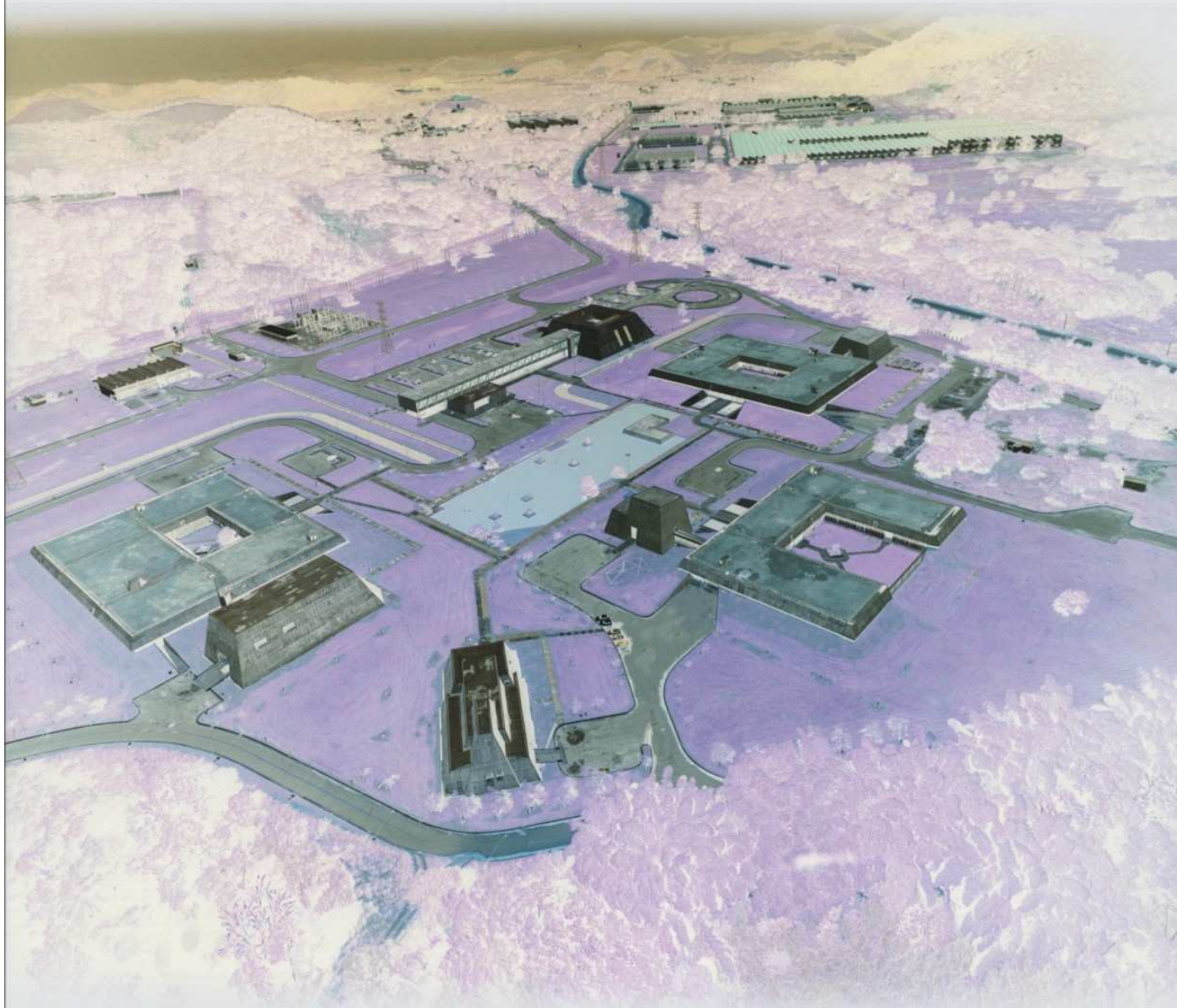


Relatório Final do Ensaio de
Proficiência para Ensaios da
Especificação do ARLA 32
1ª Rodada



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA ENSAIOS DA ESPECIFICAÇÃO DO ARLA 32 (AGENTE REDUTOR LÍQUIDO DE NO_x AUTOMOTIVO)

1ª RODADA

RELATÓRIO FINAL – Nº 001/12

ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - 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

Adelcio Rena Lemos (Inmetro/Dimci/Dicep)

Andreia de Lima Fioravante (Inmetro/Dquim)

José Carlos Valente de Oliveira (Inmetro/Dimci/Dimec)

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

Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Carla de Matos Ribeiro (Inmetro/Dquim/Label)

Claudio Roberto da Costa Rodrigues (Inmetro/Dimec/Laflu)

Dalni Mata do Espírito Santo Filho (Inmetro/Dimec/Laflu)

Elaine Batista de Santana (Inmetro/Dquim/Labor)

Eliane Cristina Pires do Rego (Inmetro/Dquim/Labor)

Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dquim/Label)

Gabriel Fonseca Sarmanho (Inmetro/Dimci/Dquim)

Janaína Marques Rodrigues (Inmetro/Dimci/Dquim)

José Renato Real Siqueira (Inmetro/Dimec/Laflu)

Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)

Leonardo Mesquita de Oliveira (Inmetro/Dquim/Labor)

Rafaelle Silva da Costa (Inmetro/Dquim/Labor)

Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dquim/Labin)

Werickson Fortunato de Carvalho Rocha (Inmetro/Dimci/Dquim)

Sumário

1. Introdução.....	02
2. Item de Ensaio e Parâmetros Analisados.....	03
3. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio	04
3.1. Estudo de Homogeneidade	04
3.2. Estudo de Estabilidade.....	05
3.2.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração	05
3.2.2. Estudo de Estabilidade de Longa Duração	05
3.3 Caracterização do Item de Ensaio.....	06
4. Análise Estatística dos Resultados dos Laboratórios	06
4.1. Índice z.....	06
5.Resultados e Discussões.....	07
5.1. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio.....	07
5.1.1. Teor de Uréia (Índice de Refração).....	08
5.1.2. Índice de Refração.....	09
5.1.3. Massa Específica.....	10
5.1.4. Alcalinidade (NH ₃).....	11
5.1.5. Aldeído	13
5.1.6. Parâmetros não avaliados	14
5.1.6.1 Teor de Uréia (CHN)	14
5.1.6.2 Biureto.....	15
5.1.6.3 Fosfato (PO ₄ ⁻³)	15
5.1.6.4 Insolúveis	15
5.1.6.5 Metais	15
5.2. Resultados dos Laboratórios	16
5.2.1. Índice z	18
6. Conclusão.....	24
7. Laboratórios Participantes	25
8. Referências Bibliográficas.....	26

1. Introdução

O ensaio de proficiência (EP) é uma ferramenta para a determinação do desempenho de laboratórios na execução de ensaios ou calibrações, de acordo com condições predeterminadas. A realização de ensaios de proficiência no País é fundamental para o aumento da credibilidade dos resultados das medições e, conseqüentemente, contribui para facilitar o comércio internacional e prevenir barreiras técnicas.

O presente relatório tem por finalidade apresentar os resultados da avaliação do desempenho dos laboratórios participantes do EP em Ensaio da Especificação do Agente Redutor Líquido de NO_x Automotivo (ARLA 32) – 1ª rodada, bem como os resultados obtidos pelo Inmetro dos estudos de homogeneidade, estabilidade e caracterização da solução de ARLA 32, denominada de item de ensaio e usada no EP, ora proposto.

O item de ensaio, ARLA 32, é uma solução aquosa de uréia técnica a 32,5% em massa, que reduz quimicamente as emissões de NO_x dos veículos equipados com motores à diesel. Ele é um fluido necessário para a tecnologia SCR (Redução Catalítica Seletiva) nos motores ciclo Diesel, e é injetado no sistema de escapamento dos veículos para reduzir quimicamente as emissões de poluentes de veículos movidos com este combustível. O ARLA 32 está presente nos veículos classificados como comerciais leves, pesados, semi-pesados e ônibus, fabricados desde de 01 de janeiro de 2012. O ARLA 32 não é explosivo nem nocivo ao meio ambiente e está classificado na categoria dos fluidos transportáveis de baixo risco.

De acordo com a Portaria n.º 139, de 21 de março de 2011, que estabelece os requisitos de avaliação da conformidade para o ARLA 32, laboratórios acreditados e não acreditados deverão participar de ensaios de proficiência por comparação interlaboratorial nas metodologias descritas na ABNT NBR ISO 22241-2:2011 (Motores diesel – Agente líquido de NO_x automotivo – ARLA 32 – Parte 2: Métodos de ensaio) [1]. Os parâmetros descritos nesta norma fazem parte da especificação do ARLA 32, e seus limites estão descritos na Instrução Normativa IBAMA n.º 23, de 11 de julho de 2009 [2].

A realização deste EP dará suporte ao Programa de Avaliação de Conformidade (PAC) do ARLA 32 e ao Termo de Cooperação Técnica assinado entre INMETRO e IBAMA em 13 de setembro de 2010. Nesse trabalho, será avaliada a proficiência dos laboratórios participantes em ensaios especificados na Norma ABNT NBR ISO 22241-2:2011 (tradução da ISO 22241-2:2006), destacando os seguintes objetivos:

- a) Avaliar e monitorar o desempenho de laboratórios na determinação dos parâmetros de qualidade do agente redutor de NO_x Automotivo – ARLA 32, especificados na Norma ABNT NBR ISO 22241-2:2011;
- b) Identificar eventuais problemas na determinação desses parâmetros; e
- c) Dar suporte ao Programa de Avaliação da Conformidade (PAC) do ARLA 32.

2. Item de Ensaio e Parâmetros Analisados

A Divisão de Metrologia Química do Inmetro foi responsável pela preparação e envase das amostras de ARLA 32. As amostras foram envasadas em frascos de PEAD (Polietileno de Alta Densidade), à temperatura de 22,0 ± 1,0 °C. Os frascos foram divididos em dois lotes: o lote B, destinado à análise do parâmetro de metais, e o Lote A, à análise dos demais parâmetros. Os lotes deveriam ser estocados a temperatura de referência de 4 °C.

Foram disponibilizados a cada laboratório participante do EP, 2 (dois) frascos de PEAD de 1 L contendo ARLA 32 e 2 (dois) frascos de PEAD de 250 mL contendo ARLA 32, destinados aos ensaios de metais (Anexo I da ABNT NBR ISO 22241-2:2011). O laboratório que não se inscreveu na determinação de metais em ARLA 32, recebeu apenas os frascos de 1 L.

A Norma ABNT NBR ISO 22241-2:2011 apresenta um total de 10 (dez) parâmetros analíticos. A tabela 1 apresenta os parâmetros analisados, bem como os equipamentos utilizados nesta rodada.

Tabela 1 – Parâmetros analisados

Parâmetros	Equipamentos	Observações
Teor de uréia (Nitrogênio total) ¹	Nitrogênio total (CHN)	Resultados dos participantes analisados a partir dos resultados de referência de teor de uréia por IR (Anexo C da norma ISO 22241-2)
Teor de uréia (Índice de refração) ²	Índice de refração	Resultados analisados
Índice de Refração a 20°C	Índice de refração (IR)	Resultados analisados
Massa Específica a 20°C	Densímetro Digital	Resultados analisados
Alcalinidade (NH ₃)	Titulador Automático	Resultados analisados
Biureto	Espectrofotômetro UV-visível	Parâmetro excluído deste EP
Aldeído	Espectrofotômetro UV-visível	Resultados analisados
Insolúveis	Gravimetria	Parâmetro excluído deste EP
Fosfato (PO ₄ ⁻³)	Espectrofotômetro UV-visível	Parâmetro excluído deste EP
Metais ³	ICP-OES	Parâmetro excluído deste EP

¹ Sem considerar a correção do biureto;

² Sem considerar a correção do biureto;

³ Foram fortificados somente os metais Na e K.

3. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio

Os estudos de homogeneidade, estabilidade e caracterização do item de ensaio foram realizados durante o período das medições deste EP, antes do envio dos itens de ensaio aos laboratórios, utilizando como base os Guias ISO 34 e 35 [3,4].

3.1. Estudo de Homogeneidade

No estudo de homogeneidade, foi selecionado aleatoriamente 10% do total de frascos (70 unidades) de cada lote, ou seja, 07 amostras de cada lote. As amostras foram analisadas, sob condições de repetitividade, em duplicata de 7 frascos (total de 14 resultados para cada lote).

A homogeneidade do lote foi avaliada por meio da análise de variância fator único (ANOVA). A incerteza da homogeneidade foi calculada em função dos valores da média quadrática entre as garrafas (MQ_{entre}), dentro das garrafas (MQ_{dentro}) e graus de liberdade dentro das garrafas (gl_{dentro}), que são fornecidos pelo ANOVA. Quando MQ entre as garrafas (amostras) foi maior que MQ dentro das garrafas (amostras), o desvio padrão entre as garrafas (S_{entre}) foi calculado pela Equação 1:

$$u_{hom\ og.} = S_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (1)$$

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

$$u_{hom\ og.} = U_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{gl_{dentro}}} \quad (2)$$

Onde:

MQ_{entre} = média quadrática entre garrafas;

MQ_{dentro} = média quadrática dentro das garrafas;

n = número de replicatas das amostras;

gl_{dentro} = graus de liberdade dentro das garrafas.

A contribuição percentual ($\%_{hom\ og}$) da incerteza da homogeneidade foi calculada conforme Equação 3.

$$\%_{hom\ og} = \left(\frac{u_{hom\ og}}{MédiaGeral} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

3.2. Estudo de Estabilidade

A avaliação da estabilidade das amostras foi realizada para todos os parâmetros analisados neste EP e determinada estatisticamente por meio de regressão linear aplicada aos resultados das medições. Quando o valor de p , probabilidade obtida da regressão [4], for maior que 0,05 a amostra é considerada estável com um nível de confiança equivalente a 95%. O relatório apresenta os resultados dos testes de regressão linear e os cálculos de estimativa de incerteza do estudo de estabilidade de curta e longa duração para o lote do ARLA 32.

3.2.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração

Foi realizado o método isócrono para o estudo de estabilidade de curta duração [5] para um total de 12 frascos. Estes foram acondicionados nas temperaturas de estudo (40 °C) e foram retirados para a temperatura de referência (4 °C) de acordo com o programado para o estudo. É importante ressaltar, que devido ao curto tempo disponível, somente foi realizada 1 (uma) medição por frasco, sendo 2 frascos de cada lote em cada tempo, totalizando 12 frascos por lote (lote A – 1 L, e lote B – 250 mL).

A incerteza de cada parâmetro é calculada através da Equação 4, multiplicando-se o erro padrão pelo tempo de estudo do material. A contribuição relativa da incerteza de estabilidade de curta duração com relação ao valor médio também foi calculada conforme equação (3), substituindo $\%_{\text{homog}}$ por $\%_{\text{estCurta}}$.

$$u_{\text{estCurta}} = s(b1) \cdot t \quad (4)$$

Onde:

$s(b1)$ = erro padrão do tempo;

t = tempo de estudo (dias).

3.2.2. Estudo de Estabilidade de Longa Duração

Para o estudo de estabilidade de longa duração foi realizado o método clássico [5]. Foram selecionados aleatoriamente e analisados 2 (dois) frascos por semana, onde foram realizadas medições em duplicata para cada frasco analisado, na temperatura de referência (4 °C). O estudo foi conduzido durante as 4 (quatro) semanas previstas no cronograma. Estes frascos foram analisados durante o período em que os laboratórios participantes do EP realizaram suas medições. Também foram incluídos no estudo de longa, um ponto de medição da homogeneidade e outro do estudo de curta na temperatura de referência (4 °C) nos cálculos finais do estudo de estabilidade de longa duração.

A partir dos dados de regressão linear, a incerteza inerente à estabilidade de longa duração ($u_{estLonga}$) será calculada através da Equação 5, multiplicando-se o erro padrão pelo tempo de estudo do material.

A contribuição relativa da incerteza de estabilidade longa com relação ao valor médio, também será calculada conforme a Equação 3, substituindo-se $\%_{homog}$ e u_{homog} por $\%_{estLonga}$ e $u_{estLonga}$, respectivamente.

$$u_{est\ longa} = S(b_1) \cdot t \quad (5)$$

Onde:

$s(b_1)$ = erro padrão do tempo;

t = tempo de estudo.

3.3. Caracterização do Item de Ensaio

O valor designado de cada parâmetro foi obtido pela média dos resultados obtidos do estudo de homogeneidade, de acordo com avaliação dos laboratórios do Inmetro, responsáveis por cada parâmetro deste EP, com exceção do parâmetro massa específica, que foi obtido a partir de 2 frascos independentes.

O valor de incerteza designado como referência é a incerteza expandida [7] (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%), na temperatura de referência, para o item de ensaio deste EP. Cabe ressaltar, que a incerteza combinada estimada para cada parâmetro neste EP, é resultante da combinação das incertezas obtidas dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade, tanto de curta quanto de longa duração.

4. Análise Estatística dos Resultados dos Laboratórios

4.1. Índice z

Para a avaliação dos resultados dos laboratórios, foi aplicado o índice z (z-score) [8]. 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 para este EP foi calculado conforme a Equação 6.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s} \quad (6)$$

Onde:

y_{ref} é o valor designado pelo Inmetro (obtido da caracterização do item pelo Inmetro);

y_i é o resultado médio das 4 (quatro) medições de um laboratório específico i ;

s é o valor da incerteza designada pelo Inmetro (incerteza expandida, com $k=2$, 95%).

A interpretação do índice z é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório;

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

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório.

5. Resultados e Discussões

5.1. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio

5.1.1. Teor de Uréia (Índice de refração)

Este parâmetro, segundo item C.6.1 da Norma ISO 22241-2, deve ser obtido realizando uma correção do valor de biureto. No entanto, o Inmetro avaliou este parâmetro sem realizar a correção para os valores de biureto obtidos. Decidiu-se por não realizar a correção do biureto segundo critérios da norma, visto que os resultados de referência para biureto estão bastante discrepantes, inclusive durante o estudo de estabilidade de curta e longa duração. Desta forma, a inconclusividade deste parâmetro afetaria diretamente os valores de referência do teor de uréia.

Cabe ressaltar que o Inmetro realizou este parâmetro por gravimetria, o qual não está especificado na Norma, obtendo resultados com maiores níveis de confiabilidade.

A Tabela 2 apresenta os resultados do tratamento estatístico ANOVA nas medições de homogeneidade do lote do item de ensaio. O critério de avaliação da homogeneidade para este parâmetro está baseado na contribuição relativa da incerteza da homogeneidade frente às demais incertezas. O resultado obtido para a contribuição percentual da incerteza da homogeneidade foi de 0,15%, ou seja, baixa contribuição da incerteza da homogeneidade. Logo, os resultados das medições do lote do item de ensaio para este parâmetro são considerados satisfatórios na avaliação da homogeneidade.

Tabela 2. Resultados de ANOVA do estudo de homogeneidade do lote do item de ensaio para Teor de uréia por IR

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	0,0442285713,2845E-07	6	0,007371429
Dentro dos grupos	0	14	0
Total		20	

Os resultados da regressão linear da média das leituras em função do tempo, decorrentes do estudo de estabilidade de curta e longa duração são mostrados nas Tabelas 3 e 4 respectivamente. Como pode ser observado, o valor de p calculado para o fator tempo, foi maior

do que 0,05 em ambos os estudos, demonstrando que não houve diferença significativa entre os valores das medições de teor de uréia por IR. Desta forma, o lote do item de ensaio foi considerado estável na temperatura de transporte (até 40 °C por 7 dias) e na temperatura de armazenamento ($4,0 \pm 2,0$) °C durante o tempo de estudo do EP.

Tabela 3. Regressão linear da estabilidade de curta duração do lote do item de ensaio para Teor de uréia por IR

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	Valor de p
Interseção	32,73824084	0,008618082	3798,784982	3,09077E-29
Dia	0,003742992	0,00273775	1,367178345	0,204740641

Tabela 4. Regressão linear da estabilidade de longa duração do lote do item de ensaio para Teor de uréia por IR

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	Valor de p
Interseção	32,727280	0,016288	2009,277602	$9,5391 \times 10^{-27}$
Semana	-0,001049	0,005151	-0,203699	0,843120

A Tabela 5 apresenta o valor de teor de uréia a partir do índice de refração (resultante do estudo de caracterização) e suas respectivas incertezas combinadas (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%), para o item de ensaio deste EP.

Tabela 5. Estudos de certificação - Valor de referência para Teor de uréia (IR) e respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP

Estudo	Teor de uréia - IR (%mássica)	Fontes de Incerteza (%mássica)	Contribuição incerteza (%)
Caracterização	32,72602	0,04468	0,14
Homogeneidade		0,04957	0,15
Estabilidade curta		0,01916	0,06
Estabilidade longa		0,02575	0,08
	Teor de uréia - IR (%mássica)	Incerteza combinada u_{comb} (%mássica)	Incerteza expandida $k = 2, 95%$ (%mássica)
Valor de Referência	32,73	0,07	0,15

5.1.2. Índice de Refração

A Tabela 6 apresenta os resultados do tratamento estatístico ANOVA nas medições de homogeneidade do lote do item de ensaio. O critério de avaliação da homogeneidade para este parâmetro está baseado na contribuição relativa da incerteza da homogeneidade frente às demais incertezas. O resultado obtido para a contribuição percentual da incerteza da homogeneidade foi

de 0,01%, ou seja, baixa contribuição da incerteza da homogeneidade. Logo, os resultados das medições do lote do item de ensaio para este parâmetro são considerados satisfatórios na avaliação da homogeneidade.

Tabela 6. Resultados de ANOVA do estudo de homogeneidade do lote do item de ensaio para Índice de Refração

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	1,04914E-07	6	1,74857E-08
Dentro dos grupos	5,91646E-31	14	4,22604E-32
Total		20	

Os resultados da regressão linear da média das leituras em função do tempo, decorrentes do estudo de estabilidade de curta e longa duração são mostrados na Tabela 7 e 8, respectivamente. Como pode ser observado, o valor de p calculado para o fator tempo, foi maior do que 0,05, em ambos os estudos, demonstrando que não houve diferença significativa entre os valores das medições de índice de refração. Desta forma, o lote do item de ensaio foi considerado estável na temperatura de transporte (até 40 °C por 7 dias) e na temperatura de armazenamento ($4,0 \pm 2,0$) °C durante o tempo de estudo do EP.

Tabela 7. Regressão linear da estabilidade de curta duração do lote do item de ensaio para Índice de Refração.

	Coefficiente	Erro padrão	$t_{\text{calculado}}$	Valor de p
Interseção	1,383035064	1,40107E-05	98712,75668	5,72152E-42
Dia	6,08511E-06	4,45085E-06	1,367178345	0,204740641

Tabela 8. Regressão linear da estabilidade de longa duração do lote do item de ensaio para Índice de Refração

	Coefficiente	Erro padrão	$t_{\text{calculado}}$	Valor de p
Interseção	1,383018802	2,82994E-05	48870,94412	3,20195E-39
Semana	6,96313E-06	8,94906E-06	0,778085595	0,456485544

A Tabela 9 apresenta o valor do índice de refração (resultante do estudo de caracterização) e suas respectivas incertezas combinadas (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%), na temperatura de 20,0 °C, para o item de ensaio deste EP.

Tabela 9. Estudos de certificação - Valor de referência para Índice de Refração e respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Índice de Refração (-)	Fontes de Incerteza (-)	Contribuição incerteza (%)
Caracterização	1,3830	7,5138E-05	0,005
Homogeneidade		7,6345E-05	0,006
Estabilidade curta		3,1156E-05	0,002
Estabilidade longa		4,4745E-05	0,003
	Índice de Refração (-)	Incerteza combinada u_{comb} (-)	Incerteza expandida $k = 2, 95\%$ (-)
Valor de Referência (20,0 °C)	1,3830	0,0001	0,0002

5.1.3. Massa Específica

A Tabela 10 apresenta os resultados do tratamento estatístico ANOVA nas medições de homogeneidade do lote do item de ensaio. O critério de avaliação da homogeneidade para este parâmetro está baseado na contribuição relativa da incerteza da homogeneidade frente às demais incertezas. O resultado obtido para a contribuição percentual da incerteza da homogeneidade foi de 0,01%, ou seja, baixa contribuição da incerteza da homogeneidade. Logo, os resultados das medições do lote do item de ensaio para este parâmetro são considerados satisfatórios na avaliação da homogeneidade.

Tabela 10. Resultados de ANOVA do estudo de homogeneidade do lote do item de ensaio para Massa específica

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	3,2845E-07	6	5,47E-08
Dentro dos grupos	1,9507E-07	14	1,39E-08
Total		20	

Os resultados da regressão linear da média das leituras em função do tempo, decorrentes do estudo de estabilidade de curta e longa duração são mostrados na Tabela 11 e 12, respectivamente. Como pode ser observado, o valor de p calculado para o fator tempo foi maior do que 0,05, em ambos os estudos, demonstrando que não houve diferença significativa entre os valores das medições de massa específica. Desta forma, o lote do item de ensaio foi considerado estável na temperatura de transporte (até 40 °C por 7 dias) e na temperatura de armazenamento ($4,0 \pm 2,0$) °C durante o tempo de estudo do EP.

Tabela 11. Regressão linear da estabilidade de curta duração do lote do item de ensaio para Massa específica

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	Valor de p
Interseção	1,08923009	0,000124495	8749,174252	9,36332E-36
Dia	8,69369E-06	3,43095E-05	0,253390128	0,805100013

Tabela 12. Regressão linear da estabilidade de longa duração do lote do item de ensaio para Massa específica

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	Valor de p
Interseção	1,089697108	2,90308E-05	37535,94696	2,41335E-26
Semana	-2,14989E-06	1,51436E-06	-1,419665077	0,20551178

A Tabela 13 apresenta o valor da massa específica (resultante do estudo de caracterização) e suas respectivas incertezas combinadas (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%), na temperatura de 20,0 °C, para o item de ensaio deste EP.

Tabela 13. Estudos de certificação - Valor de referência para Massa específica e respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Massa específica (kg/m³)	Fontes de Incerteza (kg/m³)	Contribuição incerteza (%)
Caracterização	1089,615	0,050	0,01
Homogeneidade		0,117	0,01
Estabilidade curta		0,240	0,02
Estabilidade longa		0,006	0,01
	Massa específica (kg/m³)	Incerteza combinada u_{comb} (kg/m³)	Incerteza expandida k = 2, 95% (kg/m³)
Valor de Referência (20,0 °C)	1089,62	0,27	0,54

5.1.4. Alcalinidade (NH₃)

A Tabela 14 apresenta os resultados do tratamento estatístico ANOVA nas medições de homogeneidade do lote do item de ensaio. O resultado obtido para a contribuição percentual da incerteza da homogeneidade foi de 2,2%, ou seja, baixa contribuição da incerteza da homogeneidade. Os dados da média quadrática e número de graus de liberdade foram utilizados para calcular a incerteza da homogeneidade da amostra.

Tabela 14. Resultados de ANOVA do estudo de homogeneidade do lote do item de ensaio para Alcalinidade

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	0,0001401	6	2,33E-05
Dentro dos grupos	7,9784E-05	7	1,14E-05
Total	0,000219887	13	

Os resultados da regressão linear da média das leituras em função do tempo, decorrentes do estudo de estabilidade de curta e longa duração são mostrados na Tabela 15 e 16, respectivamente. Como pode ser observado, o valor de p calculado para o fator tempo foi maior do que 0,05, em ambos os estudos, demonstrando que não houve diferença significativa entre os valores das medições de alcalinidade. Desta forma, o lote do item de ensaio foi considerado estável na temperatura de transporte (até 40 °C por 7 dias) e na temperatura de armazenamento ($4,0 \pm 2,0$) °C durante o tempo de estudo do EP.

Tabela 15. Regressão linear da estabilidade de curta duração do lote do item de ensaio para Alcalinidade

	Coefficiente	Erro padrão	t _{calculado}	Valor de p
Interseção	0,114748827	0,002270302	50,54341993	9,16981E-07
Dia	-0,000394415	0,000625671	-0,630386936	0,56266147

Tabela 16. Regressão linear da estabilidade de longa duração do lote do item de ensaio para Alcalinidade

	Coefficiente	Erro padrão	t _{calculado}	Valor de p
Interseção	0,116245547	0,001596331	72,82044352	2,42225E-11
Semana	-0,000321394	0,000618256	-0,51983854	0,619205516

A Tabela 17 apresenta o valor da alcalinidade (resultante do estudo de caracterização) e suas respectivas incertezas combinadas (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%), para o item de ensaio deste EP.

Tabela 17. Estudos de certificação - Valor de referência para Alcalinidade e respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Alcalinidade (% mássica)	Fontes de Incerteza (% mássica)	Contribuição incerteza (%)
Caracterização	0,11433	0,00130	1,13
Homogeneidade		0,00244	2,14
Estabilidade curta		0,00438	3,85
Estabilidade longa		0,00247	2,14
	Alcalinidade (% mássica)	Incerteza combinada u_{comb} (% mássica)	Incerteza expandida $k = 2, 95\%$ (% mássica)
Valor de Referência	0,114	0,00574	0,011

5.1.5. Aldeído

A Tabela 18 apresenta os resultados do tratamento estatístico ANOVA nas medições de homogeneidade do lote do item de ensaio. O resultado obtido para a contribuição percentual da incerteza da homogeneidade foi de 1,1%, ou seja, baixa contribuição da incerteza da homogeneidade. Os dados da média quadrática e número de graus de liberdade foram utilizados para calcular a incerteza da homogeneidade da amostra.

Tabela 18. Resultados de ANOVA do estudo de homogeneidade do lote do item de ensaio para Aldeído

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Entre grupos	0,008586359	6	0,00143106
Dentro dos grupos	0,006163726	7	0,000880532
Total	0,014750086	13	

Os resultados da regressão linear da média das leituras em função do tempo, decorrentes do estudo de estabilidade de curta e longa duração são mostrados na Tabela 19 e 20, respectivamente. Como pode ser observado, o valor de p calculado para o fator tempo foi maior do que 0,05, em ambos os estudos, demonstrando que não houve diferença significativa entre os valores das medições de aldeído. Desta forma, o lote do item de ensaio foi considerado estável na temperatura de transporte (até 40 °C por 7 dias) e na temperatura de armazenamento (4,0 ± 2,0) °C durante o tempo de estudo do EP.

Tabela 19. Regressão linear da estabilidade de curta duração do lote do item de ensaio para Aldeído

	Coefficiente	Erro padrão	$t_{calculado}$	Valor de p
Interseção	0,372386038	0,013256506	28,09081392	7,59257E-11
Dia	-0,004872696	0,003653349	-1,333761363	0,211862734

Tabela 20. Regressão linear da estabilidade de longa duração do lote do item de ensaio para Aldeído

	Coefficiente	Erro padrão	t_{calculado}	Valor de p
Interseção	0,365915272	0,018338715	19,95315766	9,26925E-09
Semana	7,01209E-05	0,005799211	0,012091455	0,99061644

A Tabela 21 apresenta o valor de aldeído (resultante do estudo de caracterização) e suas respectivas incertezas combinadas (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%), para o item de ensaio deste EP.

Tabela 21. Estudos de certificação - Valor de referência para Aldeído e respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Aldeído (mg/kg)	Fontes de Incerteza (mg/kg)	Contribuição incerteza (%)
Caracterização	0,38	0,02	4,78
Homogeneidade		0,02	5,15
Estabilidade curta		0,03	6,74
Estabilidade longa		0,03	7,65
	Aldeído (mg/kg)	Incerteza combinada u_{comb} (mg/kg)	Incerteza expandida $k = 2, 95%$ (mg/kg)
Valor de Referência	0,38	0,05	0,09

5.1.6. Parâmetros não avaliados

5.1.6.1. Teor de Uréia (CHN)

Os resultados de referência para o parâmetro teor de uréia a partir dos resultados obtidos do analisador de nitrogênio total (CHN) foram satisfatórios (Anexo B da ISO 22241-2), embora tenha se observado uma alta contribuição da incerteza combinada final, o que pode ser devido à uma baixa repetitividade dos resultados medidos. Dessa forma, a coordenação deste EP optou por manter como valor de referência para teor de uréia, apenas o obtido através de índice de refração (Anexo C da ISO 22241-2) e avaliar o laboratório que utilizou a análise por nitrogênio total (Anexo B) com este valor de referência.

Este parâmetro, segundo os itens B.6.1 e C.6.1 da Norma ISO 22241-2, deve ser obtido realizando uma correção do valor de biureto. No entanto, decidiu-se por avaliar os resultados brutos do teor de uréia pelo nitrogênio total sem a correção de biureto, visto que os resultados de referência para biureto apresentaram discrepância, inclusive durante o estudo de estabilidade de curta e longa duração. Desta forma, a inconclusividade deste parâmetro afetaria diretamente os valores de referência do teor de uréia.

5.1.6.2. Biureto

Os resultados de referência não foram conclusivos, dada a discrepância nos resultados de estabilidade da amostra para este parâmetro. Desta forma, não há garantia da estabilidade da amostra para o parâmetro biureto.

Somente 4 (quatro) participantes realizaram este parâmetro. Independente da coerência dos resultados destes poucos participantes (possibilidade do uso do valor de consenso), este parâmetro foi excluído do EP, visto que o provedor do EP não pode garantir a estabilidade do parâmetro na amostra.

5.1.6.3. Fosfato (PO_4^{-3})

Os resultados de referência também não foram satisfatórios devido aos baixos níveis de fosfato nas amostras do Lote A, o que impossibilitou a avaliação da estabilidade deste parâmetro. Tal parâmetro foi excluído da avaliação dos laboratórios participantes. Somente 3 (três) laboratórios participaram deste parâmetro.

5.1.6.4. Insolúveis

Os resultados de referência não foram satisfatórios, e tal parâmetro foi excluído da avaliação dos laboratórios participantes. A determinação do parâmetro insolúveis nas amostras de ARLA-32 deste EP, realizado conforme anexo G da ISO 22241-2 (método gravimétrico), demonstrou baixa repetitividade, devido ao baixo percentual de sólidos/particulados contidos nas amostras de ARLA-32 do lote A. Além disso, o parâmetro demonstrou perda significativa de estabilidade durante o período de realização das medições deste EP, sendo por isso, excluído do mesmo. Somente 3 (três) laboratórios participaram deste parâmetro.

5.1.6.5. Metais

Os resultados de referência se mostraram insatisfatórios para este parâmetro, devido a problemas apresentados durante o estudo de estabilidade das amostras. O Lote B de ARLA-32 foi fortificado com os analitos sódio (Na^+) e potássio (K^+), para uma concentração aproximada de 0,7 mg/kg. Para os metais Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni e Zn a concentração é a natural da amostra utilizada para o preparo do Lote B de ARLA-32 e está abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado.

Cinco laboratórios determinaram a concentração de metais no Lote B de ARLA-32 e todos foram capazes de quantificar a concentração dos analitos que foram fortificados (sódio e potássio).

A análise qualitativa dos resultados dos participantes para o analito potássio demonstra que os resultados são coerentes entre si e próximo da concentração esperada. Para o analito sódio foi

observado uma variação maior entre os resultados reportados pelos participantes assim como entre as repetições da medição de cada participante.

Para os metais Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni e Zn os laboratórios participantes reportaram resultados abaixo do limite de detecção de seus métodos de ensaio ou próximo desse valor. Alguns participantes utilizaram o termo “não detectado” para reportar seus resultados (não foi informado o limite de detecção do método).

A avaliação do parâmetro metais foi cancelada devido a problemas técnicos ocorridos durante o estudo de estabilidade deste parâmetro, que inviabilizaram sua conclusão. É importante ressaltar que a Norma ISO/IEC 17043 no item 4.4.3.4, determina que os itens do ensaio de proficiência sejam suficientemente estáveis de forma a garantir que estes não sofram nenhuma mudança significativa no decorrer do ensaio de proficiência, incluindo as condições de transporte e estocagem. Portanto, uma vez que não foi possível confirmar a estabilidade dos itens de ensaio para o parâmetro supracitado, a coordenação deste ensaio de proficiência optou pelo cancelamento das análises no lote B.

5.2. Resultados dos Laboratórios

Os resultados das medições enviados pelos 06 (seis) laboratórios participantes desse EP estão apresentados na Tabela 22. **Cada laboratório é identificado apenas pela numeração final do seu código de identificação.**

Tabela 22. Resultados das medições dos laboratórios participantes.

Parâmetro	Código do laboratório	RESULTADOS			
		Frasco 1		Frasco 2	
		Medição 1	Medição 2	Medição 1	Medição 2
Teor de uréia (índice de refração)	A01	NM	NM	NM	NM
	A05	32,82	32,82	32,79	32,79
	A13	32,7	32,7	32,7	32,7
	A14	32,77	32,8	32,77	32,85
	A16	33,30	33,30	32,90	33,00
	A19	32,71	32,75	32,98	32,95
Índice de Refração a 20°C	A01	1,3791	1,3790	1,3791	1,3790
	A05	1,3830	1,3830	1,3830	1,3830
	A13	1,3827	1,3827	1,3829	1,3829
	A14	1,3829	1,3830	1,3829	1,3830
	A16	1,3839	1,3838	1,3840	1,3840
	A19	1,3825	1,3826	1,3829	1,3829
Massa específica a 20°C	A01	1084,06	1084,04	1084,15	1084,08
	A05	1089,8	1089,8	1089,8	1089,8
	A13	1089,7	1089,7	1089,6	1089,7
	A14	1089,9	1089,9	1089,9	1089,9
	A16	1089,7	1089,8	1089,7	1089,9
	A19	1089,0	1089,1	1089,6	1089,5
Alcalinidade (NH ₃)	A01	0,06	0,06	0,06	0,06
	A05	0,12	0,12	0,12	0,12
	A13	NM	NM	NM	NM
	A14	0,12	0,12	0,12	0,12
	A16	0,13	0,13	0,12	0,12
	A19	0,11	0,11	0,11	0,10
Aldeído	A01	NM	NM	NM	NM
	A05	0,35	0,35	0,37	0,36
	A13	NM	NM	NM	NM
	A14	0,37	0,37	0,39	0,39
	A16	0,01	0,02	0,01	0,01
	A19	NM	NM	NM	NM
Teor de uréia (nitrogênio total - CHN)	A13	33,01	33,01	33,03	33,03

NM: Não mediu

Obs: Os resultados foram expressos de acordo com o número de casas decimais enviadas por cada participante.

5.2.1. Índice z

Com a finalidade de avaliar o desempenho dos laboratórios, foram calculados os valores de índice z, os quais podem ser verificados tanto nas Tabelas de 23 a 27 como, graficamente, nas Figuras de 1 a 5.

Tabela 23. Resultados do índice z referente à medição de teor de uréia (índice de refração).

Código do Laboratório	Índice z
A05	0,5
A13	1,9**
A13	-0,2
A14	0,5
A16	2,6*
A19	0,8

* resultado questionável

** Resultado para teor de uréia por nitrogênio total (ver item 5.1.6.1. deste relatório)

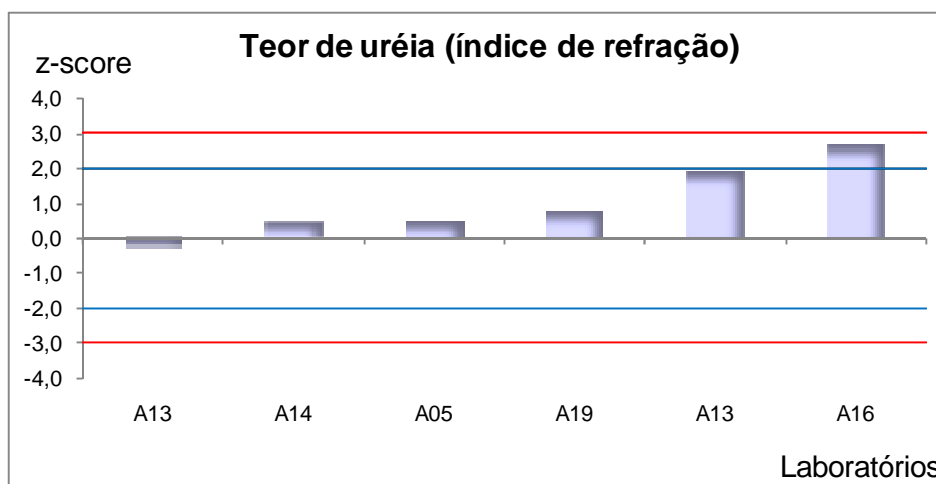


Figura 1. Gráfico de desempenho referente à medição de teor de uréia (índice de refração).

Por meio da análise do gráfico do índice z, pode-se observar que:

- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 1 (um) laboratório apresentou resultado questionável, ou seja, $2 < |z| < 3$; e
- nenhum laboratório apresentou resultado insatisfatório, ou seja, $|z| \geq 3$.

Tabela 24. Resultados do índice z referente à medição de índice de refração à 20°C.

Código do Laboratório	Índice z
A01	-19,8*
A05	0,0
A13	-1,0
A14	-0,2
A16	4,6*
A19	-1,4

* resultado insatisfatório

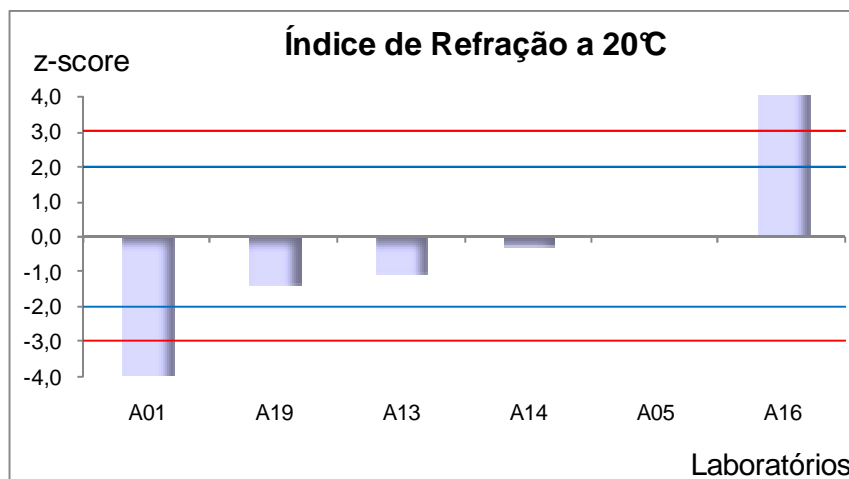


Figura 2. Gráfico de desempenho referente à medição de teor de uréia (índice de refração).

Por meio da análise do gráfico do índice z, pode-se observar que:

- 4 (quatro) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- nenhum laboratório apresentou resultado questionável, ou seja, $2 < |z| < 3$; e
- 2 (dois) laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

Tabela 25. Resultados do índice z referente à medição de massa específica a 20°C.

Código do Laboratório	Índice z
A01	-10,3*
A05	0,3
A13	0,1
A14	0,5
A16	0,3
A19	-0,6

* resultado insatisfatório

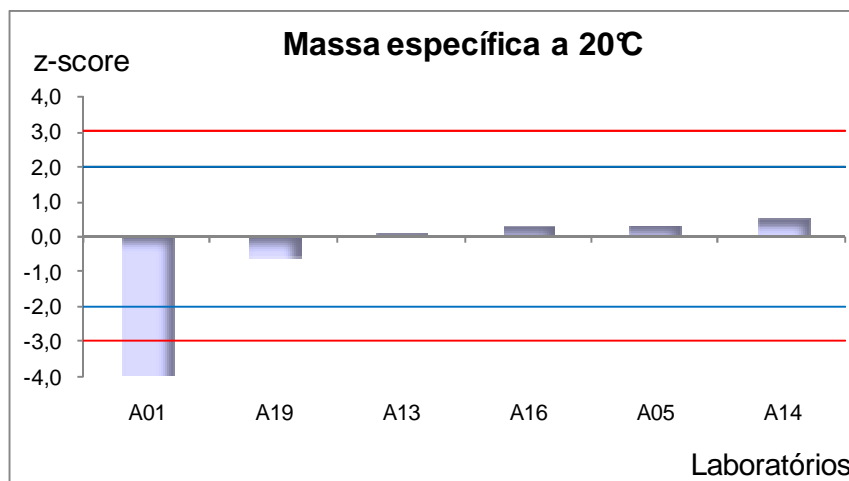


Figura 3. Gráfico de desempenho referente à massa específica a 20°C.

Por meio da análise do gráfico do índice z, pode-se observar que:

- 5 (cinco) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- nenhum laboratório apresentou resultado questionável, ou seja, $2 < |z| < 3$; e
- 1 (um) laboratório apresentou resultado insatisfatório, ou seja, $|z| \geq 3$.

Tabela 26. Resultados do índice z referente à medição de alcalinidade (NH3).

Código do Laboratório	Índice z
A01	-4,9*
A05	0,5
A14	0,5
A16	1,0
A19	-0,6

* resultado insatisfatório

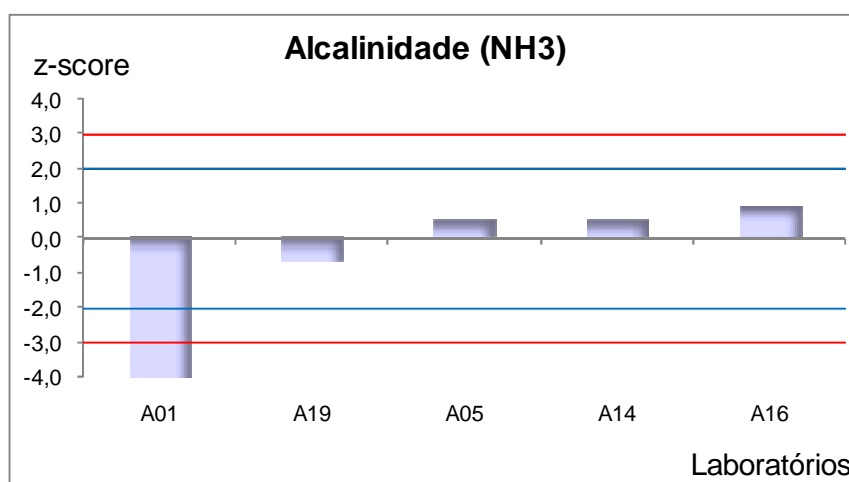


Figura 4. Gráfico de desempenho referente à alcalinidade.

Por meio da análise do gráfico do índice z, pode-se observar que:

- 4 (quatro) laboratórios apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- nenhum laboratório apresentou resultado questionável, ou seja, $2 < |z| < 3$; e
- 1 (um) laboratório apresentou resultado insatisfatório, ou seja, $|z| \geq 3$.

Tabela 27. Resultados do índice z referente à medição de aldeído.

Código do Laboratório	Índice z
A05	-0,3
A14	0,0
A16	-4,1*

* resultado insatisfatório

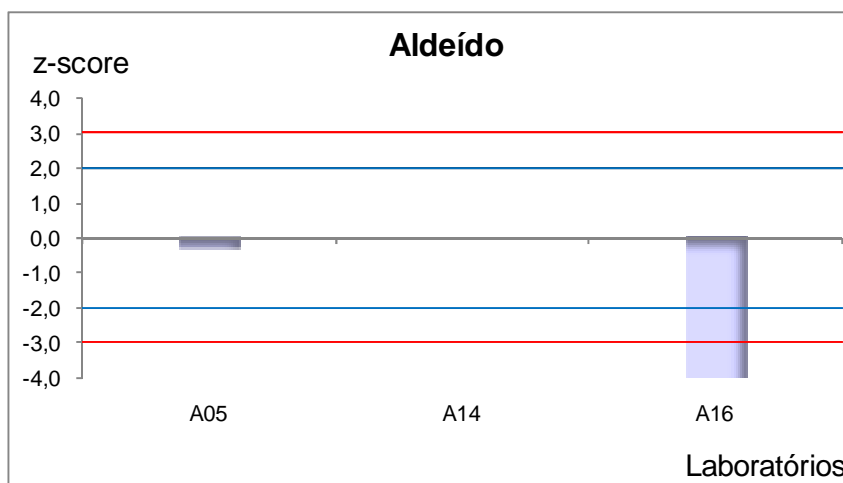


Figura 5. Gráfico de desempenho referente à aldeído.

Por meio da análise do gráfico do índice z, pode-se observar que:

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

Tabela 28. Resumo dos resultados do índice z

Parâmetro	Laboratório	Índice z
Teor de uréia (índice de refração)	A05	0,5
	A13	-0,2
	A13	1,9**
	A14	0,5
	A16	2,6*
	A19	0,8
Índice de Refração a 20°C	A01	-19,8**
	A05	0,0
	A13	-1,0
	A14	-0,2
	A16	4,6**
	A19	-1,4
Massa específica a 20°C	A01	-10,3**
	A05	0,3
	A13	0,1
	A14	0,5
	A16	0,3
	A19	-0,6
Alcalinidade (NH ₃)	A01	-4,9**
	A05	0,5
	A14	0,5
	A16	1,0
	A19	-0,6
Aldeído	A05	-0,3
	A14	0,0
	A16	-4,1**

* resultado questionável

** resultado insatisfatório

** Resultado para teor de uréia por nitrogênio total

6. Conclusão

O Agente Redutor Líquido de NO_x Automotivo (ARLA 32) é um fluido automotivo presente nos veículos classificados como comerciais leves, pesados, semi-pesados e ônibus, fabricados desde de 01 de janeiro de 2012. As especificações deste produto estão descritas na Instrução Normativa IBAMA nº 23 de 11 de julho de 2009. As metodologias usadas para avaliação dos parâmetros de especificação do ARLA 32 estão descritas na norma ABNT NBR ISO 22241-2:2011 (Motores diesel – Agente líquido de NO_x automotivo – ARLA 32 – Parte 2: Métodos de ensaio). Os requisitos de avaliação da conformidade para o ARLA 32 foram definidos na Portaria n.º 139, de 21 de março de 2011. Para dar suporte ao Programa de Avaliação da Conformidade (PAC) do ARLA 32 e avaliar o desempenho dos laboratórios nos ensaios da especificação do produto, a Divisão de Metrologia Química (Dquim) e a Divisão de Comparações Interlaboratoriais e Ensaio de Proficiência (Dicep) organizaram a 1ª rodada deste EP.

Neste EP houve a participação de 7 (sete) laboratórios e os resultados do desempenho destes laboratórios foram avaliados para cinco (5) parâmetros da especificação do ARLA-32 contidos na Instrução Normativa IBAMA nº 23: Teor de uréia, índice de refração a 20 °C, massa específica a 20 °C, alcalinidade (como NH₃) e aldeído. Alguns parâmetros não puderam ser avaliados devido a problemas para estabelecer o valor de referência ou de avaliar a estabilidade das amostras: biureto, fosfato, insolúveis e metais (alumínio, cálcio, ferro, zinco, cromo, níquel, magnésio, sódio e potássio).

De acordo com o cálculo do índice z-score, 83% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para teor de uréia, 67% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para índice de refração a 20 °C, 83% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para massa específica a 20 °C, 80% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para alcalinidade e 67% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para aldeído.

Cabe aos laboratórios participantes deste EP avaliar seu resultado e realizar uma análise crítica de seu desempenho. A participação dos laboratórios em exercícios de EP é uma forma de aperfeiçoamento e proporciona uma ferramenta para monitorar seus procedimentos de análises rotineiros, visando demonstrar controle sobre suas medições, o que contribui para garantir a melhoria da qualidade de seus resultados e a confiabilidade metrológica de suas medições.

Vale lembrar que nem todos os laboratórios se inscreveram em todos os parâmetros. Podemos concluir que o desempenho dos laboratórios foi avaliado parcialmente, visto que apenas cinco parâmetros foram avaliados nesta 1ª rodada. Há a previsão da realização de uma 2ª rodada deste EP, de modo a conseguir contemplar todos os parâmetros da especificação do ARLA 32, avaliando o desempenho dos laboratórios em sua totalidade.

7. Laboratórios Participantes

Sete laboratórios se inscreveram neste EP, porém um deles havia se inscrito somente para analisar os ensaios referentes a metais (Lote B), parâmetro no qual não pode ser avaliado neste EP. A lista dos laboratórios participantes está apresentada na Tabela 29. A numeração que consta na Tabela 29 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 29. Laboratórios participantes neste EP.

Instituição	
1.	CENPES – Petrobrás S.A. Laboratório de Química
2.	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo Laboratório de Análises Químicas
3.	Ipiranga Produtos de Petróleo S.A.
4.	Petróleo Brasileiro S.A. Laboratório FAFEN-BA
5.	SENAI – LANAE Laboratório de Análises de Água e Efluentes
6.	Tirreno Ind. e Com. De Produtos Químicos Ltda
7.	Ultrafértil S.A

Total de participantes: 7 laboratórios

8. Referências Bibliográficas

- [1] ABNT NBR ISO 22241-2:2011 – Motores diesel – Agente líquido de NO_x automotivo – ARLA 32 – Parte 2: Métodos de ensaio.
- [2] Instrução Normativa IBAMA nº23, de 11 de julho de 2009.
- [3] ISO *Guide 34 - General requirements for the competence of reference material producers*, 3rd edition, 2009.
- [4] Schervish MJ (1996). "P Values: What They Are and What They Are Not". *The American Statistician* 50 (3): 203–206
- [5] ISO *Guide 35 – Reference materials – General and statistical principles for certification*, 3rd edition, 2006.
- [6] ISO *Guide 30 - Terms and definitions used in connection with reference materials*, 1992.
- [7] Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [8] ISO/IEC 17043, "Conformity assessment — General requirements for proficiency testing", 2010.
- [9] ISO 5725 (E), "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results", 1994.
- [10] Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2008). 1ª Edição Brasileira. Rio de Janeiro, 2009.



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