

Relatório Final do Ensaio de
Proficiência em Cachaça – 3ª Rodada
Parâmetros: Chumbo e Cobre



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM CACHAÇA – 3ª RODADA

PARÂMETROS: CHUMBO E COBRE

RELATÓRIO FINAL – Nº 001/11

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

E-mail para contato: pep-dimci@inmetro.gov.br

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Damara da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)

Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dquim)

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)

Lindomar Augusto dos Reis (Inmetro/Dimci/Dquim)

Maria Cristina Baptista Quaresma (Inmetro/Dimci/Dquim)

Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	2
2. Objetivos.....	3
3. Item de Ensaio.....	3
3.1. Preparação e Produção do Item de Ensaio	3
3.2. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio.....	3
3.2.1. Homogeneidade	4
3.2.2. Estabilidade.....	4
3.2.3. Caracterização do Material de Referência de Cachaça	4
4. Resultados dos Estudos de Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade.....	5
4.1. Estudo de Homogeneidade	5
4.1.1. Cobre	5
4.1.2. Chumbo	6
4.2. Estudo de Estabilidade.....	6
4.3. Estudo de Caracterização - Atribuição dos Valores de Referência	7
4.4. Valores de Referência e Incerteza Expandida	7
5. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios.....	8
5.1. Índice z.....	8
5.2. Erro Normalizado.....	9
6. Métodos Utilizados pelos Laboratórios.....	9
7. Resultados dos Laboratórios Participantes	11
7.1. Avaliação do Desempenho dos Participantes	15
7.1.1. Índice z.....	15
7.1.2. Erro normalizado.....	17
8. Conclusão.....	20
9. Laboratórios Participantes.....	21
10. Referências Bibliográficas.....	22

1. Introdução

A cachaça é a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil e vem conquistando mercados devido aos esforços do setor produtivo em conjunto com ações governamentais em diversos níveis.

Segundo a Instrução Normativa Nº 13, de 29 de Junho de 2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de trinta e oito a quarenta e oito por cento em volume a 20 °C obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até seis gramas por litro, expressos em sacarose [1]. A Instrução Normativa em questão também dispõe sobre uma série de requisitos como padronização, classificação, registro, inspeção, produção e fiscalização para a cachaça produzida no Brasil.

A análise físico-química da cachaça é um dos requisitos necessários para a certificação (avaliação da conformidade) da cachaça. A certificação da cachaça provê garantia escrita de que uma determinada marca de cachaça está em conformidade com todos os requisitos especificados pela portaria nº 276 de 24 de setembro de 2009 [2].

Para a garantia da comparabilidade, confiabilidade e qualidade dos resultados das medições, o Inmetro realiza Ensaio de Proficiência (EP) através do Programa de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci). A participação em EP é uma das ferramentas necessárias aos laboratórios de ensaios e calibração para a manutenção da acreditação segundo a Norma ISO/IEC 17025 [3].

A obtenção de resultados satisfatórios em ensaios de proficiência para o laboratório é uma evidência de sua competência analítica numa determinada medição. Um EP, portanto, tem por finalidade comparar resultados de medição de diferentes laboratórios, realizados sob condições similares, e assim, obter uma avaliação da competência técnica dos laboratórios participantes, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições [4]. Os laboratórios, por sua vez, têm a oportunidade de rever seus procedimentos de análises, bem como implantar melhorias nas diferentes atividades em que atuam, caso seja necessário. Além disso, um EP também pode ser utilizado como forma de demonstração de controle e capacidade de realizar medições, validação de métodos de medição, avaliação da incerteza de medição, demonstração de concordância com as necessidades de desempenho e, ainda, de educação e treinamento.

Este relatório apresenta a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência em Cachaça – 3ª rodada.

2. Objetivos

Este Ensaio de Proficiência teve como objetivo fornecer aos laboratórios participantes uma ferramenta efetiva para verificar sua competência nos ensaios para determinação de cobre e chumbo em cachaça utilizando suas metodologias de rotina. Este EP também contribuiu para:

- aumentar a confiança dos resultados das medições dos laboratórios participantes;
- monitorar o desempenho contínuo dos laboratórios que realizam análise de metais em cachaça;
- apoiar os laboratórios na solicitação da acreditação ou sua manutenção segundo a NBR ISO/IEC 17025.
- Identificar eventuais problemas nas medições realizadas.

3. Item de Ensaio

Ampola contendo 10 mL de cachaça. Cada frasco foi devidamente identificado, contendo no rótulo nome do programa, número da rodada e número da amostra. Na ficha de inscrição, cada laboratório indicou entre os parâmetros desta rodada aquele(s) que iria analisar. Para cada parâmetro foram enviados 3 (três) ampolas de 10 mL cada, então o laboratório recebeu no mínimo 3 (três) e no máximo 6 (seis) itens de ensaio.

Os parâmetros desse Ensaio de Proficiência (cobre e chumbo) foram escolhidos em razão de terem seus limites máximos tolerados regulamentados na Instrução Normativa nº 13, de 29 de Junho de 2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento [1]. A presença desses analitos acima do permitido é prejudicial à saúde humana. O cobre, formado a partir do processo de destilação, onde os equipamentos são feitos desse material, é de difícil eliminação do organismo devido à afinidade do cobre com os grupamentos S-H de muitas proteínas e enzimas e ao longo do tempo acentua sua toxicidade; o chumbo ocorre devido a contaminações nos equipamentos, solo e água, e acumulam também no organismo do homem.

3.1 Preparação e Produção do item de ensaio

Foram preparados 50 L de material de referência a partir de cachaça comercial, fortificada com os analitos cobre e chumbo. Este material ficou sob agitação durante 24 horas e em seguida foi envasado em ampolas de 10 mL. As ampolas foram armazenadas a 20 °C até o envio do item do ensaio aos laboratórios. Todas as medidas de segurança indispensáveis para a realização de trabalhos desta natureza foram adotadas.

3.2 Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do item de ensaio

Todos os estudos do item de ensaio do EP foram realizados pelo Laboratório de Análise Inorgânica da Divisão de Metrologia Química (Labin/Dquim/Inmetro). Os estudos foram realizados de acordo com a ISO Guide 35 [5].

3.2.1. Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado. A homogeneidade pode ser avaliada através da concordância dos resultados de um grupo de ampolas (entre ampolas) e das replicatas de análise das ampolas (dentro das ampolas).

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

Para avaliar a homogeneidade do lote produzido quanto aos parâmetros cobre e chumbo, foram escolhidas aleatoriamente 15 ampolas do lote produzido. As determinações de cobre foram realizadas através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com chama enquanto que para o chumbo foi utilizada a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivo Acoplado.

Os resultados das medições foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA) com fator único.

3.2.2. Estabilidade

O estudo de estabilidade visa identificar se há repetitividade nas determinações do analito ao longo do tempo. A avaliação foi realizada 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 estabilidade do item de ensaio foi avaliada em duas condições:

- Transporte (estudo de estabilidade de curta duração): nesse estudo, as amostras são submetidas a condições extremas, que podem ser atingidas durante o envio do item de ensaio.
- Armazenamento (estudo de estabilidade de longa duração): simula as condições em que o item é armazenado.

A estabilidade de curta duração foi estudada utilizando-se o método *isochronous design* na temperatura de 50 °C. A cada semana duas ampolas foram colocadas na estufa para cada analito na temperatura de estudo. Para este EP, apenas a incerteza do estudo de estabilidade de curta duração foi incluída na incerteza final dos parâmetros envolvidos nesse item.

3.2.3. Caracterização do Material de Referência de Cachaça

Para a caracterização dos analitos foram escolhidas aleatoriamente 2 ampolas para cada metal. As medições de cobre e chumbo foram realizadas por Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) por calibração externa e por Diluição Isotópica por Espectrometria de Massas.

4. Resultados dos Estudos de Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade

4.1. Estudo de Homogeneidade

Para a identificação de valores aberrantes (outliers) entre os resultados obtidos no estudo de homogeneidade foi utilizado o Teste de Grubbs.

A incerteza da homogeneidade é função dos valores da média quadrática (MQ) entre as ampolas (MQ_{entre}) e dentro das ampolas (MQ_{dentro}) que é obtido através do teste de análise de variância.

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

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{entre}} - MQ_{\text{dentro}}}{n}} \quad (1)$$

n = número de replicatas das ampolas (amostras)

Sendo a incerteza (u_{bb}), neste caso, equivalente a s_{bb} .

Para os casos em que MQ entre as ampolas (amostras) for menor que MQ dentro das ampolas (amostras), a Equação 2 foi utilizada para o cálculo da incerteza inerente a homogeneidade.

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

df = graus de liberdade (MQ_{dentro})

4.1.1. Cobre

A análise pelo teste de Grubbs não indicou a presença de valores aberrantes (outliers). O resultado da análise de variância da homogeneidade para este analito é indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Análise de variância da homogeneidade para o cobre.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre ampolas	0,01443	9	0,001603	0,91036	0,522421	2,040098
Dentro das ampolas	0,10567	60	0,001761			
Total	0,120099	69				

Sendo o valor de $MQ_{\text{entre}} < MQ_{\text{dentro}}$ utiliza-se a Equação 2 para o cálculo da incerteza da homogeneidade.

Assim,

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{dentro}}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{df_{\text{dentro}}}} = \sqrt{\frac{0,001761}{7}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{60}} = 0,0068 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \quad (3)$$

A contribuição da incerteza da homogeneidade para esse parâmetro foi de 0,32% em relação ao valor de referência. O material foi considerado suficientemente homogêneo para esse EP.

4.1.2. 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 2.

Tabela 2. Análise de variância da homogeneidade para o chumbo

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre ampolas	0,001309	11	0,000119	11,6953	3,67E-12	1,924308
Dentro das ampolas	0,000733	72	1,02E-05			
Total	0,002042	83				

Sendo o valor de $MQ_{\text{entre}} > MQ_{\text{dentro}}$ utiliza-se a Equação 1 para o cálculo da incerteza da homogeneidade. Assim

$$u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{\text{entre}} - MQ_{\text{dentro}}}{n}} = \sqrt{\frac{0,000119 - 1,02 \cdot 10^{-5}}{7}} = 0,0039 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (4)$$

A contribuição da incerteza da homogeneidade para esse parâmetro foi de 2,02% em relação ao valor de referência. Considerando-se a baixa concentração do analito na amostra e a complexidade da amostra, o item do ensaio foi considerado suficientemente homogêneo para o EP.

4.2. Estudo de Estabilidade

Na Tabela 3 são apresentados os dados referentes à análise de resíduos dos dados obtidos para o estudo de estabilidade de curta duração.

Tabela 3. Análise de variância para Cobre - resíduos.

	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P
Interseção	2,17326147	0,0069004	314,94736	6,124E-12
Variável X 1	0,00043158	0,0002734	1,5785538	0,1752703

Tabela 4. Análise de variância para Chumbo - resíduos.

	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P
Interseção	0,19929664	0,0040396	49,33613	1,01E-06
Variável X 1	-0,00012273	0,0001906	-0,64391	0,554697

Considerando-se que os valores p foram maiores que 0,05, estes analitos foram considerados estáveis, por no mínimo 42 dias para cobre e 35 dias para chumbo, quando submetidos as condições do estudo.

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

Assim,

$$u(\text{estab.}) = \text{erro padrão} \cdot \text{tempo de estudo} \quad (5)$$

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

$$u(\text{estab.}) \text{ cobre} = 0,0002734 \cdot 42 = 0,00115 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$u(\text{estab.}) \text{ chumbo} = 0,0001906 \cdot 35 = 0,00667 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$$

A contribuição da incerteza de estabilidade de curta duração para os parâmetros cobre e chumbo foi de 0,55% e 3,42%, respectivamente, em relação ao valor de referência. A estabilidade do item a 20 °C foi monitorada durante o EP e não foi detectada alterações nos valores de referência.

4.3. Estudo de Caracterização - Atribuição dos Valores de Referência

Os resultados da caracterização dos analitos, bem como as incertezas padrão combinada são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de referência e incerteza da caracterização.

Analito	Valor de referência (mg·kg ⁻¹)	Incerteza da caracterização (%)
Cu	2,088	0,89
Pb	0,195	0,27

4.4. Valores de Referência e Incerteza Expandida

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:

$$U = u_{\text{cachaça}} \cdot k \quad (6)$$

Onde:

U = incerteza expandida

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

$k = 2$ = fator de abrangência

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

$$u_{\text{cachaça}} = \sqrt{u_c^2 + u_h^2 + u_e^2} \quad (7)$$

Onde:

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

u_c = contribuição da incerteza da caracterização

u_h = contribuição da incerteza da homogeneidade

u_e = contribuição da incerteza da estabilidade

A Tabela 6 apresenta os valores de cada analito com a sua incerteza expandida.

Tabela 6. Valores de referência e incertezas expandidas.

Analito	Valor de referência (mg·kg ⁻¹)	Incerteza (mg·kg ⁻¹)	(%)
Cu	2,088	0,046	2,2
Pb	0,195	0,016	8,2

5. Avaliação dos Resultados dos Laboratórios

5.1. Índice z

Para a avaliação dos resultados dos laboratórios, foi utilizado o índice z (z-score) [6]. Esse parâmetro representa uma medida da distância do resultado apresentado por um específico laboratório em relação ao valor de referência do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência. O índice z é calculado conforme a Equação 6.

$$z_i = \frac{y_i - y_{\text{ref}}}{s} \quad (8)$$

Onde:

y_{ref} é o valor de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

y_i é o resultado médio das nove medições de um laboratório específico i;

s é o valor da incerteza expandida, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro.

O critério de aceitação do índice z é:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório

$2 < |z| < 3$ - Resultado questionável

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório

5.2. Erro Normalizado

Para a avaliação dos laboratórios que informaram o valor de incerteza de medição e o fator de abrangência (k), os quais eram opcionais, também foi utilizado o erro normalizado. Similar ao índice z , tal parâmetro também serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência, mas levando em consideração não apenas os resultados das medições, mas também suas respectivas incertezas [6]. O erro normalizado é calculado conforme a Equação 7.

$$En_i = \frac{y_i - y_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (9)$$

Onde:

y_{ref} é o valor de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

y_i é o resultado médio das nove medições de um laboratório específico i ;

U_{ref} é o valor de incerteza expandida de referência, designado pelo Labin/Dquim/Inmetro;

U_i é o valor de incerteza expandida informado por um laboratório específico i .

O critério de aceitação do erro normalizado é:

$|En| \leq 1$ Resultado Satisfatório

$|En| > 1$ Resultado Insatisfatório

6. Métodos Utilizados pelos Laboratórios

Neste EP cada laboratório participante utilizou o método de análise de sua escolha. Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os métodos utilizados por cada participante para realizar as medições, assim como o tratamento empregado no preparo das amostras. **Cada laboratório está identificado apenas pela parte final do seu código de identificação.**

Tabela 7. Método de análise e tratamento do item de ensaio utilizado pelos laboratórios participantes para o parâmetro chumbo.

Código do Laboratório	Método	Preparo da amostra
Pb19	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite	Para minimizar o efeito matriz as amostras e soluções utilizadas na curva de calibração foram diluídas a um nível de 10% de teor alcoólico
Pb22	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite	Sem tratamento
Pb24	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	Participante não detalhou o tratamento
Pb45	Espectrometria de absorção atômica	Sem tratamento
Pb57	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	As amostras foram diluídas por um fator de cinco em solução hidroalcoólica (40%) acidificada (HNO ₃ 1%).
Pb61	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite	Sem tratamento
Pb66	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	Amostra foi evaporada até quase secura e o concentrado foi dissolvido em água ultrapura.
Pb71	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	Aquecimento, adição de 1 mL de ácido nítrico e 1 mL de ácido clorídrico.
Pb76	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite	Amostra diluída duas vezes.
Pb86	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite	Sem tratamento

Tabela 8. Método de análise e tratamento de amostra utilizado pelos laboratórios participantes para o parâmetro Cobre.

Código do Laboratório	Método	Preparo da amostra
Cu5	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (método de adição de padrões).	Sem preparo
Cu8	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite.	Sem tratamento
Cu10	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	Participante não detalhou o tratamento
Cu11	Espectrometria de absorção atômica com chama	Sem tratamento
Cu31	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	As amostras foram diluídas a um nível de 10% de teor alcoólico.
Cu36	Espectrometria de absorção atômica	Sem tratamento
Cu46	Espectrometria de absorção atômica	Sem tratamento
Cu51	Espectrometria de absorção atômica com chama	Sem tratamento
Cu60	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	Aquecimento, adição de 1 mL de ácido nítrico e 1 mL de ácido clorídrico.
Cu66	Método espectrofotométrico	Sem tratamento
Cu69	Espectrometria de absorção atômica com chama	Amostra foi desalcoholizada
Cu94	Espectrometria de absorção atômica com chama	Sem tratamento. Amostras foram analisadas sem diluição.

7. Resultados dos Laboratórios Participantes

Nas Tabelas 9 e 10 são apresentados os resultados das três alíquotas independentes analisadas pelos laboratórios participantes do EP, bem como o valor médio e o coeficiente de variação para os analitos chumbo e cobre. Os resultados apresentados nas tabelas abaixo estão com o número de algarismos significativos conforme informados pelos laboratórios.

Tabela 9. Resultados reportados pelos laboratórios participantes – analito Chumbo.

Código do Laboratório	Alíquota	Concentração (mg·kg ⁻¹)			Média* (mg·kg ⁻¹)	Coeficiente de Variação (%)
Pb19	Alíquota 1	0,0416	0,0375	0,1344	0,0559	54,2
	Alíquota 2	0,0464	0,0555	0,0436		
	Alíquota 3	0,0556	0,0513	0,0369		
Pb22	Alíquota 1	0,3883	0,4096	0,3989	0,407	5,1
	Alíquota 2	0,3803	0,3835	0,4074		
	Alíquota 3	0,4319	0,4323	0,4297		
Pb24	Alíquota 1	0,319	0,318	0,319	0,237	26,2
	Alíquota 2	0,204	0,205	0,204		
	Alíquota 3	0,188	0,186	0,187		
Pb45	Alíquota 1	0,189	0,200	0,197	0,210	11,3
	Alíquota 2	0,187	0,192	0,202		
	Alíquota 3	0,231	0,247	0,243		
Pb57	Alíquota 1	0,493	0,499	0,490	0,315	42,7
	Alíquota 2	0,222	0,224	0,215		
	Alíquota 3	0,230	0,232	0,229		
Pb61	Alíquota 1	0,218	0,217	0,216	0,210	4,5
	Alíquota 2	0,202	0,201	0,225		
	Alíquota 3	0,198	0,209	0,203		
Pb66	Alíquota 1	0,254	0,246	0,249	0,246	1,5
	Alíquota 2	0,241	0,245	0,245		
	Alíquota 3	0,244	0,249	0,244		
Pb71	Alíquota 1	0,203	0,3056	0,3055	0,350	56,6
	Alíquota 2	0,4628	0,499	0,7677		
	Alíquota 3	0,129	0,281	0,1934		
Pb76	Alíquota 1	0,163	0,153	0,158	0,143	8,2
	Alíquota 2	0,138	0,134	0,134		
	Alíquota 3	0,134	0,139	0,133		
Pb86	Alíquota 1	0,138	0,129	0,137	0,133	5,6
	Alíquota 2	0,119	0,124	0,137		
	Alíquota 3	0,139	0,134	0,140		

Tabela 10. Resultados reportados pelos laboratórios participantes - analito Cobre.

Código do Laboratório	Alíquota	Concentração (mg·kg ⁻¹)			Média* (mg·kg ⁻¹)	Coeficiente de Variação (%)
Cu5	Alíquota 1	1,865	1,897	1,886	1,921	1,72
	Alíquota 2	1,960	1,960	1,949		
	Alíquota 3	1,918	1,928	1,928		
Cu8	Alíquota 1	2,271	2,255	1,750	2,080	9,5
	Alíquota 2	1,815	2,056	2,335		
	Alíquota 3	2,072	2,107	2,058		
Cu10	Alíquota 1	2,687	2,739	2,688	2,719	0,9
	Alíquota 2	2,728	2,730	2,735		
	Alíquota 3	2,690	2,717	2,758		
Cu11	Alíquota 1	2,218	2,259	2,276	2,241	1,2
	Alíquota 2	2,215	2,275	2,243		
	Alíquota 3	2,208	2,248	2,224		
Cu31	Alíquota 1	3,7361	3,8740	3,8292	3,783	1,9
	Alíquota 2	3,6564	3,7711	3,8310		
	Alíquota 3	3,8576	3,7351	3,7562		
Cu36	Alíquota 1	1,991	2,001	2,007	2,005	0,5
	Alíquota 2	1,997	2,002	2,029		
	Alíquota 3	2,003	2,011	2,006		
Cu46	Alíquota 1	1,6897	1,6995	1,7008	1,681	1,0
	Alíquota 2	1,6761	1,6831	1,6982		
	Alíquota 3	1,6579	1,6631	1,6622		
Cu51	Alíquota 1	1,977	1,937	2,048	1,938	5,1
	Alíquota 2	1,944	1,844	1,775		
	Alíquota 3	2,046	2,025	1,843		
Cu60	Alíquota 1	4,232	4,014	3,989	2,903	51,5
	Alíquota 2	3,978	3,66	3,452		
	Alíquota 3	0,9195	0,9368	0,9445		
Cu66	Alíquota 1	1,775	1,958	1,998	2,043	10,6
	Alíquota 2	1,915	1,847	1,984		
	Alíquota 3	2,439	2,286	2,185		
Cu69	Alíquota 1	2,1129	2,0793	2,0331	2,066	1,7
	Alíquota 2	2,0814	2,0436	2,01		
	Alíquota 3	2,1171	2,0562	2,0646		
Cu94	Alíquota 1	2,075	2,083	2,055	2,024	2,1
	Alíquota 2	2,029	1,982	1,958		
	Alíquota 3	2,028	2,023	1,982		

***Os valores médios apresentados nas Tabelas 9 e 10 se referem à média das nove leituras reportadas pelos participantes, assim como o coeficiente de variação.**

Os participantes Pb19, Pb24, Pb57 e Pb71 reportaram coeficiente de variação entre as medições superior a 20% para o analito chumbo, enquanto os demais participantes obtiveram CV inferior a 10%. A homogeneidade do lote produzido foi avaliada, e a incerteza associada à homogeneidade do material foi inferior a 3%. Sendo assim, recomenda-se que os participantes que reportaram

resultados com CV superior a 20% revisem seus métodos de análises de modo que possam melhorar a sua reprodutibilidade.

Com relação ao analito cobre, o participante Cu60 reportou resultados com CV superior a 50%. A incerteza calculada devido à heterogeneidade do material para o analito cobre foi inferior a 0,5%. Desse modo, sugere-se que o participante revise seu método de análise a fim de melhorar a sua reprodutibilidade.

Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas a média dos valores reportados pelos laboratórios, assim como, o desvio padrão (barras verticais) das medições para os analitos chumbo e cobre. A linha preta do gráfico representa o valor de referência atribuído para o analito. A linha cinza representa a dispersão do valor de referência com relação a uma vez a incerteza expandida ($Ref \pm U$). E a linha contínua de cor azul representa a dispersão do valor de referência com relação a duas vezes a incerteza expandida ($Ref \pm 2U$). A linha contínua de cor vermelha representa a dispersão do valor de referência com relação a três vezes a incerteza expandida ($Ref \pm 3U$).

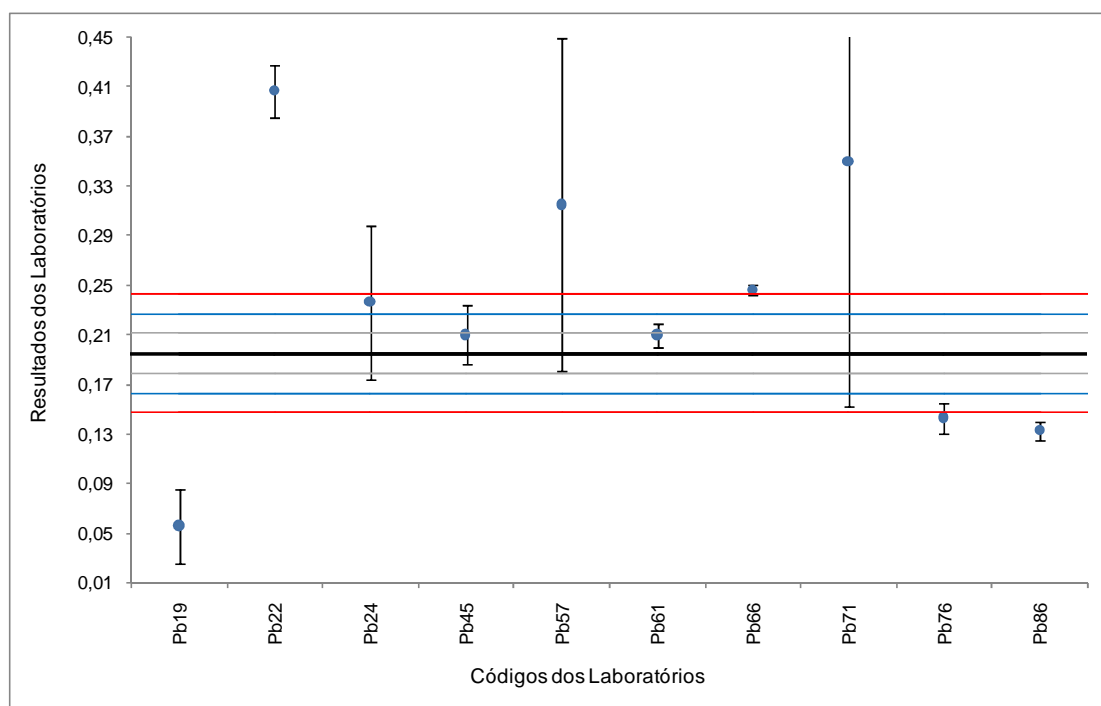


Figura 1. Resultado das medições realizadas pelos laboratórios participantes do EP - analito chumbo.

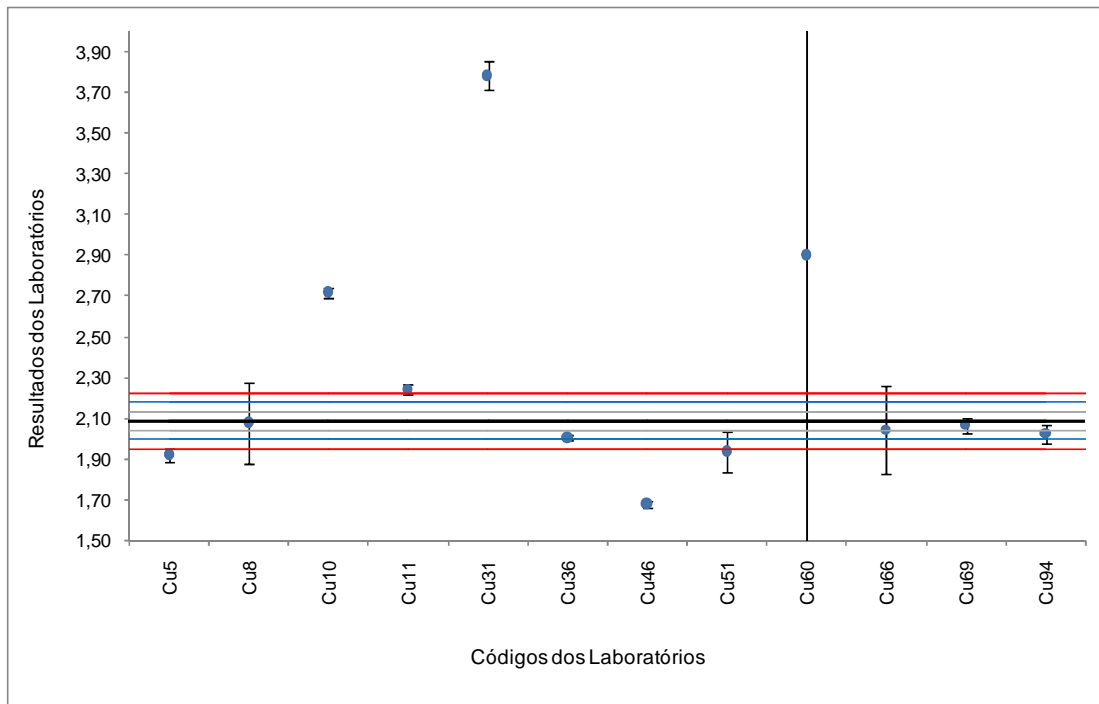


Figura 2. Resultado das medições realizadas pelos laboratórios participantes do EP - analito cobre.

7.1. Avaliação do Desempenho dos Participantes

7.1.1. Índice z

O desempenho dos laboratórios participantes foi avaliado através do índice z (z-score) e do erro normalizado. O valor de referência utilizado nos cálculos desses parâmetros foi aquele atribuído pelo Laboratório de Análise Inorgânica da Divisão de Metrologia Química do Inmetro. Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os valores do índice calculado com base nos resultados reportados para os analitos chumbo e cobre. Nas Figuras 3 e 4 são apresentados graficamente o desempenho dos participantes.

Tabela 11. Resultados do índice z - analito chumbo

Laboratório	Índice z
Pb19	-8,7
Pb22	13,2
Pb24	2,6
Pb45	0,9
Pb57	7,5
Pb61	0,9
Pb66	3,2
Pb71	9,7
Pb76	-3,3
Pb86	-3,9

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de chumbo demonstrou que:

- 2 (dois) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 1 (um) laboratório apresentou resultado questionável, ou seja, $2 < |z| < 3$; e
- 7 (sete) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$

Tabela 12. Resultados do índice z - analito cobre

Laboratório	Índice z
Cu5	-3,6
Cu8	-0,2
Cu10	13,7
Cu11	3,3
Cu31	36,8
Cu36	-1,8
Cu46	-8,8
Cu51	-3,3
Cu60	17,7
Cu66	-1,0
Cu69	-0,5
Cu94	-1,4

* resultado insatisfatório

A avaliação de desempenho através do índice z referente à medição de cobre demonstrou que:

- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$; e
- 7 (sete) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$

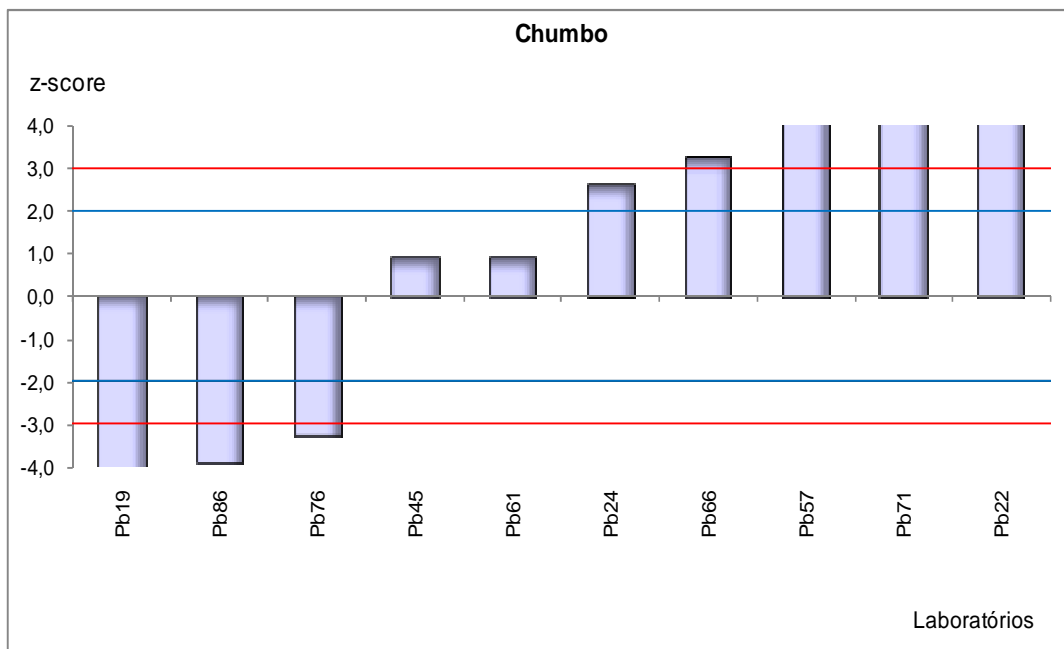


Figura 3. Avaliação de desempenho pelo z-score - analito chumbo

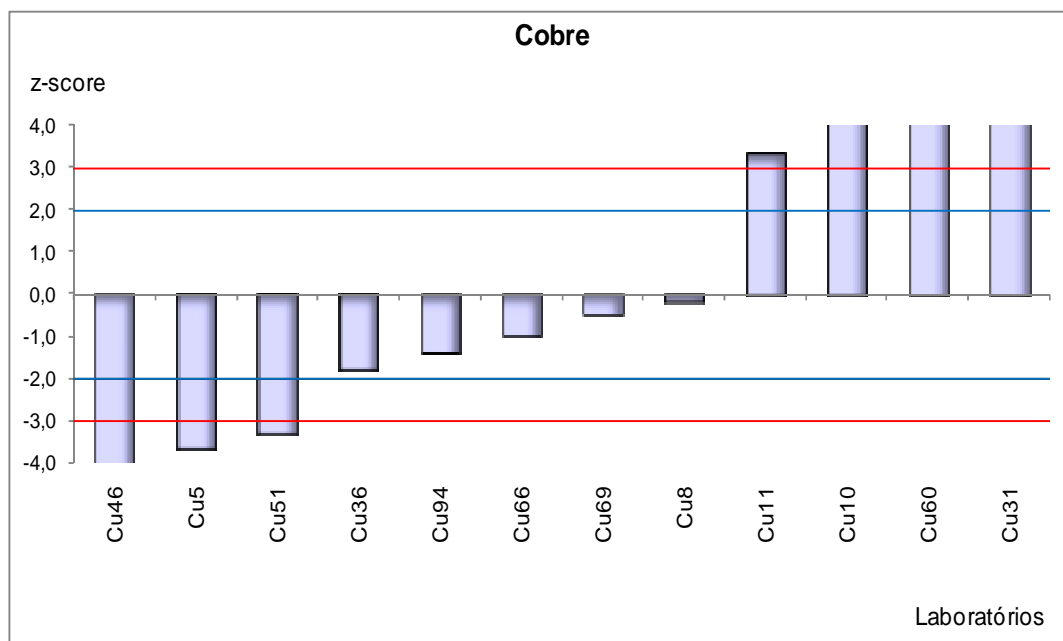


Figura 4. Avaliação de desempenho pelo z-score - analito cobre

7.1.2. Erro normalizado

Os laboratórios que informaram as incertezas de medição com os respectivos fatores de abrangência tiveram seus desempenhos avaliados também através do cálculo do erro normalizado. Os valores do erro normalizado para cada participante são apresentados nas Tabelas 12 e 13. Nas Figuras 5 e 6 são apresentados graficamente o desempenho dos participantes.

Tabela 12. Resultados do erro normalizado - analito chumbo

Laboratório	En
Pb19	N.A.
Pb22	13,2
Pb24	2,6
Pb45	0,8
Pb61	0,5
Pb66	3,2
Pb71	8,8
Pb76	-2,6
Pb86	-3,8

* resultado insatisfatório

O desempenho do participante Pb 19 não foi avaliado através do erro normalizado, visto que a incerteza expandida reportada pelo participante é quatro vezes maior que o valor da medição. A avaliação do participante por esse critério levaria a um falso resultado satisfatório devido à superestimação da incerteza. Recomenda-se que o participante reveja e identifique a fonte de erro.

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de chumbo demonstrou que:

- 2 (dois) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|En| \leq 1$;
- 6 (seis) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|En| \geq 1$

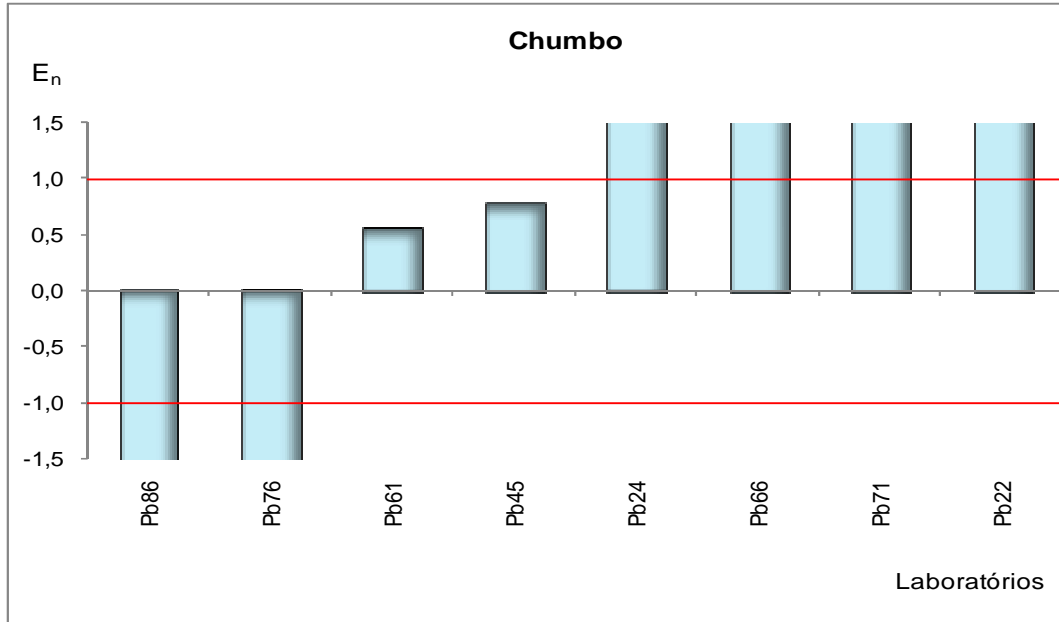


Figura 5. Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - analito chumbo

Tabela 13. Resultados do erro normalizado - analito cobre

Laboratório	En
Cu5	-3,0
Cu8	-0,2
Cu10	12,7
Cu11	1,3
Cu31	22,9
Cu36	-1,2
Cu46	-8,8
Cu51	-1,6
Cu66	-0,2

* resultado insatisfatório

A avaliação de desempenho através do erro normalizado referente à medição de cobre demonstrou que:

- 2 (dois) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|En| \leq 1$;
- 7 (sete) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|En| \geq 1$

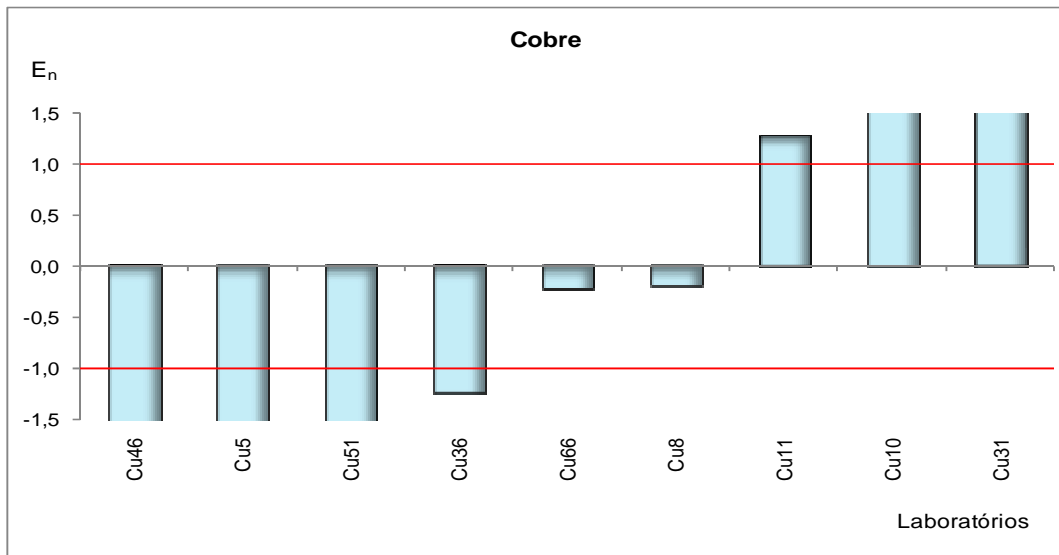


Figura 6. Avaliação de desempenho pelo erro normalizado - analito cobre

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. Somente 01 laboratório apresentou 100% dos resultados satisfatórios para os 2 analitos. Alguns laboratórios apresentaram valores de z-score muito alto evidenciando uma necessidade de ações corretivas.

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.

Pela avaliação dos resultados foi observado que os laboratórios participantes apresentaram dificuldade para a determinação dos analitos, sendo maior para chumbo. Isto foi concluído através do percentual de laboratórios que obtiveram um z-score satisfatório (20%). Já para o cobre, 5 (45%) laboratórios apresentaram resultados com z-score satisfatório.

Recomenda-se que os participantes dêem atenção especial ao analito chumbo, visto que, a maior parte dos participantes teve dificuldades nessa análise e avaliem seus métodos de análises. Alguns laboratórios reportaram valores com coeficiente de variação elevado.

Laboratórios acreditados devem reportar as incertezas de suas medições (Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025) contemplando todas as fontes de incertezas que possam influenciar o resultado de sua medição. Alguns participantes reportaram valores de incerteza aparentemente subestimados ou superestimados.

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.

9. Laboratórios Participantes

Quinze laboratórios se inscreveram neste EP. Dos quinze laboratórios, dois não enviaram resultados e um teve seus resultados descartados pois não realizou três medições de cada alíquota conforme especificado no protocolo deste EP. No ato da inscrição os laboratórios informaram se iriam participar analisando 1 ou 2 parâmetros. Dos 12 laboratórios participantes, somente 2 laboratórios não reportaram resultados para os dois parâmetros.

A identidade dos participantes em relação aos resultados do ensaio é confidencial, sendo conhecido apenas pelo responsável do laboratório e pela organização deste ensaio de proficiência. Os laboratórios foram codificados de forma a não haver possibilidade de associação do resultado com o respectivo laboratório. Os laboratórios participantes não têm conhecimento da identificação dos outros laboratórios. A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na Tabela 14. É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de laboratórios participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados.

Tabela 14: Laboratórios participantes.

Instituição	
1.	Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda
2.	CTC – Centro de Tecnologia Canavieira
3.	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC
4.	Instituto Adolfo Lutz
5.	Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP Unidade Agrotóxicos, Contaminantes Prod. Alcolólicas
6.	Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro
7.	Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás
8.	Laboratório Nacional Agropecuário – LANAGRO/RS Laboratório de Análises de Bebidas e Vinagres - LABV
9.	M. Cassab Comércio e Indústria Ltda
10.	Operator Assessoria e Análises Ambientais LTDA
11.	TASQA Serviços Analíticos Ltda
12.	Universidade Federal Fluminense Instituto de Química/UFF

Total de participantes: 12 laboratórios

10. Referências Bibliográficas

[1] Instrução Normativa Nº 13, de 29 de Junho de 2005 - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), disponível em:

<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=12386>

[2] Portaria nº 276, de 24 de setembro de 2009 - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO, disponível em:

<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC001497.pdf>

[3] NBR ISO/IEC 17025, “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, ABNT, 2005.

[4] Thompson, M., Ellison, S. L. e Wood, R., “The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories”, *Pure Appl. Chem.*, 78, pp. 145-196, 2006.

[5] ISO/IEC GUIDE 35, “Reference materials, General and statistical principles for certification”, 2006.

[6] ISO/IEC 17043, “Conformity assessment — General requirements for proficiency testing”, 2010.



Programa de Ensaios de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br