

Relatório Final do Ensaio de Proficiência para
Ensaio da Especificação do ARLA 32
(Agente Redutor Líquido de NO_x Automotivo)
2ª Rodada



Inmetro
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

PEP-Inmetro

Programa de Ensaio de Proficiência do Inmetro

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA ENSAIOS DA ESPECIFICAÇÃO DO ARLA 32 (AGENTE REDUTOR LÍQUIDO DE NO_x AUTOMOTIVO) 2ª RODADA

Período de inscrição: 01/04/14 a 25/04/14

RELATÓRIO FINAL N°006/14

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-inmetro@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) - Coordenador PEP-Inmetro
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)
Viviane Silva de Oliveira Correa (Inmetro/Dimci/Dicep)

COMITÊ TÉCNICO

Carla de Matos Ribeiro (Inmetro/Dquim/Label)
Dalni Malta do Espírito Santo Filho (Inmetro/Dimec/Laflu)
Elaine Batista de Santana (Inmetro/Dquim/Labor)
Eliane Cristina Pires do Rego (Inmetro/Dquim/Labor)
Emily Silva Dutra (Inmetro/Dquim/Labin)
Evelyn Meireles da Silva (Inmetro/Dimec/Laflu)
Fabiano Barbieri Gonzaga (Inmetro/Dquim/Label)
Gabriel Fonseca Sarmanho (Inmetro/Dimci/Dquim)
Janaína Marques Rodrigues (Inmetro/Dimci/Dquim)
Jane Luiza N. Fernandes (Inmetro/Dquim/Labor)
Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)
Marcelo Dominguez de Almeida (Inmetro/Dquim/Labin)
Luiz Henrique da Conceição Leal (Inmetro/Dplan/Dgcor)
Rodrigo Caciano de Sena (Inmetro/Dquim/Labin)
Rodrigo Vivarelli Poggi Leal (Inmetro/Dquim/Labor)
Werickson Fortunato de Carvalho Rocha (Inmetro/Dimci/Dquim)

07/Outubro/2014

SUMÁRIO

1. Introdução.....	2
2. Item de Ensaio e Parâmetros Analisados.....	3
3. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio	3
3.1. Estudo de Homogeneidade.....	4
3.2. Estudo de Estabilidade	4
3.2.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração.....	5
3.2.2. Estudo de Estabilidade de Longa Duração	5
3.3. Caracterização do Item de Ensaio	6
4. Resultados dos Estudos de Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização	6
4.1. Teor de Uréia (Índice de refração)	6
4.2. Índice de Refração	7
4.3. Massa Específica	7
4.4. Alcalinidade (NH ₃)	8
4.5. Biureto	8
4.6. Aldeído.....	9
4.7. Fosfato.....	9
4.8. Insolúveis.....	9
4.9. Metais	10
4.9.1. Cromo	10
4.9.2. Sódio.....	10
4.9.3. Zinco.....	11
5. Valores Designados	11
6. Resultados dos Laboratórios.....	12
7. Avaliação de Desempenho	14
7.1. Teor de Uréia	15
7.2. Índice de refração	16
7.3. Massa específica	16
7.4. Alcalinidade	17
7.5. Biureto	18
7.6. Aldeído.....	18
7.7. Fosfato.....	19
7.8. Insolúveis.....	20
7.9. Metais	20
7.9.1. Cromo	20
7.9.2. Sódio.....	21
7.9.3. Zinco.....	22
8. Confidencialidade	23
9. Conclusão.....	24
10. Participantes	25
11. Referências Bibliográficas.....	26
12. Histórico da Revisão	26
13. Anexo A – Resultados reportados pelos participantes para os metais que não foram avaliados nesta rodada.....	27

1. Introdução

O ensaio de proficiência (EP) é uma ferramenta para a determinação do desempenho de laboratórios na execução de ensaios ou calibrações. 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.

Um EP compreende a organização, o desempenho e a avaliação de ensaios nos mesmos itens ou em itens de ensaio similares, por dois ou mais laboratórios, de acordo com condições predeterminadas.

O item de ensaio, ARLA 32, é uma solução aquosa de ureia 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, semipesados e ônibus, fabricados desde 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 nº 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;
- 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) de 500 mL, à temperatura de $22,0 \pm 1,0$ °C. Os frascos foram divididos em três lotes e armazenados a temperatura de referência de 4 °C.

Para o preparo do lote dedicado a determinação de metais foi necessária realizar a fortificação do material (na análise prévia do ARLA 32 não foi detectada a presença de Al, Ca, Cr, Na, Ni, K, Mg e Zn). Para essa rodada foram selecionados para fortificação os analitos Na, Zn e Cr. A escolha dos analitos foi baseada nas características de cada elemento (nível de dificuldade para medição e controle de possíveis contaminações). Para o preparo do item foi utilizado o método gravimétrico.

O número de frascos enviados para cada participante do EP variou de 1 (um) até 3 (três), pois dependia dos parâmetros que seriam analisados, sendo discriminados no momento da inscrição. Foram disponibilizados frascos de PEAD de 500 mL contendo ARLA 32 conforme especificado:

- 1 frasco de 500 mL do lote A (parâmetros diversos, ver Tabela 1);
- 1 frasco de 500 mL do lote B (insolúveis);
- 1 frasco de 500 mL do lote C (metais).

A Tabela 1 apresenta os parâmetros analisados, bem como as metodologias utilizadas pela Divisão de Metrologia Química nesta rodada.

Tabela 1 – Parâmetros analisados e metodologias adotadas

Parâmetros	Metodologia analítica
Teor de ureia (Índice de refração)	Através de Índice de refração
Índice de Refração a 20 °C	Índice de refração (IR)
Massa Específica a 20 °C	Densímetro Digital
Alcalinidade (NH ₃)	Titulação automática
Biureto	Espectrofotometria UV-visível
Aldeído	Espectrofotometria UV-visível
Insolúveis	Gravimetria
Fosfato (PO ₄ ⁻³)	Espectrofotometria UV-visível
Metais*	ICP-OES

* Foram fortificados os seguintes metais: Cr, Na e Zn.

3. Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização do Item de Ensaio

Os estudos de homogeneidade, estabilidade de curta foram realizados antes do envio dos itens de ensaio aos laboratórios, enquanto os estudos de estabilidade de longa duração e caracterização foram realizados durante o período das medições deste EP pelos laboratórios participantes. Todos os estudos foram realizados 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. As amostras foram analisadas, sob condições de repetibilidade, e em duplicata de 7 frascos (total de 14 resultados para cada parâmetro).

Seguindo o critério de aleatoriedade estabelecido na ISO Guia 35, foi realizada a avaliação de valores dispersos que interferem negativamente nos resultados.

A avaliação da homogeneidade foi realizada 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. Para o cálculo, foram utilizadas as Equações 1 e 2 que fornecem o desvio-padrão entre garrafas (S_{entre}):

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

$$S_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{gl_{dentro}}} \quad (2)$$

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 incerteza da homogeneidade (u_{homog}) considerada foi o maior valor de S_{entre} (Equação 3), calculado previamente pelas Equações 1 e 2. Além disso, a contribuição percentual ($\%_{homog}$) da incerteza da homogeneidade também foi calculada (Equação 3).

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

Onde:

u_{homog} = incerteza da homogeneidade;

$\%_{homog}$ = contribuição percentual da incerteza da homogeneidade.

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. O valor de p , probabilidade obtida da regressão, foi utilizado como critério de decisão para avaliar a estabilidade dos parâmetros [4]. Para valores de p maiores que 0,05 o parâmetro foi considerado 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 14 frascos selecionados aleatoriamente. Os frascos 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. Foram estudados 2 (dois) frascos em cada tempo nas temperaturas de estudo (2 na temperatura de referência, a 4 °C, e mais 12 (doze) na temperatura de estudo, a 40 °C). Foram realizadas 2 (duas) medições por frasco/parâmetro, com exceção da massa específica (4 (quatro) medições por frasco).

A incerteza de cada parâmetro foi calculada através da Equação 4, multiplicando-se o desvio-padrão da inclinação referente ao estudo de curta duração 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 %_{homog} e u_{homog} por %_{estCurta} e $u_{estCurta}$, respectivamente.

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

Onde:

$s(b1)$ = desvio-padrão da inclinação referente ao estudo de curta duração;

t = tempo de estudo (dias).

3.2.2. Estudo de Estabilidade de Longa Duração

Para o estudo de estabilidade de longa duração foi utilizado o método clássico [5]. Foram selecionados aleatoriamente e analisados 2 (dois) frascos por semana, com 3 (três) pontos de análise durante o estudo com medições em duplicata para cada frasco analisado (com exceção do parâmetro massa específica, que foram realizadas 4 (quatro) medições por frasco), na temperatura de referência (4 °C). 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 ($u_{estLonga}$) foi calculada através da Equação 5, multiplicando-se o desvio-padrão da inclinação referente ao estudo de longa duração pelo tempo de estudo do material.

$$u_{estLonga} = s(b1) \cdot t \quad (5)$$

Onde:

$s(b1)$ = desvio-padrão da inclinação referente ao estudo de longa duração;

t = tempo de estudo.

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

3.3. Caracterização do Item de Ensaio

O valor designado de cada parâmetro foi obtido pela média dos resultados obtidos do estudo de homogeneidade para os lotes A e B, de acordo com avaliação dos laboratórios do Inmetro, responsáveis por cada parâmetro deste EP, com exceção dos parâmetros massa específica e metais, que foram obtidos a partir de frascos independentes, como descrito abaixo:

Massa específica - Foram usados os resultados de homogeneidade, que foram realizadas com um densímetro DMA-5000M, rastreado pelo sistema de pesagem hidrostática. Entre as medições, a limpeza da célula do densímetro digital foi feita usando-se etanol (P.A.). As mesmas foram corrigidas usando-se a planilha de medição do Laboratório de Fluidos do Inmetro, que leva em consideração a incerteza do densímetro digital e a incerteza do fluido medido (Arla 32).

Metais – O valor de propriedade designado foi baseado na combinação dos resultados obtidos no preparo gravimétrico e na determinação por ICP-OES. Para a determinação por ICP-OES o método de preparo das amostras foi a digestão em um sistema de reação de micro-ondas.

O valor de incerteza designado como referência para cada parâmetro do lote A e o parâmetro do lote B foi a incerteza-padrão combinada. Para os parâmetros do lote C foi designada a incerteza expandida, para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95% [7]. Cabe ressaltar, que a incerteza-padrão 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. Resultados dos Estudos de Homogeneidade, Estabilidade e Caracterização

4.1. Teor de Ureia (Índice de refração)

Partindo do princípio que os resultados do teor de ureia, independente da técnica selecionada, devem ser os mesmos, fica a critério do laboratório adotar qual técnica será utilizada na obtenção do teor de ureia. O Inmetro obteve os resultados do teor de ureia somente a partir do índice de refração, decidindo-se não realizar a análise de nitrogênio total. A avaliação dos resultados de teor de ureia de laboratórios que optaram pela técnica do nitrogênio total, foi realizada a partir dos resultados de referência deste parâmetro obtidos a partir do índice de refração pelo laboratório coordenador.

Cabe ressaltar que este parâmetro, segundo item C.6.1 da Norma ISO 22241-2, deve ser obtido realizando uma correção do valor de biureto.

A Tabela 2 apresenta o valor de teor de ureia a partir do índice de refração (resultante da média dos valores obtidos no estudo de homogeneidade) e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza-padrão combinada (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 também são apresentadas.

Tabela 2 - Estudos de certificação - Valor de referência para Teor de ureia (IR) e respectivas incertezas-padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Teor de ureia - IR (%m/m)	Incerteza-padrão (%m/m)
Caracterização	32,49	0,20
Homogeneidade		0,01
Estabilidade curta		0,01
Estabilidade longa		0,07
	Teor de ureia - IR (%m/m)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (%m/m)
Valor de Referência	32,49	0,21
Incerteza expandida (%m/m)	0,42	$k = 2; 95\%$

4.2. Índice de Refração

A Tabela 3 apresenta o valor do índice de refração (resultante da média dos valores obtidos no estudo de homogeneidade) e suas respectivas incertezas padrão. A incerteza-padrão combinada (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 também são apresentadas.

Tabela 3 - Estudos de certificação - Valor de referência para Índice de Refração e respectivas incertezas padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Índice de Refração (-)	Incerteza-padrão (-)
Caracterização	1,3829	0,00002
Homogeneidade		0,00002
Estabilidade curta		0,00001
Estabilidade longa		0,00001
	Índice de Refração (-)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (-)
Valor de Referência (20 °C)	1,3829	0,0001*
Incerteza expandida (-)	0,0002*	$k = 2; 95\%$

*Como o valor designado deve ser apresentado com 4 casas decimais, a incerteza-padrão combinada foi aumentada para atingir uma variação na última casa decimal desse valor.

4.3. Massa Específica

A Tabela 4 apresenta o valor da massa específica (resultante do estudo de caracterização) e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza-padrão combinada (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 também são apresentadas.

Tabela 4 - Estudos de certificação - Valor de referência para Massa específica e respectivas incertezas-padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Massa específica (g/cm ³)	Incerteza-padrão (g/cm ³)
Caracterização	1,0905	0,00007
Homogeneidade		0,00009
Estabilidade curta		0,00006
Estabilidade longa		0,00002
	Massa específica (g/cm ³)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (g/cm ³)
Valor de Referência (20 °C)	1,0905	0,00013
Incerteza expandida (g/cm³)	0,0003	k = 2; 95%

4.4. Alcalinidade (NH₃)

A Tabela 5 apresenta o valor da alcalinidade (resultante do estudo de caracterização) e suas respectivas incertezas padrão. A incerteza-padrão combinada (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 também são apresentadas.

Tabela 5 - Estudos de certificação - Valor de referência para Alcalinidade e respectivas incertezas-padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Alcalinidade % (m/m)	Incerteza-padrão % (m/m)
Caracterização	0,1600	0,0010
Homogeneidade		0,0017
Estabilidade curta		0,0097
Estabilidade longa		0,0015
	Alcalinidade % (m/m)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} % (m/m)
Valor de Referência	0,16	0,01
Incerteza expandida % (m/m)	0,02	k = 2; 95%

4.5. Biureto

A Tabela 6 apresenta o valor de biureto (resultante da média dos valores obtidos no estudo de homogeneidade) e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza-padrão combinada (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 também são apresentadas.

Tabela 6 - Estudos de certificação - Valor de referência para biureto e respectivas incertezas-padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Biureto % (m/m)	Incerteza-padrão % (m/m)
Caracterização	0,17	0,007
Homogeneidade		0,002
Estabilidade curta		0,005
Estabilidade longa		0,007
	Biureto % (m/m)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} % (m/m)
Valor de Referência	0,17	0,01
Incerteza expandida % (m/m)	0,02	k = 2; 95%

4.6. Aldeído

A Tabela 7 apresenta o valor de aldeído (resultante da média dos valores obtidos no estudo de homogeneidade) e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza-padrão combinada (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 também são apresentadas.

Tabela 7 - Estudos de certificação - Valor de referência para Aldeído e respectivas-incertezas padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Aldeído (mg/kg)	Incerteza-padrão (mg/kg)
Caracterização	1,62	0,21
Homogeneidade		0,08
Estabilidade curta		0,22
Estabilidade longa		0,12
	Aldeído (mg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (mg/kg)
Valor de Referência	1,62	0,34
Incerteza expandida (mg/kg)	0,68	$k = 2$; 95%

4.7. Fosfato

A Tabela 8 apresenta o valor de referência designado de fosfato (resultante da média dos valores obtidos no estudo de homogeneidade) e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza-padrão combinada (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 também são apresentadas.

Tabela 8 - Estudos de certificação - Valor de referência para Fosfato e respectivas-incertezas padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Fosfato (mg/kg)	Incerteza-padrão (mg/kg)
Caracterização	0,34	0,05
Homogeneidade		0,02
Estabilidade curta		0,02
Estabilidade longa		0,05
	Fosfato (mg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (mg/kg)
Valor de Referência	0,34	0,076
Incerteza expandida (mg/kg)	0,15	$k = 2$; 95%

4.8. Insolúveis

A Tabela 9 apresenta o valor de referência designado de insolúveis (resultante da média dos valores obtidos no estudo de homogeneidade) e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza-padrão combinada (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 também são apresentadas.

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

Estudo	Insolúveis (mg/kg)	Incerteza-padrão (mg/kg)
Caracterização	37,44	0,70
Homogeneidade		6,04
Estabilidade curta		2,82
Estabilidade longa		7,10
	Insolúveis (mg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (mg/kg)
Valor de Referência	37	9,76
Incerteza expandida (mg/kg)	20	$k = 2; 95\%$

4.9. Metais

No preparo do lote dedicado a determinação de metais foi realizada a fortificação do material após a análise prévia da amostra de ARLA 32, onde não foi detectada a presença de Al, Ca, Cr, Na, Ni, K, Mg e Zn. Para essa rodada foram selecionados para fortificação os analitos Na, Zn e Cr, baseados nas características de cada elemento, tais como nível de dificuldade para medição e controle de possíveis contaminações.

Embora não presentes no ARLA 32, alguns laboratórios detectaram metais como Al, Ca, Ni, Mg e outros que não foram analisados nessa rodada; O Anexo A, na seção 13, apresenta os resultados destes laboratórios para estes metais.

4.9.1. Cromo

A Tabela 10 apresenta o valor de referência designado para o cromo e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza combinada padrão (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%) também são apresentadas.

Tabela 10 - Estudos de certificação - Valor de referência para Cromo e respectivas incertezas-padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Cromo (mg/kg)	Incerteza-padrão (mg/kg)
Caracterização	2,43	0,025
Homogeneidade		0,013
Estabilidade curta		0,030
Estabilidade longa		0,071
	Cromo (mg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (mg/kg)
Valor de Referência	2,43	0,082
Incerteza expandida (mg/kg)	0,16	$k = 2; 95\%$

4.9.2. Sódio

A Tabela 11 apresenta o valor de referência designado de sódio e suas respectivas incertezas-padrão. A incerteza combinada padrão (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e

estabilidade) e a incerteza expandida (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%) também são apresentadas.

Tabela 11 - Estudos de certificação - Valor de referência para Sódio e respectivas incertezas combinadas e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Sódio (mg/kg)	Incerteza-padrão (mg/kg)
Caracterização	63,4	0,71
Homogeneidade		0,60
Estabilidade curta		0,99
Estabilidade longa		2,03
	Sódio (mg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (mg/kg)
Valor de Referência	63,4	2,44
Incerteza expandida (mg/kg)	4,9	$k = 2; 95\%$

4.9.3. Zinco

A Tabela 12 apresenta o valor de referência designado de zinco e suas respectivas incertezas padrão. A incerteza combinada padrão (resultante dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade) e a incerteza expandida (para $k=2$, com um nível de confiança de aproximadamente 95%) também são apresentadas.

Tabela 12 - Estudos de certificação - Valor de referência para Zinco e respectivas incertezas-padrão e incerteza expandida para o item de ensaio deste EP.

Estudo	Zinco (mg/kg)	Incerteza-padrão (mg/kg)
Caracterização	2,44	0,032
Homogeneidade		0,045
Estabilidade curta		0,020
Estabilidade longa		0,075
	Zinco (mg/kg)	Incerteza-padrão combinada u_{comb} (mg/kg)
Valor de Referência	2,44	0,095
Incerteza expandida (mg/kg)	0,19	$k = 2; 95\%$

5. Valores Designados

A Norma ABNT NBR ISO 22241-2:2011 apresenta um total de 10 (dez) parâmetros analíticos. A Tabela 13 apresenta os parâmetros que foram analisados nesta rodada, cujos valores designados foram estimados tanto pela Divisão de Metrologia Química quanto pela Divisão de Metrologia Mecânica do Inmetro. As metodologias utilizadas para obtenção dos valores designados estão descritas na Tabela 1.

O valor designado de cada parâmetro foi obtido de acordo com avaliação dos laboratórios do Inmetro, responsáveis por cada parâmetro deste EP, conforme abordagem da ABNT ISO GUIA 35. A estimativa de incerteza foi obtida da combinação das incertezas dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade tanto de curta quanto de longa duração.

O parâmetro insolúvel foi medido no Inmetro com 4 algarismos significativos, porém como a incerteza-padrão combinada do resultado, devido a instabilidade da solução, foi muito alta, 9,76 mg/kg, o resultado é apresentado com dois algarismos significativos conforme recomenda o Guia para a expressão da incerteza de medição e o resultado do parâmetro insolúveis 37,44 mg/kg foi arredondado na tabela 13 para $(37,4 \pm 9,8)$ mg/kg.

Tabela 13 – Valores Designados do EP.

Parâmetros	Valores Designados e Incertezas
Teor de ureia (Índice de refração)	$(32,49 \pm 0,21)$ % (m/m)*
Índice de Refração a 20 °C	$1,3829 \pm 0,0001$ *
Massa Específica a 20 °C	$(1,0905 \pm 0,0001)$ g/cm ³ *
Alcalinidade (NH ₃)	$(0,16 \pm 0,01)$ % (m/m)*
Biureto	$(0,17 \pm 0,01)$ % (m/m)*
Aldeído	$(1,62 \pm 0,34)$ mg/kg*
Insolúveis	$(37,4 \pm 9,8)$ mg/kg*
Fosfato (PO ₄ ⁻³)	$(0,34 \pm 0,08)$ mg/kg*
Cromo (Cr)	$(2,43 \pm 0,16)$ mg/kg**
Sódio (Na)	$(63,4 \pm 4,9)$ mg/kg**
Zinco (Zn)	$(2,44 \pm 0,19)$ mg/kg**

* Incerteza-padrão combinada, conforme explicado no tópico 7 deste relatório.

** Incerteza expandida, conforme explicado no tópico 7 deste relatório.

6. Resultados dos Laboratórios

Os resultados das medições enviados pelos 09 (nove) participantes desse EP estão apresentados na Tabela 14. **Cabe ressaltar que, tanto no texto como nas tabelas e gráficos, cada participante foi identificado apenas pela numeração final do seu código.**

Tabela 14 - Resultados das medições dos laboratórios participantes por parâmetro.

Parâmetro	Código do laboratório	RESULTADOS		
		Medição 1	Medição 2	Medição 3
Teor de ureia (nitrogênio total) % (m/m)	A95	32,2	32,22	31,75
Teor de ureia (índice de refração) % (m/m)	A10	32,47	32,47	32,47
	A21	32,39	32,39	32,39
	A33	32,60	32,70	32,70
	A43	32,41	32,41	32,41
	A51	32,70	32,70	32,70
	A69	32,30	32,30	32,30
	A94	32,89	32,89	32,89
Índice de Refração a 20°C	A10	1,3829	1,3829	1,3829
	A21	1,3829	1,3829	1,3829
	A33	1,3816	1,3817	1,3815
	A43	1,3829	1,3829	1,3829
	A51	1,3829	1,3829	1,3829
	A69	1,3828	1,3828	1,3828
	A94	1,3825	1,3825	1,3825

Massa específica a 20°C (g/cm³)	A21	1,0914	1,0914	1,0919
	A33	1,0905	1,0906	1,0906
	A43	1,0900	1,0900	1,0900
	A51	1,0900	1,0900	1,0900
	A69	1,0901	1,0901	1,0901
	A94	1,0903	1,0903	1,0903
Alcalinidade (NH₃) % (m/m)	A10	0,16	0,16	0,16
	A21	0,16	0,16	0,16
	A33	0,16	0,16	0,16
	A43	0,17	0,17	0,17
	A69	0,11	0,12	0,11
	A94	0,14	0,14	0,14
	A95	0,01	0,01	0,01
Biureto % (m/m)	A10	0,19	0,19	0,19
	A21	0,20	0,19	0,19
	A33	0,16	0,16	0,18
	A43	0,20	0,21	0,21
	A51	0,25	0,25	0,26
	A69	0,18	0,17	0,18
	A94	0,01	0,01	0,01
Aldeído (mg/kg)	A10	1,82	1,92	1,85
	A21	1,79	2,08	1,90
	A33	1,19	1,09	1,16
	A43	2,73	2,81	2,79
	A69	2,83	2,78	2,81
Fosfato (PO₄⁻³) (mg/kg)	A10	0,20	0,26	0,22
	A21	0,18	0,18	0,19
	A33	0,10	0,10	0,10
	A43	0,25	0,22	0,28
	A69	0,30	0,29	0,30
	A95	0,43	0,42	0,41
Insolúveis (mg/kg)	B45	38,58	40,06	38,72
	B66	3,68	4,60	4,15
	B79	0,00	0,00	0,00
	B89	36,85	33,12	38,54
	B90	31,89	31,83	32,09
Metais - Cr (Cromo) (mg/kg)	C02	2,44	2,39	2,24
	C14	2,4	2,4	2,4
	C23	2,06	2,09	2,06
	C47	0,35	0,36	0,38
	C68	2,24	2,19	2,64
	C75	2,31	2,34	2,32
	C84	2,30	2,29	2,34
	C92	2,44	3,38	
Metais - Na (Sódio) (mg/kg)	C02	75,84	76,41	74,7
	C14	65,2	63,4	65,2
	C23	70,20	70,57	70,31
	C47	9,77	10,22	10,49
	C68	79,57	78,23	83,72
	C75	nd	nd	nd
	C84	89,07	90,15	92,89
	C92	6,40	5,90	

Metais - Zn (Zinco) (mg/kg)	C02	2,86	2,81	2,65
	C14	2,2	2,2	2,2
	C23	2,15	2,16	2,15
	C47	0,30	0,34	0,35
	C68	2,64	2,6	2,97
	C75	nd	nd	nd
	C84	2,30	2,30	2,33
	C92	3,80	3,30	

nd: não detectado

Cabe ressaltar que o participante C92 não realizou as 03 (três) medições conforme solicitado no protocolo e no formulário de resultados. Cada participante recebeu uma amostra contendo aproximadamente 500 mL de amostra. Esse volume era adequado para realizar as três medições.

Para os parâmetros de metais (sódio e zinco), o participante C75 reportou que não foi detectada a presença do analito na amostra. O limite máximo permitido de sódio no ARLA 32 é de 0,5 mg/kg e para zinco é de 0,2 mg/kg (Portaria Inmetro 389 de 06 de agosto de 2013), portanto o Comitê Técnico deste EP concluiu que o participante C75 teve seu resultado considerado como insatisfatório.

7. Avaliação de Desempenho

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 designado do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor designado. 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 do EP, que foi considerado o valor determinado pelo Inmetro (obtido da caracterização do item de ensaio);

y_i é a média aritmética das 3 (três) medições de um laboratório específico i;

s é o desvio-padrão para o ensaio de proficiência, que neste EP foi considerado conforme parágrafo abaixo.

Foi adotada a incerteza-padrão combinada, contemplando como fontes as incertezas de caracterização, homogeneidade, estabilidade de curta duração e estabilidade de longa duração, como desvio-padrão na avaliação do índice z para os parâmetros dos lotes A e B. O lote C, referente ao parâmetro concentração de metais, teve seus valores designados e respectivas incertezas obtidas

a partir de um método de preparo diferente com maior exatidão e precisão do que o apresentado na Norma ABNT NBR ISO 22241-2:2011 e, conseqüentemente, apresentou resultados com valores de incerteza menores que os obtidos pelo método da Norma. Assim foi adotada a incerteza expandida no cálculo do índice z, de forma a não prejudicar a avaliação dos laboratórios participantes.

A interpretação do índice z é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2,0$ → indica desempenho “satisfatório” e não gera sinal;

$2,0 < |z| < 3,0$ → indica desempenho “questionável” e gera um sinal de alerta;

$|z| \geq 3,0$ → indica desempenho “insatisfatório” e gera um sinal de ação.

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 15 a 25 como, graficamente, nas Figuras de 1 a 11.

7.1. Teor de Ureia

Tabela 15 - Resultados do índice z referente à medição de teor de ureia (índice de refração).

Código do Laboratório	Índice z
A10	-0,1
A21	-0,5
A33	0,8
A43	-0,4
A51	1,0
A69	-0,9
A94	1,9
A95	-2,1*

* resultado questionável

O resultado do laboratório A95 foi obtido a partir da técnica de nitrogênio total, e foi avaliado através do valor designado obtido por índice de refração. Este resultado também está representado na figura 1.

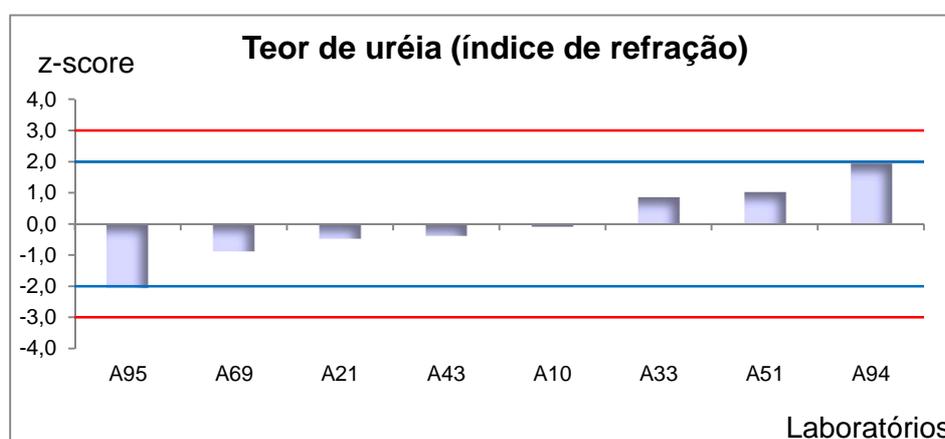


Figura 1. Gráfico de desempenho referente à medição de teor de ureia (índice de refração).

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

- 07 (sete) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 01 (um) participante apresentou resultado questionável, ou seja, $2 < |z| < 3$.

7.2. Índice de refração

Tabela 16 - Resultados do índice z referente à medição de índice de refração à 20 °C.

Código do Laboratório	Índice z
A10	0,0
A21	0,0
A33	-13,0
A43	0,0
A51	0,0
A69	-1,0
A94	-4,0

* resultado insatisfatório

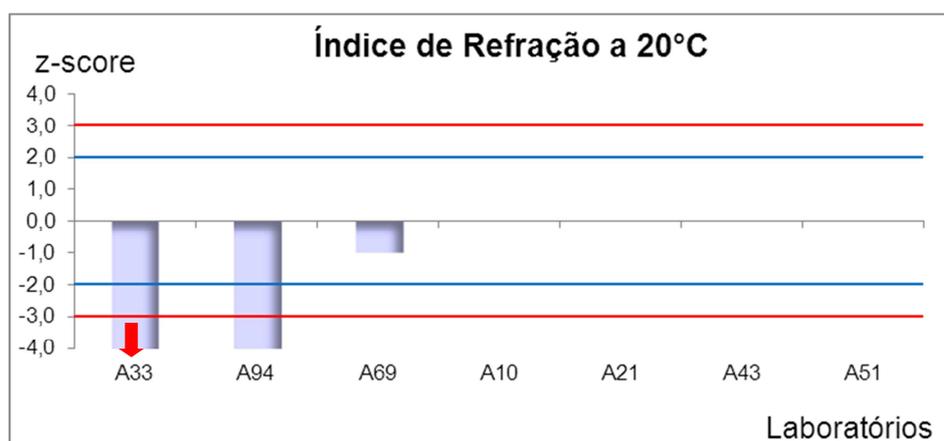


Figura 2. Gráfico de desempenho referente à medição de índice de refração a 20 °C.

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

- 5 (cinco) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 2 (dois) participantes apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

7.3. Massa específica

Tabela 17 - Resultados do índice z referente à de massa específica a 20 °C.

Código do Laboratório	Índice z
A21	10,7
A33	0,7
A43	-5,0
A51	-5,0
A69	-4,0
A94	-2,0

* resultado insatisfatório

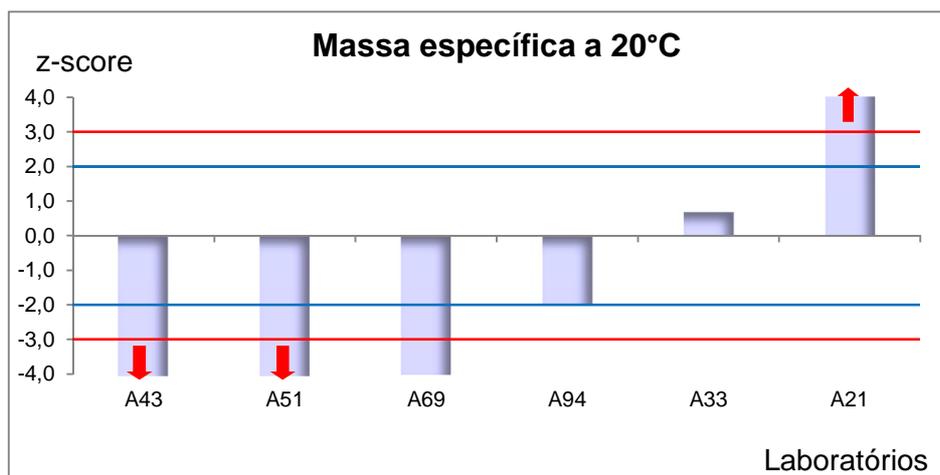


Figura 3. Gráfico de desempenho referente à massa específica a 20 °C.

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

- 2 (dois) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 4 (quatro) participantes apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

7.4. Alcalinidade

Tabela 18 - Resultados do índice z referente à medição de alcalinidade (NH₃).

Código do Laboratório	Índice z
A10	0,0
A21	0,0
A33	0,0
A43	1,0
A69	-4,7
A94	-2,0
A95	-15,0

* resultado insatisfatório

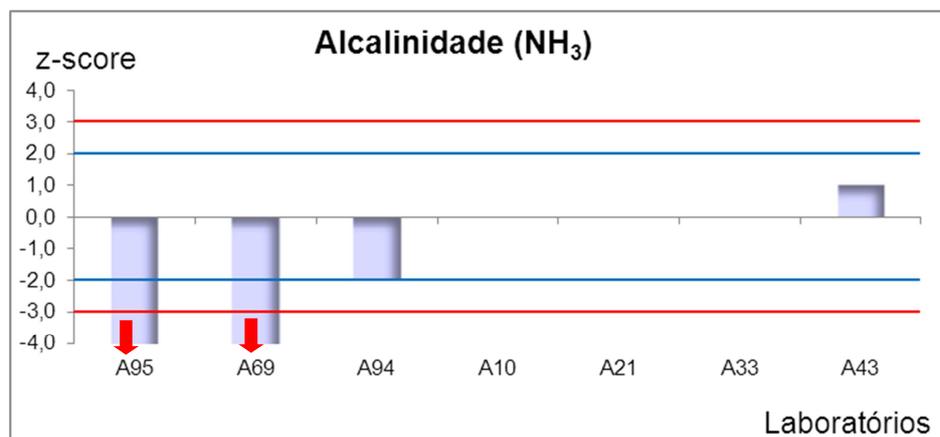


Figura 4. Gráfico de desempenho referente à medição de alcalinidade (NH₃).

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

- 5 (cinco) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 2 (dois) participantes apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

7.5. Biureto

Tabela 19 - Resultados do índice z referente à medição de biureto.

Código do Laboratório	Índice z
A10	2,0
A21	2,3
A33	-0,3
A43	3,7
A51	8,3
A69	0,7
A94	-16,0

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

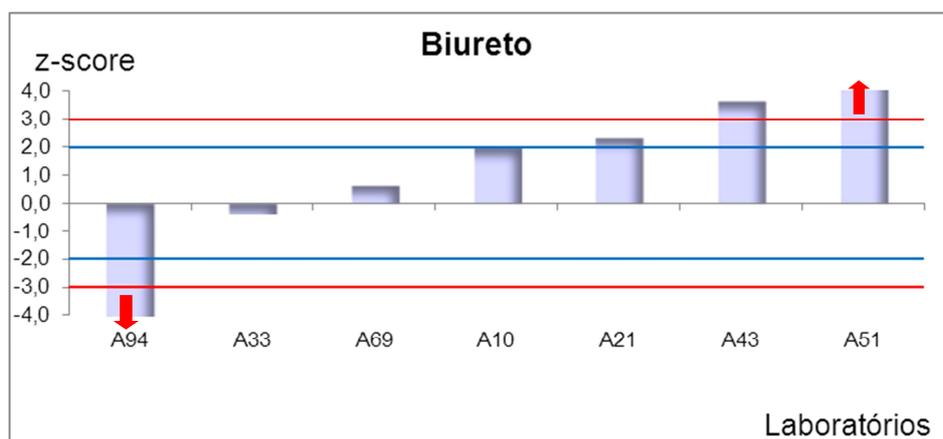


Figura 5. Gráfico de desempenho referente à medição de biureto.

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

- 3 (três) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 1 (um) participante apresentou resultado questionável, ou seja, $2 < |z| < 3$;
- 3 (três) participantes apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

7.6. Aldeído

Tabela 20 - Resultados do índice z referente à medição de aldeído.

Código do Laboratório	Índice z
A10	0,7
A21	0,9
A33	-1,4
A43	3,4
A69	3,5

* resultado insatisfatório

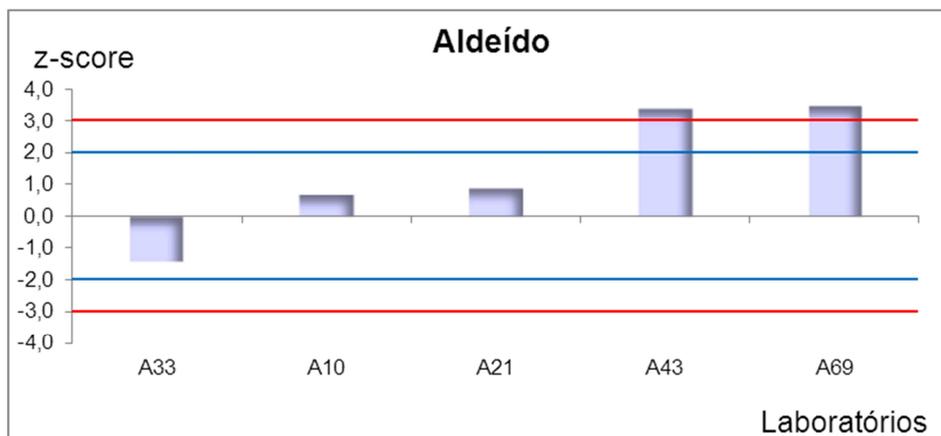


Figura 6. Gráfico de desempenho referente à medição de aldeído.

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

- 3 (três) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 2 (dois) participantes apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

7.7. Fosfato

Tabela 21 - Resultados do índice z referente à medição de fosfato (PO_4^{-3}).

Código do Laboratório	Índice z
A10	-1,4
A21	-2,0
A33	-3,0
A43	-1,1
A69	-0,5
A95	1,0

* resultado insatisfatório

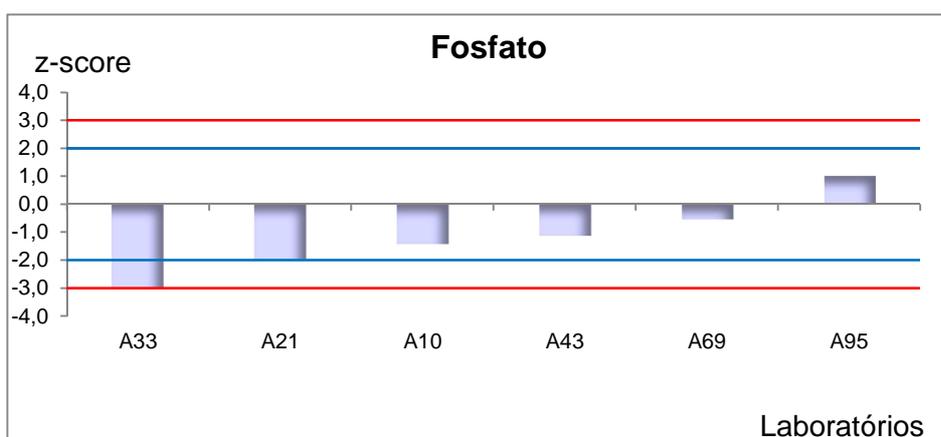


Figura 7. Gráfico de desempenho referente à medição de fosfato (PO_4^{-3}).

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

- 5 (cinco) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 1 (um) participante apresentou resultado insatisfatório, ou seja, $|z| \geq 3$.

7.8. Insolúveis

Tabela 22 - Resultados do índice z referente à medição de insolúveis.

Código do Laboratório	Índice z
B45	0,2
B66	-3,4
B79	-3,8
B89	-0,1
B90	-0,6

* resultado insatisfatório

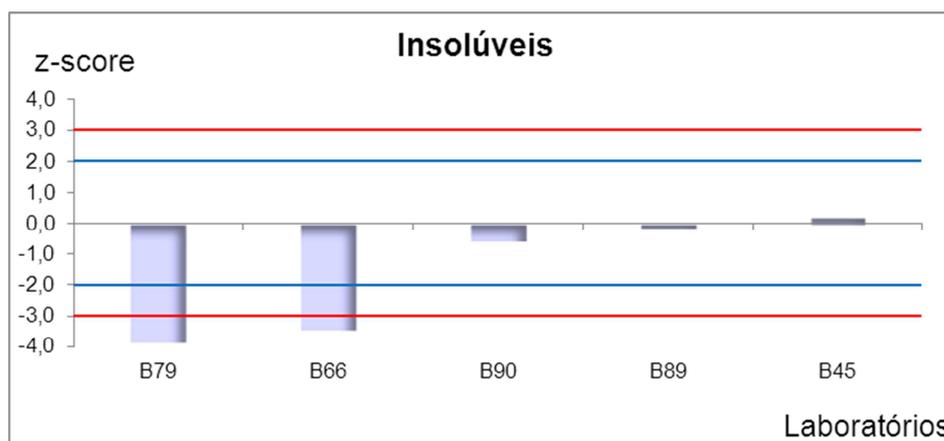


Figura 8. Gráfico de desempenho referente à medição de insolúveis.

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

- 3 (três) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 2 (dois) participantes apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

7.9. Metais

7.9.1. Cromo

Tabela 23 - Resultados do índice z referente à medição de Cromo.

Código do Laboratório	Índice z
C02	-0,5
C14	-0,2
C23	-2,3
C47	-12,9
C68	-0,5
C75	-0,7
C84	-0,8
C92	3,0

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

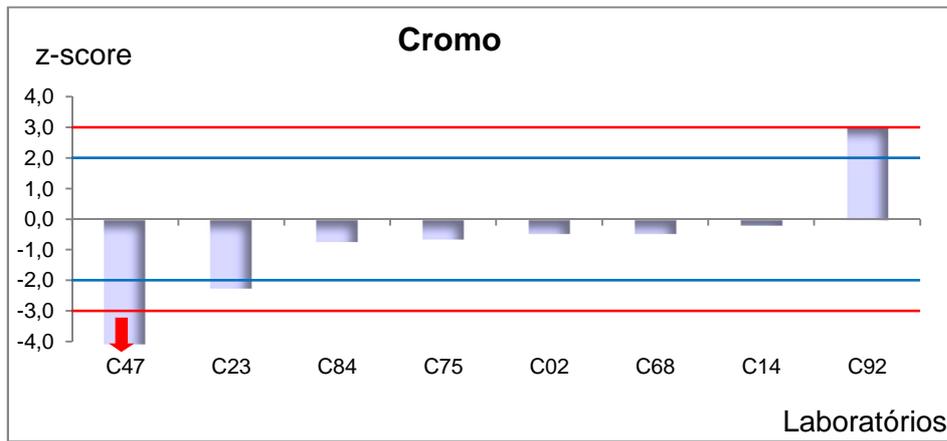


Figura 9. Gráfico de desempenho referente à medição de cromo.

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

- 5 (cinco) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 1 (um) participante apresentou resultado questionável, ou seja, $2 < |z| < 3$
- 2 (dois) participantes apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

7.9.2. Sódio

Tabela 24 - Resultados do índice z referente à medição de Sódio.

Código do Laboratório	Índice z
C02	2,5
C14	0,2
C23	1,4
C47	-10,9
C68	3,5
C84	5,6
C92	-11,7

* resultado questionável

* resultado insatisfatório

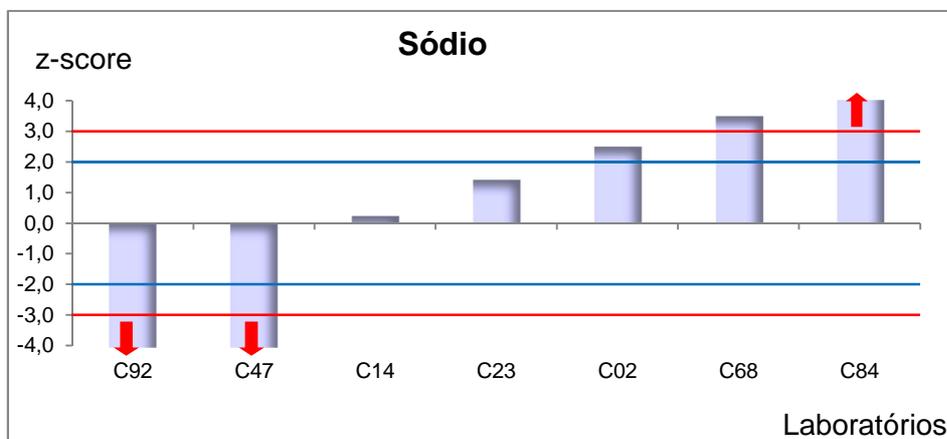


Figura 10. Gráfico de desempenho referente à medição de sódio.

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

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

7.9.3. Zinco

Tabela 25 - Resultados do índice z referente à medição de Zinco.

Código do Laboratório	Índice z
C02	1,8
C14	-1,3
C23	-1,5
C47	-11,1
C68	1,6
C84	-0,7
C92	5,8

* resultado insatisfatório

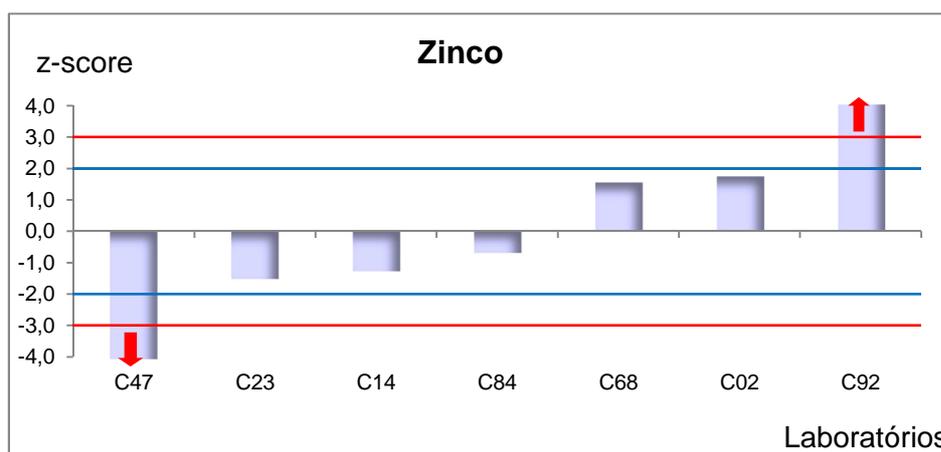


Figura 11. Gráfico de desempenho referente à medição de zinco.

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

- 5 (cinco) participantes apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, $|z| \leq 2$;
- 2 (dois) participantes apresentaram resultados insatisfatórios, ou seja, $|z| \geq 3$.

A tabela 26 apresenta um resumo do desempenho de cada participante nos parâmetros deste EP.

Tabela 26 - Desempenho de cada participante nos parâmetros do EP.

Parâmetros	Códigos dos Participantes								
	A10 B45 C84	A21 B89 C68	A33 B79	A43 B90 C02	A51 C92	A69 B66 C75	A94 B17 C23	A95 C14	C47
Teor de ureia (Índice de refração)	S	S	S	S	S	S	S	Q	-
Índice de Refração a 20 °C	S	S	I	S	S	S	I	-	-
Massa Específica a 20 °C	-	I	S	I	I	I	S	-	-
Alcalinidade (NH ₃)	S	S	S	S	-	I	S	I	-
Biureto	S	Q	S	I	I	S	I	-	-
Aldeído	S	S	S	I	-	I	NE	-	-
Fosfato (PO ₄ ⁻³)	S	S	I	S	-	S	NE	S	-
Insolúveis	S	S	I	S	-	I	NE	-	-
Cromo	S	S	-	S	I	S	Q	S	I
Sódio	I	I	-	Q	I	I*	S	S	I
Zinco	S	S	-	S	I	I*	S	S	I
Nº de Parâmetros medidos	10	11	8	11	7	11	8	6	3

S = Satisfatório Q = Questionável I = Insatisfatório NE = Não enviou resultados

Nota: Como pode ser observado na Tabela acima, alguns participantes não se inscreveram para analisar todos os parâmetros. Já o participante de códigos A94-B17 se inscreveu para analisar os parâmetros Aldeído, Fosfato e Insolúveis, mas não apresentou resultados em seu formulário.

Apesar do participante C75 ter preenchido seus resultados como nd “não detectado” para os parâmetros sódio e zinco conforme mostrado na Tabela 14, o Comitê Técnico deste EP os considera insatisfatórios, visto que o valor designado para esses parâmetros está acima dos valores estabelecidos pela Portaria Inmetro 389 de 2013. Nesse EP os valores designados para o sódio e zinco estavam 127 e 12 vezes, respectivamente, superiores aos estabelecidos pela Portaria.

8. Confidencialidade

Cada laboratório foi identificado por código individual que é conhecido somente pelo próprio participante e pela coordenação do EP. O participante recebeu, via e-mail, o seu código de identificação correspondente à sua participação no EP. Este código foi utilizado como identificação do participante no preenchimento do formulário de registro de resultados. Os resultados poderão ser

utilizados em trabalhos e publicações pelo Inmetro respeitando-se a confidencialidade de cada participante.

Conforme estabelecido no item 4.10.4 da ABNT ISO/IEC 17043:2011, em circunstâncias excepcionais, uma autoridade reguladora pode requerer os resultados do EP ao provedor.

Considerando a necessidade de oferecer à sociedade brasileira um produto dentro das especificações adequadas, segundo as Portaria no. 139 de 21 de Março de 2011 e Portaria nº 389, de 06 de agosto de 2013, os resultados apresentados neste presente relatório, bem como a identificação dos respectivos participantes deste EP, serão disponibilizados à Diretoria de Avaliação da Conformidade, de modo atender aos Requisitos de Avaliação da Conformidade de ARLA 32.

9. Conclusão

Neste EP houve a participação de 9 (nove) participantes e os resultados do desempenho destes laboratórios foram avaliados para 10 (dez) parâmetros da especificação do ARLA 32 contidos na Instrução Normativa IBAMA nº 23: Teor de ureia (nitrogênio total), teor de ureia (índice de refração), índice de refração a 20 °C, massa específica a 20 °C, alcalinidade (como NH₃), biureto, aldeído, fosfato, insolúveis e metais.

Vale lembrar que nem todos os participantes se inscreveram em todos os parâmetros.

De acordo com o cálculo do índice *z-score*, 100% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para teor de ureia, 71% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para índice de refração a 20 °C, 33% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para massa específica a 20 °C, 71% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para alcalinidade, 43% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para biureto, 60% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para aldeído, 83% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para fosfato, 60% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para insolúveis, 63% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para cromo, 14% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para sódio e 14% dos laboratórios apresentaram um desempenho satisfatório para zinco.

Dentre os metais incluídos nesse EP, o sódio e Zinco foram os parâmetros com o menor número de participantes com resultados considerados satisfatórios. Três participantes reportaram resultados que variam de 20 a 40% superiores ao valor de referência. Recomenda-se que esses participantes revisem seus procedimentos e avaliem possíveis fontes de contaminação. Outros três participantes reportaram valores que variaram de 80 a 100% inferiores ao valor de referência. Para os participantes que utilizaram a incineração em mufla para preparar as amostras recomenda-se avaliar a perda do analito devido a temperaturas elevadas.

É importante ressaltar que os resultados apresentados pelos participantes deste EP podem ser aprimorados se for levada em consideração a utilização de uma incerteza de medição aliada ao valor obtido para cada parâmetro do produto. Sob esse aspecto, um melhor desempenho dos laboratórios poderia ser alcançado. Desta forma, o provedor recomenda a inclusão da incerteza de medição junto ao valor apresentado pelos participantes, com o objetivo de ampliar os horizontes de credibilidade e competência na medição do Arla 32.

Cabe aos 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.

10. Participantes

Nove laboratórios se inscreveram na 2ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Ensaio da Especificação do ARLA 32. A lista dos participantes está apresentada na Tabela 27. A numeração que consta na Tabela 27 é apenas indicativa do número de participantes no EP, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos participantes na apresentação dos resultados.

Tabela 27 - Participantes neste EP.

Instituição	
1.	Araucária Nitrogenados S/A
2.	Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR
3.	Ipiranga Produtos de Petróleo S.A. Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade
4.	L. A. Falcão Bauer Centro Tecnológico de Controle da Qualidade Ltda
5.	Petróleo Brasileiro S.A. Laboratório FAFEN-BA
6.	SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
7.	SGS do BRASIL Ltda
8.	Tirreno Ind. e Com. de Produtos Químicos Ltda Laboratório de Fluidos Automotivos e Aditivos
9.	Tribolab Comercio de Aparelhos Científicos Ltda

11. 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] ABNT ISO GUIA 34:2012, “Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência”.
- [4] Schervish MJ (1996). "P Values: What They Are and What They Are Not". *The American Statistician* 50 (3): 203–206
- [5] ABNT ISO GUIA 35:2012, Materiais de referência – Princípios gerais e estatísticos para certificação.
- [6] ABNT ISO GUIA 30:2011, “Termos e definições relacionados com materiais de referência”.
- [7] Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Tradução da 1ª edição de 2008 da publicação *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement – GUM 2008*, do BIPM. Duque de Caxias - RJ, 2012. Publicado pelo Inmetro.
- [8] ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011, Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaio de proficiência.
- [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 2012). 1ª Edição Luso – Brasileira.
- [11] ABNT NBR 17025:2005 “Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração”, 2ª Edição, 2005.

12. Histórico da Revisão

Não existe revisão.

13. Anexo A – Resultados reportados pelos participantes para os metais que não foram avaliados nesta rodada.

Metais	Código do laboratório	RESULTADOS		
		Medição 1	Medição 2	Medição 3
Al (Alumínio) (mg/kg)	C02	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	C14	< 0,4	< 0,4	< 0,4
	C23	0,01	0,01	0,01
	C47	0,00	0,00	0,00
	C68	< 0,02	< 0,02	0,03
	C75	nd	nd	nd
	C84	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ca (Cálcio) (mg/kg)	C02	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	C14	< 0,4	< 0,4	< 0,4
	C23	0,01	0,01	0,01
	C47	0,02	0,03	0,04
	C68	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	C75	nd	nd	nd
	C84	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Cu (Cobre) (mg/kg)	C02	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	C14	< 0,2	< 0,2	< 0,2
	C23	0,01	0,01	0,01
	C47	0,00	0,00	0,00
	C68	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	C75	nd	nd	nd
	C84	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe (Ferro) (mg/kg)	C02	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	C14	< 0,4	< 0,4	< 0,4
	C23	0,01	0,01	0,01
	C47	0,00	0,00	0,00
	C68	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	C75	nd	nd	nd
	C84	< 0,05	< 0,05	< 0,05
K (Potássio) (mg/kg)	C02	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	C14	< 0,2	< 0,2	< 0,2
	C23	0,01	0,01	0,01
	C47	0,00	0,00	0,00
	C68	< 0,03	< 0,03	< 0,03
	C75	nd	nd	nd
	C84	0,16	0,17	0,15
Mg (Magnésio) (mg/kg)	C02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	C14	< 0,4	< 0,4	< 0,4
	C23	0,01	0,01	0,01
	C47	0,00	0,00	0,00
	C68	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	C75	nd	nd	nd
	C84	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ni (Níquel) (mg/kg)	C02	0,03	0,03	0,04
	C14	< 0,2	< 0,2	< 0,2
	C23	0,01	0,01	0,01
	C47	0,06	0,07	0,07
	C68	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	C75	nd	nd	nd
	C84	0,06	< 0,05	0,07
C92	0,40	0,30		



Programa de Ensaio da Proficiência do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - PEP-Inmetro
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém - Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250-020
Tel/Fax: +55 21 2679-9745 - www.inmetro.gov.br - E-mail: pep-inmetro@inmetro.gov.br