MS
PEP 1.1/05	44,48	***	***	***	mg/100mL álcool 100%	1		CG-FID
PEP 1.1/09	184	175	193	184	ppm	3	9	CG-FID

Onde: ND: não detectado.

Cabe salientar que as três garrafas enviadas ao “The Scotch Whisky Research Institute”, também foram utilizadas para a determinação da concentração de metanol na cachaça. O Dr. Craig Owen, responsável pelas análises, reportou o seguinte resultado ($0,0168 \pm 0,0017$) g/100 g de solução.

Com os valores convertidos nas unidades solicitadas, pôde-se observar o comportamento dos laboratórios através da Figura 4.

Laboratórios	Média (g/100g)
PEP 1.1/05	0,01688
PEP 1.1/06	0,01863
PEP 1.1/09	0,01929
Escócia	0,01683
Inmetro	0,01764

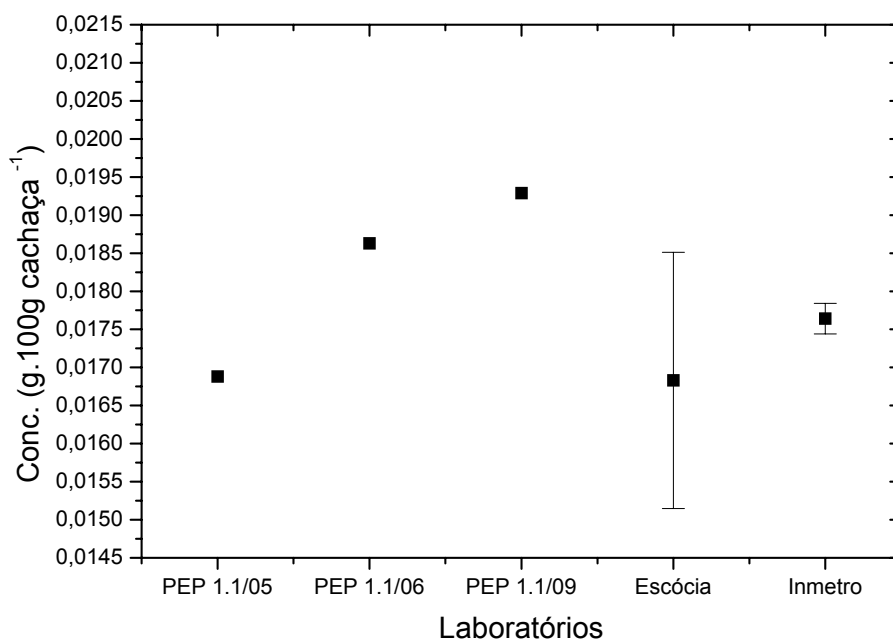


Figura 4. Análise dos dados de metanol reportados pelos laboratórios participantes.

Para os dados reportados para os analitos carbamato de etila e metanol, não pôde-se realizar análises estatísticas, como por exemplo a estatística robusta, pois foram submetidos poucos resultados o que comprometeria a avaliação.

ANEXO I

Apenas como complementação do relatório, cabe uma informação sobre a estimativa da incerteza de medição, já que a maioria dos laboratórios participantes não forneceu subsídios para o cálculo. Para a estimativa da incerteza de medição, foi seguido o seguinte procedimento:

Analitos: carbamato de etila e metanol

A Equação abaixo apresenta a expressão para o cálculo da incerteza padrão combinada, pelo método relativo, para o procedimento em batelada.

$$\left(\frac{u_{[analito]}}{[analito]}\right)^2 = \left(\frac{u(mPI)}{mPI}\right)^2 + \left(\frac{u(m.amostra)}{m.amostra}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{curvacal.})}{\frac{m_{analito}}{mPI}}\right)^2 + \left(\frac{u(A \text{ razão})}{\frac{A \text{ analito.}}{A \text{ PI}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m \text{ sol. pad. analito.})}{m \text{ sol. pad. analito.}}\right)^2 + \left(\frac{u(m \text{ sol. PI})}{m \text{ sol. PI}}\right)^2$$

Legenda:

$u_{[analito]}$ = incerteza padrão combinada da concentração do analito;

$[analito]$ = concentração do analito ;

$u(PI)$ = incerteza da massa do padrão interno;

mPI = massa do padrão interno;

$u(amostra)$ = incerteza da massa de amostra;

$m.amostra$ = massa de amostra;

$u(\text{curva cal.})$ = incerteza da curva de calibração;

$m.analito.$ = massa do analito;

$m.PI$ = massa do padrão interno;

$u(A \text{ razão})$ = incerteza da razão da área;

$A \text{ analito.}$ = área do analito;

$A \text{ PI}$ = área do padrão interno;

$u(m \text{ sol. pad. analito.})$ = incerteza da massa de solução padrão do analito;

$m \text{ sol. pad. analito.}$ = massa de solução padrão do analito;

$u(m \text{ sol. PI})$ = incerteza da massa de solução do padrão interno;

$m \text{ sol. PI}$ = massa de solução do padrão interno.

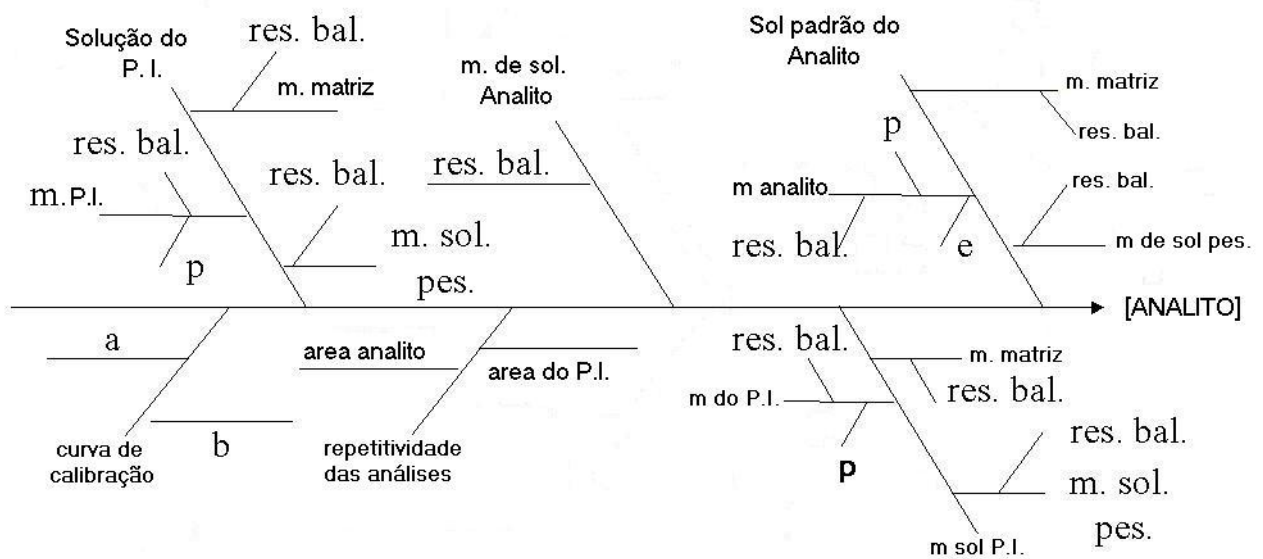
Incerteza Expandida:

$$U = ku_c$$

K = fator de abrangência

u_c = incerteza padrão combinada

Diagrama de Causa e Efeito / Espinha de peixe:



Legenda:

- res bal = resolução da balança
- sol. padrão do analito= solução padrão do analito
- m. sol. pes.= massa de solução padrão do analito
- p= pureza do analito
- e= evaporação
- m. matriz= massa da matriz
- solução do PI= solução do padrão interno
- m. PI= massa do padrão interno
- m. de sol. analito= massa de solução do analito
- a= coeficiente de correlação linear

b= coeficiente de correlação angular

area do PI= área do padrão interno.

m. sol PI = massa de solução do padrão interno

m do PI= massa do padrão interno

Tanto o diagrama de causa e efeito apresentado, quanto as equações referentes às incertezas expandidas e padrão combinada são referentes ao método de análise por cromatografia gasosa, seja pela detecção por ionização de chama, ou pela espectrometria de massas, considerando que as massas de analito e de padrão interno foram pesadas separadamente. Caso a metodologia de preparo dos padrões de calibração seja feita através de diluição, é necessário acrescentar o fator de diluição como fonte de incerteza, ou seja, o diagrama de causa e efeito para uma dada medição e, conseqüentemente, as incertezas padrão combinada e a incerteza expandida são dependentes da metodologia de preparo das soluções, da metodologia de manipulação da amostra e também, da metodologia de análise.

ANEXO II

Participantes do Programa de Ensaio de Proficiência em Cachaça

Nome	Instituição	Telefone contato	e-mail	
Jorge Horii Sandra Helena da Cruz	USP/ESALQ	(19) 3429-4132 (19) 3429-4275 (19) 9782-4174	shcruz@esalq.usp.br jhorii@esalq.usp.br	Metanol Cobre
Adélia Cristina P. Araújo	ITEP	(81) 3272-4385/4386 (81) 3272-4263/4265 (81) 3272-4315/4268	fatima@itep.br nanda@itep.br adelia@itep.br	Cobre
Érico M.M. Flores	UFSM	(55) 220-8054 (55) 220-8122	flores@quimica.ufsm.br	Cobre
Reinaldo Calixto de Campos	PUC-Rio	(21) 3114-1314	rccampos@rdc.puc-rio.br laatom@rdc.puc-rio.br	Cobre
Olaf Malm	UFRJ	(21) 2562-6649	olaf@biof.ufrj.br	Cobre
Prof. Dr. Horstpeter H. G. J. Ulbrich Sandra Andrade	USP	(11) 3091-4111	Labicp@usp.br sandrade@usp.br hulbrich@usp.br	Cobre
Douglas Franco Claudia	USP-São Carlos	(16) 3373-9976	douglas@iqsc.usp.br	Carbamato Metanol Cobre
Pedro Vitoriano Oliveira	USP	(11) 3091-3837 Ramais 234 ou 215	diretor@iq.usp.br celimari@iq.usp.br pvolivei@iq.usp.br	Cobre
Elisabeth de Oliveira	USP	(11) 3091-3837 Ramais 240	edolivei@iq.usp.br	Cobre
Silvio Cesar Rodegheri	UPF/CEPA	(54) 316-8100 / 8458 (54) 9986-7697 (54) 316-8125 (54) 316-8190 -CEPA (54) 316-8455	cepa@upf.tche.br silvio@upf.br	Metanol Cobre

Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Cachaça – 1ª rodada

Daniel Vidal Pérez	EMBRAPA	(21) 2274-4999	daniel@cnps.embrapa.br marcelo@cnps.embrapa.br	Cobre
Celso Silva Caldas	Central Analítica Ltda.	(82) 326-6020 (82) 326-6020	centralanalitica@ig.com.br	Metanol Cobre
Graciema Pellini	Green Lab	(51) 3333-9129	greenlab@analises.com.br	Cobre

6. Referências Bibliográficas

- ABNT ISO/IEC Guia 43-1:1999: Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e Operação de programas de Ensaio 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 (Draft), “Certification of reference materials – General and statistical principles” (2003).
- 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).