

Relatório Final do Ensaio de Proficiência  
em Álcool Etílico Anidro Combustível  
1ª Rodada



Inmetro  
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

**PEP-Dimci**

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

# ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL

1ª RODADA

## RELATÓRIO FINAL

### **ORGANIZAÇÃO PROMOTORA DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA**



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

### **COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA**

Paulo Roberto da Fonseca Santos  
Damares da Silva Santos  
Vanderléa de Souza

### **COMITÊ TÉCNICO**

Bianca de Souza Rossini Marques  
Cleber Nogueira Borges  
Dalni da Malta Espírito Santo Filho  
Evelyn de Freitas Guimarães  
Isabel Cristina Sertá Fraga  
Janaína Marques Rodrigues Caixeiro  
José Júlio Pinheiro dos Santos Júnior  
Joyce Costa Andrade  
Júlio Cesar Dias  
Marcus Vinícius Barreto Souza  
Paulo Paschoal Borges  
Paulo Roberto Guimarães Couto  
Vanderléa de Souza  
Viviane Fernandes da Silva

Dezembro/2007

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	1
2. Item de Ensaio .....	2
2.1. Observações sobre o Procedimento Experimental do Item de Ensaio .....	3
3. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio .....	3
3.1. Caracterização .....	3
3.1.1. Teor de Água.....	3
3.1.2. Condutividade Eletrolítica.....	3
3.1.3. pH.....	4
3.1.4. Massa Específica .....	4
3.1.5. Teor Alcoólico.....	4
3.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização .....	4
3.2.1. Teor de Água.....	4
3.2.2. Condutividade Eletrolítica.....	5
3.2.3. pH.....	5
3.2.4. Massa Específica .....	6
3.2.5. Teor Alcoólico.....	6
3.3. Homogeneidade .....	7
3.3.1. Teor de Água.....	7
3.3.2. Condutividade Eletrolítica.....	8
3.3.3. pH.....	8
3.3.4. Massa Específica .....	10
3.3.5. Teor Alcoólico.....	11
3.4. Incerteza da Homogeneidade.....	12
3.5. Estabilidade .....	13
3.5.1. Estudo de Estabilidade de Longa Duração .....	13
3.5.1.1. Teor de Água .....	13
3.5.1.2. Condutividade Eletrolítica .....	14
3.5.1.3. pH.....	15
3.5.1.4. Massa Específica .....	16
3.5.1.5. Teor Alcoólico .....	16
3.6. Incerteza da Estabilidade .....	17
3.7. Verificação de Valores Dispersos aplicando o Teste de Grubbs.....	18
3.8. Estimativa da Incerteza do MR.....	18
4. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios.....	19
4.1. Testes Estatísticos.....	19

4.1.1. Cálculo do z-score .....	19
4.1.2. Repetitividade e Reprodutibilidade.....	20
4.2. Resultados dos Laboratórios Participantes .....	21
4.2.1. Teor de Água.....	21
4.2.1.1. Repetitividade e Reprodutibilidade .....	23
4.2.2. Condutividade Eletrolítica.....	23
4.2.2.1. Repetitividade e Reprodutibilidade .....	25
4.2.3. pH.....	25
4.2.3.1. Repetitividade e Reprodutibilidade .....	27
4.2.4. Massa Específica .....	27
4.2.4.1. Repetitividade e Reprodutibilidade .....	29
4.2.5. Teor Alcoólico.....	29
4.2.5.1. Repetitividade e Reprodutibilidade .....	31
4.3. Cálculo do z-score .....	31
4.3.1. Teor de Água.....	31
4.3.2. Condutividade Eletrolítica.....	32
4.3.3. pH.....	34
4.3.4. Massa Específica .....	36
4.3.5. Teor Alcoólico.....	38
5. Conclusões.....	41
6. Referências Bibliográficas.....	44
7. Laboratórios Participantes.....	45

## **1. Introdução**

A demanda mundial por combustíveis de origem renovável é crescente, e o Brasil tem potencial para ser um grande exportador contribuindo para a redução de emissões contendo enxofre e gases responsáveis pelo aquecimento global, uma vez que possui um dos maiores parques industriais do mundo para produção de etanol, tendo como matéria-prima a cana-de-açúcar. Nos últimos anos, o uso do álcool como combustível automotivo voltou a crescer no Brasil, sendo o único país a utilizá-lo em grande escala – 20% da frota nacional.

Com o interesse crescente do mercado internacional no álcool etílico anidro combustível (AEAC), o Brasil sente a necessidade de se estabelecer como líder na produção de combustíveis de fontes renováveis, visando substituir 5% dos combustíveis derivados do petróleo consumidos atualmente no mundo.

O Inmetro, sendo o organismo brasileiro do sistema internacional de metrologia, de avaliação da conformidade e acreditação, exerce ainda um papel-chave em pesquisas sobre biocombustíveis em geral, visando contribuir de forma fundamental tanto na pesquisa, desenvolvimento e produção de materiais de referência como para propiciar a rastreabilidade aos laboratórios, disponibilizando para a indústria nacional um material de referência certificado (MRC), harmonizado pelos procedimentos internacionais indispensáveis para tornar os biocombustíveis uma “commodity” [1].

A possibilidade de conquistas de mercados no exterior requer que o etanol atenda aos exigentes requisitos de qualidade destes mercados. Os laboratórios que realizam as análises para atender às especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP [2] deverão estar bem preparados para realizar medições confiáveis.

Para a garantia da confiabilidade e qualidade dos resultados das medições, o Inmetro realiza Ensaio de Proficiência (EP) através do Programa de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial do Inmetro (PEP-Dimci).

Um EP tem por finalidade comparar resultados de medição de diferentes laboratórios realizados sob condições similares e, assim obter uma avaliação contínua da competência técnica dos laboratórios participantes através dos resultados gerados por diversas comparações interlaboratoriais, fornecendo-lhes um mecanismo adequado para avaliar e demonstrar a confiabilidade de suas medições [3]. Cabe destacar que os laboratórios têm a oportunidade de rever seus procedimentos de análises, bem como implantar melhorias nas diferentes atividades em que os laboratórios atuam, caso seja necessário. Além da finalidade citada anteriormente, um EP compreende outros aspectos como demonstração de controle e capacidade de realizar medições, validação do método de

medição, avaliação da incerteza de medição, demonstração de concordância com as necessidades de desempenho e, ainda, de educação e treinamento [4].

Dentre os parâmetros para o álcool etílico anidro combustível que são regulados pela ANP e/ou órgãos internacionais, foram selecionados cinco para este EP, os quais estão discriminados abaixo:

- Teor de água (%m/m) – o excesso de água aumenta a condutividade do álcool e conseqüentemente contribui para a diminuição do poder calorífico;
- Condutividade eletrolítica ( $\mu\text{S/m}$ ) – valores de condutividade acima de  $500 \mu\text{S/m}$  podem contribuir para possível corrosão dos componentes dos motores dos veículos;
- pH – valores de pH entre 6,5-9,0 são adequados para evitar possível corrosão nos componentes dos motores dos veículos;
- Massa específica ( $\text{kg/m}^3$ ) – contribui para a estabilidade e qualidade do produto;
- Teor alcoólico (INPM, %m/m) – limites abaixo de 99,7 % podem afetar o poder calorífico e o desempenho dos motores dos veículos.

Este relatório visa apresentar os resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do EP em Álcool Etílico Anidro Combustível – 1ª rodada, nas medições dos cinco parâmetros acima mencionados.

## **2. Item de Ensaio**

As amostras foram fornecidas pelo Centro de Tecnologia Canaveieira – CTC, cujas etapas de preparação e envase estão descritas abaixo:

- O produto, AEAC, com as características exigidas para o trabalho, foi selecionado de um tanque de uma determinada usina;
- O álcool do tanque da usina foi considerado homogêneo;
- O álcool foi coletado diretamente do tanque da usina em recipientes de 50 L (novos e lavados com o próprio álcool);
- No laboratório do CTC, o álcool foi colocado em um recipiente de 200 L, previamente lavado com o mesmo álcool;
- O álcool foi homogeneizado manualmente com um artefato de material inerte;
- As garrafas foram preenchidas totalmente com o AEAC, fechadas sem lacrar, e deixadas por uma semana em local fechado, arejado e isolado;
- Após, os frascos foram esvaziados no mesmo recipiente que o continha antes do envase;
- O conteúdo total (200 L) foi homogeneizado novamente;
- Para a determinação do teor de água, foram envasadas garrafas de 120 mL; para a determinação do pH, condutividade, massa específica e teor alcoólico, foram usadas garrafas de 500 mL. As

garrafas de 120 mL foram vedadas com septo de borracha; as de 500 mL foram lacradas com tampa;

- Todas as garrafas foram identificadas e embaladas para o transporte;
- No laboratório da Dquim/Inmetro, as garrafas foram estocadas nas condições de climatização do laboratório ( $20 \pm 2$  °C). Para os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de curta e longa duração foram selecionadas garrafas aleatoriamente seguindo o critério de aleatoriedade da ASTM E 826 [5].

### **2.1. Observações sobre o Procedimento Experimental do Item de Ensaio**

Neste EP, certos equipamentos comerciais e materiais são identificados para especificar adequadamente o procedimento experimental. Em nenhum caso tal identificação implica recomendação do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), nem que o equipamento ou material é necessariamente o melhor para o propósito.

## **3. Caracterização, Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio**

### **3.1. Caracterização**

A caracterização é o processo que determina os valores de um MR como parte do processo de certificação. O processo de caracterização provê valores das propriedades a serem quantificadas e em certificação de lotes, a caracterização se refere aos valores de propriedade do lote [6].

#### **3.1.1. Teor de Água**

A determinação do teor de água foi realizada utilizando um titulador Karl Fischer Coulométrico (Metrohm, modelo 831), com eletrodo duplo de platina, sendo a corrente, necessária para a titulação, gerada através de um eletrodo sem diafragma. As alíquotas das amostras foram retiradas com uma seringa, pesadas em uma balança analítica (Mettler Toledo, XS205) e um determinado volume foi injetado no vaso titulador contendo a solução Karl Fischer (Riedel “Hidranal Coulomat AG”). A amostra foi analisada com o uso de uma garrafa selecionada aleatoriamente.

#### **3.1.2. Condutividade Eletrolítica**

Na medição de condutividade foi empregado um medidor de condutividade (Metrohm, modelo 712), uma célula de condutividade (Metrohm, modelo 6.0901.110) com valor de constante de célula igual a  $0,090 \text{ cm}^{-1}$  um agitador magnético (Metrohm, modelo 728) e um termômetro de resistência, Pt 100 (Metrohm, modelo 6.1103.000). Todas as medições foram realizadas a  $25,0$  °C, em um recipiente de vidro encamisado, através do qual circulava água proveniente de um banho termostático (Marconi). Foi selecionada, aleatoriamente, uma garrafa para realizar a caracterização. A solução da garrafa foi homogeneizada, por agitação, durante 30 s.

### 3.1.3. pH

Na medição de pH foi utilizado um medidor de pH (Metrohm, modelo 713), um eletrodo combinado de pH com KCl 3 mol·L<sup>-1</sup> (Metrohm, modelo 6.0901.040), um agitador magnético (Metrohm, modelo 728) e um termômetro de resistência, Pt 100 (Metrohm, modelo 6.1103.000). Todas as medições foram realizadas a 25,0 °C, em um recipiente de vidro encamisado, através do qual circulava água proveniente de um banho termostatizado (Marconi). Foi selecionada, aleatoriamente, uma garrafa para realizar a caracterização, cuja solução foi homogeneizada com agitador magnético até atingir a temperatura de 25,0 °C, quando desliga-se a agitação e a medição é efetuada após 30 s. A cada três medições de pH, o bulbo de vidro do eletrodo de pH foi regenerado com soluções de HCl 1 mol·L<sup>-1</sup> e NaOH mol·L<sup>-1</sup>, alternadamente.

### 3.1.4. Massa Específica

Na determinação da massa específica foi utilizado um densímetro digital, com resolução de 0,00001 g/cm<sup>3</sup>, calibrado por comparação direta com um padrão de volume do laboratório (picnômetro). A amostra foi selecionada aleatoriamente realizar o estudo da caracterização. Todas as medições foram realizadas à temperatura de 20,0 °C [7-8].

### 3.1.5. Teor Alcoólico

A determinação do teor alcoólico foi realizada com o uso de tabela de conversão dos valores de massa específica [9] obtidos por densímetro digital.

## 3.2. Estimativa da Incerteza da Caracterização

### 3.2.1. Teor de Água

A Tabela 1 apresenta as informações referentes à estimativa da incerteza da caracterização do teor de água em percentual (%m/m), o que é equivalente a seguinte unidade: g de água /100 g de amostra.

Tabela 1. Estimativa de incerteza da caracterização do teor de água

Fonte de incerteza ( $x_i$ )	Valor de $x_i$	Incerteza padrão $u(x_i)$	Distribuição	Incerteza relativa $u(x_i)/x_i$	Contribuição da incerteza $u_i(x_i)$
Massa	0,05720 g	0,000015 g	Normal	2,622E-04	1,424E-04 %m/m
Repetitividade	0,5426 %m/m	0,00296 %	Normal	5,455E-03	2,962E-03 %m/m
Incerteza combinada da caracterização ( $u_c$ )				3,0E-03 %m/m	

### 3.2.2. Condutividade Eletrolítica

A Tabela 2 apresenta as informações referentes à estimativa da incerteza da caracterização da condutividade.

Tabela 2. Estimativa de incerteza da caracterização de condutividade

Fonte de incerteza ( $x_i$ )	Valor de $x_i$	Incerteza padrão $u(x_i)$	Distribuição	Incerteza relativa $u(x_i)/x_i$	Contribuição da incerteza $u_i(x_i) \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Material de Referência Certificado	$25 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	0,0288	Normal	0,12	0,0016
Repetitividade	$0,002078 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	0,00115	Normal	0,09	0,0012
Medidor de Condutividade	$0,67 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	0,335	Normal	24,93	0,3350
Temperatura	$25,0 \text{ }^\circ\text{C}$	0,3599	Normal	1,44	0,0193
Constante da Célula	$0,095 \text{ cm}^{-1}$	0,00217	Retangular	2,39	0,0321
Incerteza combinada da caracterização ( $u_c$ )				$0,34 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	

### 3.2.3. pH

A Tabela 3 apresenta as informações referentes à estimativa da incerteza da caracterização do pH.

Tabela 3. Estimativa de incerteza da caracterização do pH

Fonte de Incerteza ( $x_i$ )	Valor de $x_i$	Incerteza padrão $u(x_i)$	Distribuição	Coefficiente de sensibilidade	Contribuição da incerteza $u_i(x_i)$
pH (MRC* 1)	7,000	0,005	Normal	0,86673715	0,0039003
pH (MRC* 2)	4,005	0,003	Normal	0,13326285	0,0003998
Potencial (MRC* 1)	-1,5 mV	1,16	Normal	0,01547929	0,0178796
Potencial (MRC* 2)	166,2 mV	1,16	Normal	0,00237998	0,0027490
Potencial (amostra)	20,8 mV	1,47	Normal	-0,01785927	-0,0263003
Temperatura	$298,15 \text{ }^\circ\text{C}$	0,05	Normal	0,047	0,00235
Medidor de pH		0,02	Normal	1	0,02
Incerteza combinada da caracterização ( $u_c$ )				0,038	

\* material de referência certificado

### 3.2.4. Massa Específica

A Tabela 4 apresenta as informações referentes à estimativa da incerteza da caracterização da massa específica.

Tabela 4. Estimativa de incerteza da caracterização da massa específica

Fonte de incerteza ( $x_i$ )	Valor de $x_i$	Incerteza padrão $u(x_i)$	Distribuição	Coefficiente de sensibilidade	Contribuição da incerteza $u_i(x_i)$ g·cm <sup>-3</sup>
Varição da massa específica no período oscilatório	-	$1,154 \times 10^{-5}$	Retangular	1	1,154E-05
Densímetro digital (padrão)	0,79086 g·cm <sup>-3</sup>	$8,000 \times 10^{-5}$	Normal	1	8,000E-05
Coefficiente de Bulk	0,000856g (cm <sup>3</sup> · °C) <sup>-1</sup>	$4,090 \times 10^{-6}$	Retangular	0,006	2,454E-08
Temperatura do líquido no interior da célula	20,0 °C	0,01	Normal	$8,564 \times 10^{-4}$	8,564E-06
Repetitividade	-	$5,771 \times 10^{-6}$	-	1	5,771E-06
Incerteza combinada da caracterização ( $u_c$ )					0,00008 g·cm <sup>-3</sup>

### 3.2.5. Teor Alcoólico

A Tabela 5 apresenta as informações referentes à estimativa da incerteza da caracterização do teor alcoólico.

Tabela 5. Estimativa de incerteza da caracterização do teor alcoólico

Fonte de Incerteza ( $x_i$ )	Valor de $x_i$	Divisor	Distribuição	Contribuição da incerteza $u_i(x_i)$ INPM, %m/m
Curva de calibração (teor (a,b))	-	-	Normal	0,00909
Densímetro (u teor (certificado))	0,00020 INPM, %m/m	2	Normal	0,034269
Incerteza combinada da caracterização ( $u_c$ )				0,035 INPM, %m/m

### 3.3. Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do lote do material estudado. Os testes foram realizados de acordo com a *ISO GUIDE 35* [10] que recomenda a utilização da análise da variância (ANOVA) com fator único, para estimar a homogeneidade de uma amostragem. Para este estudo foram selecionadas aleatoriamente garrafas do lote e foram realizadas repetições em cada garrafa.

#### 3.3.1. Teor de Água

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados referentes às leituras e o tratamento estatístico ANOVA para o teor de água (%m/m), respectivamente. É importante ressaltar que na Tabela 7, o valor encontrado de  $F_{\text{calculado}}$  igual a 2,237 é menor que o  $F_{\text{tabelado}}$ , 3,106 para 95% de confiança. Dessa forma, como os valores não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo das garrafas analisadas, eles podem ser considerados homogêneos entre si.

Tabela 6. Resultados do teor de água (%m/m) em cada garrafa

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Média	Desvio padrão
G150	0,5430	0,5332	0,5396	0,5386	0,0050
G45	0,5370	0,5367	0,5378	0,5372	0,0006
G103	0,5524	0,5409	0,5463	0,5465	0,0058
G14	0,5494	0,5435	0,5407	0,5445	0,0044
G112	0,5456	0,5499	0,5400	0,5452	0,0050
G166	0,5463	0,5393	0,5443	0,5433	0,0036

Tabela 7. Análise de variância para verificação da homogeneidade de teor de água

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	Valor de p	$F_{\text{tabelado}}$
Entre grupos	0,000215	5	4,31E-05	2,2366642	0,117589	3,105875
Dentro dos grupos	0,000231	12	1,93E-05			
Total	0,000446	17				

### 3.3.2. Condutividade Eletrolítica

As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados referentes às leituras e o tratamento estatístico ANOVA para condutividade, respectivamente. Cabe destacar que na Tabela 9, o valor encontrado de  $F_{\text{calculado}}$  igual a 1,447 é menor que o  $F_{\text{tabelado}}$ , 2,393 para 95% de confiança. Dessa forma, como os valores não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo das garrafas analisadas, eles podem ser considerados homogêneos entre si.

Tabela 8. Resultados da condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) em cada garrafa

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Média	Desvio padrão
A 62	1,365	1,394	1,390	1,383	0,016
A 142	1,353	1,369	1,368	1,363	0,009
A 177	1,384	1,271	1,385	1,347	0,066
A 97	1,344	1,346	1,342	1,344	0,002
A 245	1,332	1,333	1,325	1,330	0,004
A 298	1,369	1,331	1,360	1,353	0,020
A 42	1,360	1,358	1,357	1,358	0,002
A 212	1,380	1,369	1,376	1,375	0,006
A 162	1,341	1,371	1,364	1,359	0,016
A 278	1,380	1,364	1,380	1,375	0,009

Tabela 9. Análise de variância para verificação da homogeneidade de condutividade

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	Valor de p	$F_{\text{tabelado}}$
Entre grupos	0,007038	9	0,000782	1,447138	0,234164	2,392817
Dentro dos grupos	0,010808	20	0,00054			
Total	0,017846	29				

### 3.3.3. pH

As Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados referentes às leituras e o tratamento estatístico ANOVA para pH, respectivamente. Ressalta-se que na Tabela 11, o valor encontrado de  $F_{\text{calculado}}$  igual a 1,217 é menor que o  $F_{\text{tabelado}}$ , 1,853 para 95% de confiança. Dessa forma, como os valores não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo das garrafas analisadas, eles podem ser considerados homogêneos entre si.

Tabela 10. Resultados do pH em cada garrafa

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Média	Desvio padrão
A 270	6,425	6,523	6,993	6,647	0,304
A 114	6,573	6,219	6,587	6,460	0,209
A 228	6,667	6,691	6,590	6,649	0,053
A 242	6,705	6,591	6,601	6,632	0,063
A 208	6,242	6,547	6,617	6,469	0,199
A 219	6,216	6,364	6,809	6,463	0,309
A 111	6,553	6,371	6,501	6,475	0,094
A 160	6,586	6,632	6,568	6,595	0,033
A 56	6,491	6,160	6,602	6,418	0,230
A 154	6,611	6,618	6,654	6,628	0,023
A 249	6,646	6,635	6,717	6,666	0,045
A 92	6,602	6,598	6,653	6,618	0,031
A 204	6,326	6,452	6,634	6,471	0,155
A 145	6,601	6,518	6,525	6,548	0,046
A 44	6,294	6,440	6,346	6,360	0,074
A 74	6,701	6,495	6,662	6,619	0,109
A 11	6,463	6,359	6,626	6,483	0,135
A 299	6,540	6,618	6,625	6,594	0,047
A 231	6,303	6,335	6,532	6,390	0,124
A 259	6,534	6,161	6,592	6,429	0,234

Tabela 11. Análise de variância para verificação da homogeneidade de pH

Fonte da variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F <sub>calculado</sub>	Valor de p	F <sub>tabelado</sub>
Entre grupos	0,55238333	19	0,02907281	1,21733443	0,29216141	1,85289295
Dentro dos grupos	0,955294	40	0,02388235			
Total	1,50767733	59				

### 3.3.4. Massa Específica

As Tabelas 12 e 13 apresentam os resultados referentes às leituras e o tratamento estatístico, segundo o Protocolo Harmonizado da IUPAC [11], apêndice 1, para massa específica, respectivamente. Cabe salientar que na Tabela 13, o resultado do valor da variância entre amostras foi menor que o valor crítico, para 95% de confiança. Dessa forma, como os valores não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo das amostras analisadas, eles podem ser considerados homogêneos entre si.

Tabela 12. Resultados da massa específica ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) em cada garrafa

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Média	Desvio padrão
A 004	0,79085	0,79088	0,79087	0,00002
A 015	0,79086	0,7909	0,79088	0,00003
A 032	0,79085	0,79088	0,79087	0,00002
A 035	0,79085	0,79088	0,79087	0,00002
A 054	0,79086	0,79088	0,79087	0,00001
A 065	0,79087	0,79088	0,79088	0,00001
A 068	0,79086	0,79088	0,79087	0,00001
A 069	0,79085	0,79088	0,79087	0,00002
A 078	0,79085	0,79088	0,79087	0,00002
A 091	0,79085	0,79089	0,79087	0,00003
A 098	0,79085	0,79087	0,79086	0,00001
A 104	0,79086	0,79088	0,79087	0,00001
A 128	0,79085	0,7909	0,79088	0,00004
A 170	0,79086	0,79088	0,79087	0,00001
A 239	0,79086	0,79089	0,79088	0,00002
A 240	0,79087	0,79088	0,79088	0,00001
A 244	0,79087	0,79091	0,79089	0,00003
A 255	0,79087	0,79089	0,79088	0,00001
A 263	0,79086	0,79089	0,79088	0,00002
A 286	0,79085	0,79088	0,79087	0,00002

Tabela 13. Resultados estatísticos para o teste de homogeneidade referentes à massa específica

Componentes da variância	Resultados
Desvio alvo	0,0001
Variância aceitável entre amostras	9E-10
Variância analítica	4,275E-10
Variância entre amostras	-1,64E-10
Valor crítico	1,67E-09

### 3.3.5. Teor Alcoólico

As Tabelas 14 e 15 apresentam os resultados referentes às leituras e o tratamento estatístico segundo o Protocolo Harmonizado da IUPAC [11], apêndice 1, para teor alcoólico, respectivamente. Vale destacar que na Tabela 15, o resultado do valor da variância entre amostras foi menor que o valor crítico, para 95% de confiança. Dessa forma, como os valores não apresentam variação significativa entre os grupos e no grupo das amostras analisadas, eles podem ser considerados homogêneos entre si.

Tabela 14. Resultados do teor alcoólico (INPM, %m/m) em cada garrafa

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Média	Desvio padrão
A 004	99,55333	99,56361	99,55847	0,00727
A 015	99,54648	99,56019	99,55333	0,00969
A 032	99,55333	99,56361	99,55847	0,00727
A 035	99,54991	99,56361	99,55676	0,00969
A 054	99,55333	99,56019	99,55676	0,00485
A 065	99,55333	99,55676	99,55505	0,00242
A 068	99,55333	99,56019	99,55676	0,00485
A 069	99,55333	99,56361	99,55847	0,00727
A 078	99,55333	99,56361	99,55847	0,00727
A 091	99,54991	99,56361	99,55676	0,00969
A 098	99,55676	99,56361	99,56019	0,00485
A 104	99,55333	99,56019	99,55676	0,00485

Continuação da tabela 14. Resultados do teor alcoólico (INPM, %m/m) em cada garrafa

Garrafa	Alíquota 1	Alíquota 2	Média	Desvio padrão
A 128	99,54648	99,56361	99,55505	0,01212
A 170	99,55333	99,56019	99,55676	0,00485
A 239	99,54991	99,56019	99,55505	0,00727
A 240	99,55333	99,55676	99,55505	0,00242
A 244	99,54305	99,55676	99,54991	0,00969
A 255	99,54991	99,55676	99,55333	0,00485
A 263	99,54991	99,56019	99,55505	0,00727
A 286	99,55333	99,56361	99,55847	0,00727

Tabela 15. Resultados estatísticos encontrados para o teste de homogeneidade referente ao teor alcoólico

Componentes da variância	Resultados
Desvio alvo	0,03545
Variância aceitável entre amostras	0,000113
Variância analítica	5,23E-05
Variância entre amostras	-2,05E-05
Valor crítico	0,0002096

### 3.4. Incerteza da Homogeneidade

A incerteza da homogeneidade é função dos valores da média quadrática (MQ) entre as garrafas ( $MQ_{entre}$ ) e dentro das garrafas ( $MQ_{dentro}$ ) que é fornecido pelo teste de análise de variância. Quando MQ entre as garrafas (amostras) for maior que MQ dentro das garrafas (amostras), o desvio padrão entre as garrafas ( $s_{entre}$ ) é calculado pela Equação 1:

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

Onde  $n$  representa o número de replicatas das garrafas (amostras)

A incerteza ( $U_{entre}$ ), neste caso é equivalente a este desvio padrão Equação 2:

$$U_{entre} = S_{entre} \quad (2)$$

Para os casos em que MQ entre as garrafas (amostras) for menor que MQ dentro das garrafas (amostras), a Equação 3 deve ser utilizada para o cálculo da incerteza inerente à homogeneidade:

$$u_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{df_{dentro}}} \quad (3)$$

A Tabela 16 apresenta os resultados referentes à incerteza da homogeneidade para a solução de AEAC utilizado neste EP.

Tabela 16. Estimativa de incerteza da homogeneidade dos parâmetros analisados neste EP

Parâmetros	Incerteza da homogeneidade ( $u_h$ )	T (°C)
Teor de água	0,00282 %m/m	20,0
Condutividade	0,00898 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	25,0
pH	0,0416	25,0
Massa específica	0,00001 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	20,0
Teor de álcool	0,00287 INPM, %m/m	20,0

### 3.5. Estabilidade

A estabilidade está definida segundo a ISO Guia 30 [6] como sendo a capacidade do MR em manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período de tempo preestabelecido, quando estocado nas condições especificadas e visando identificar se há uma repetitividade em medições da amostra ao longo do tempo.

#### 3.5.1. Estudo de Estabilidade de Longa Duração

Para este estudo foi utilizado o modelo clássico [10], no qual as garrafas selecionadas foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C. Ao longo do estudo, uma das garrafas de cada parâmetro é retirada do local de armazenamento e as medições são realizadas.

##### 3.5.1.1. Teor de Água

A Tabela 17 apresenta os valores dos resultados das medições de teor de água, com seus respectivos valores de média e desvio padrão, cujas garrafas foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C e analisadas em semanas diferentes. Os resultados da regressão linear aplicada aos valores de teor de água estão apresentados na Tabela 18. Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,247, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, a solução é considerada estável à temperatura de 20,0 °C.

Tabela 17. Resultados do teor de água (%m/m) em cada garrafa

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras	Desvio padrão
0	G90	3	0,5518	0,0014
1	G25	3	0,5683	0,0250
2	G130	3	0,6175	0,0069
3	G38	3	0,5515	0,0099
5	G168	3	0,5482	0,0055
7	G02	3	0,5456	0,0100
11	G39	3	0,5411	0,0005
16	G58	3	0,5735	0,0013
21	G17	3	0,5485	0,0021

Tabela 18. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20,0 °C

	Coeficiente	Erro padrão	t <sub>calculado</sub>	Valor de p
Interseção	0,566556	0,012043	47,044889	5,127E-10
Semana	-0,000804	0,001200	-0,670047	0,524308

### 3.5.1.2. Condutividade Eletrolítica

A Tabela 19 apresenta os valores dos resultados das medições de condutividade, com seus respectivos valores de média e desvio padrão. As garrafas foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C e analisadas em semanas diferentes. A Tabela 20 apresenta os resultados de regressão linear aplicada aos valores de condutividade. Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,607717, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, a solução é considerada estável à temperatura de 20,0 °C.

Tabela 19. Resultados da condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) em cada garrafa

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras	Desvio padrão
0	171	5	1,377	0,026
1	235	5	1,342	0,036
2	3	5	1,354	0,032

Continuação da tabela 19. Resultados da condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) em cada garrafa

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras	Desvio padrão
3	27	5	1,180	0,040
7	196	5	1,315	0,066
12	103	5	1,346	0,019
17	28	5	1,345	0,022
22	168	5	1,359	0,009

Tabela 20. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20,0 °C

	Coeficiente	Erro padrão	$t_{\text{calculado}}$	Valor de p
Interseção	1,314156	0,33459	39,27664	1,82E-08
Semana	0,001637	0,003023	0,541425	0,607717

### 3.5.1.3. pH

A Tabela 21 apresenta os valores dos resultados das medições de pH, com seus respectivos valores de média e desvio padrão. As garrafas foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C e analisadas em semanas diferentes. Os resultados de regressão linear aplicada aos valores de pH estão mostrados na Tabela 22. Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,963450, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, a solução é considerada estável à temperatura de 20,0 °C.

Tabela 21. Resultados do pH em cada garrafa

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras	Desvio padrão
0	171	5	6,426	0,182
1	235	5	6,608	0,054
2	3	5	6,547	0,019
3	27	5	6,542	0,033
7	196	5	6,590	0,090
12	103	5	6,578	0,007
17	28	5	6,428	0,010
22	168	5	6,583	0,004

Tabela 22. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20,0 °C

	Coeficiente	Erro padrão	t <sub>calculado</sub>	Valor de p
Interseção	6,536382	0,039605	165,037766	3,34E-12
Semana	0,000171	0,003578	0,047770	0,963450

#### 3.5.1.4. Massa Específica

A Tabela 23 apresenta os valores dos resultados das medições de massa específica, com seus respectivos valores de média e desvio padrão cujas garrafas foram armazenadas na temperatura de 20,0 °C e analisadas em semanas diferentes. A Tabela 24 apresenta os resultados de regressão linear aplicada aos valores de massa específica. Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,133242, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, a solução é considerada estável à temperatura de 20,0 °C.

Tabela 23. Resultados da massa específica (g·cm<sup>-3</sup>) em cada garrafa

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras	Desvio padrão
0	297	2	0,79086	0,00000
2	267	2	0,79089	0,00002
4	36	2	0,79088	0,00001
5	110	2	0,79086	0,00001
6	76	2	0,79085	0,00000
7	180	2	0,79085	0,00001
17	260	2	0,79090	0,00001
21	172	2	0,79073	0,00001

Tabela 24. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20,0 °C

	Coeficiente	Erro padrão	t <sub>calculado</sub>	Valor de p
Interseção	0,790885	2,48E-05	31907,62	6,4E-26
Semana	-4,2E-06	2,39E-06	-1,73602	0,133242

#### 3.5.1.5. Teor Alcoólico

A Tabela 25 apresenta os valores dos resultados das medições de teor alcoólico, com seus respectivos valores de média e desvio padrão, cujas garrafas foram armazenadas

na temperatura de 20,0 °C e analisadas em semanas diferentes. A Tabela 26 apresenta os resultados de regressão linear aplicada aos valores de teor alcoólico. Tendo em vista que o valor de p calculado, 0,224479, foi maior do que 0,05, verifica-se que não houve diferença significativa entre os valores e, desta forma, a solução é considerada estável à temperatura de 20,0 °C.

Tabela 25. Resultados do teor alcoólico (INPM, %m/m) em cada garrafa

Tempo (semana)	Código das garrafas	Número de determinações	Média das leituras	Desvio padrão
0	180	2	99,56533	0,00242
1	76	2	99,56361	0,00000
2	110	2	99,56019	0,00484
3	36	2	99,55333	0,00485
5	267	2	99,55162	0,00727
7	297	2	99,56019	0,00000
17	260	2	99,54648	0,00242
21	172	2	99,60474	0,00242

Tabela 26. Regressão linear para a verificação da estabilidade a 20,0 °C

	Coefficiente	Erro padrão	t <sub>calculado</sub>	Valor de p
Interseção	99,55539	0,00832	11965,82	2,3E-23
Semana	0,001114	0,000823	1,354101	0,224479

### 3.6. Incerteza da Estabilidade

Com os dados de regressão gerados pela análise de resíduos, calcula-se a incerteza referente à estabilidade. Esta incerteza é calculada através da Equação 4, multiplicando-se o coeficiente angular pelo tempo de estudo do material, portanto:

$$u_e = \text{coeficiente angular} \cdot \text{tempo de estudo} \quad (4)$$

Assim, obtiveram-se as incertezas da estabilidade da amostra de AEAC nos 5 parâmetros utilizadas neste EP, conforme mostrado na Tabela 27.

Tabela 27. Valores de incerteza da estabilidade dos parâmetros analisados neste EP

Parâmetros	Incerteza da estabilidade ( $u_e$ )	T (°C)
Teor de água	0,0252 %m/m	20,0
Condutividade	0,0665 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	25,0
pH	0,0787	25,0
Massa específica	0,00005 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	20,0
Teor alcoólico	0,0173 INPM, %m/m	20,0

### 3.7. Verificação de valores dispersos aplicando o Teste de Grubbs

Para verificar a existência de valores dispersos ou *outliers* foi utilizado o Teste de Grubbs [6]. Os resultados obtidos para caracterização, homogeneidade e estabilidade foram ordenados em ordem crescente e foi considerada a hipótese de que o menor valor,  $x_1$ , ou o maior valor,  $x_n$ , fossem valores dispersos ou *outliers*. Os valores da estatística de Grubbs (G) foram calculados através das Equações 5 ou 6, e o risco de falsa rejeição foi considerado como 5% e os valores comparados com os valores tabelados.

$$G_1 = \frac{\bar{X} - x_1}{s} \quad (5)$$

$$G_n = \frac{x_n - \bar{X}}{s} \quad (6)$$

Onde:

$s$  é o desvio padrão

$\bar{X}$  é a média

### 3.8. Estimativa da Incerteza do MR

A incerteza padrão combinada é a raiz quadrada da soma dos quadrados das incertezas individuais obtidas nos estudos de caracterização, de homogeneidade e de estabilidade, calculada através da Equação 7:

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

Onde:

$u_{\text{combinada}}$  = incerteza combinada referente à certificação

$u_c$  = incerteza referente à caracterização

$u_h$  = incerteza referente à homogeneidade

$u_e$  = incerteza referente à estabilidade de longa duração

A incerteza expandida ( $U$ ) é expressa como o produto entre a incerteza combinada ( $u_{\text{combinada}}$ ) e o fator de abrangência ( $k$ ), que, neste estudo, foi considerado igual a 2. Assim, a incerteza expandida é expressa (Equação 8), como se segue:

$$U = u_{\text{combinada}} \cdot k \quad (8)$$

Após os cálculos acima descritos, os valores de referência e suas respectivas incertezas expandidas [13] que foram utilizados para este EP estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Valores de referência dos parâmetros analisados neste EP

Parâmetros	Valores de referência U ( $k=2$ ; NC=95%)	T (°C)
Teor de água	(0,543 ± 0,039) %m/m	20,0
Condutividade	(1,344 ± 0,688) $\mu\text{S cm}^{-1}$	25,0
pH	(6,682 ± 0,19)	25,0
Massa específica	(0,79085 ± 0,00017) $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	20,0
Teor alcoólico	(99,56 ± 0,08) INPM, %m/m	20,0

## 4. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios

### 4.1. Testes Estatísticos

#### 4.1.1. Cálculo do z-score

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios o índice  $z$  ( $z$ -score) [6,14] é calculado representando uma medida da distância referente ao laboratório em relação aos valores de referência do ensaio de proficiência. O  $z$ -score é definido na Equação 9.

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

onde:

$y_{\text{ref}}$  = valor de referência (Inmetro);

$y$  = resultado do laboratório  $i$ ;

$s$  = desvio padrão das médias dos laboratórios

A interpretação do  $z$ -score é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2$  Resultado Satisfatório

$2 < |z| < 3$  Resultado Questionável

$|z| \geq 3$  Resultado Insatisfatório

#### 4.1.2. Repetitividade e Reprodutibilidade

O desvio padrão referente à repetitividade e reprodutibilidade [6,15] das medições dos laboratórios foram calculados segundo as Equações 10 e 11 com auxílio das Equações 12 a 14.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad (10)$$

$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2 \quad (11)$$

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta} \quad (12)$$

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - \bar{Y})^2 \quad (13)$$

$$\eta = \frac{1}{p-1} \left[ \sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (14)$$

onde:

$n_i$  = número de repetições de cada laboratório

$p$  = número total de laboratórios

$\bar{Y}$  = média total

$y_i$  = média de cada laboratório

$s_i$  = desvio padrão de cada laboratório

$s_r$  = desvio padrão referente à repetitividade

$s_l$  = desvio padrão entre laboratórios

$s_R$  = desvio padrão referente à reprodutibilidade.

O Protocolo deste EP requisitou que os laboratórios realizassem as medições para cada parâmetro, através das metodologias de rotina. Com base nos formulários de registro dos resultados, verificaram-se algumas variações nas metodologias descritas pelos laboratórios, tais como o número de medições, o controle de temperatura, o uso de equipamentos calibrados e os materiais de referência certificados utilizados. Uma possível dispersão de resultados apresentados poderá ser atribuída a estes procedimentos.

## 4.2. Resultados dos Laboratórios Participantes

Todos os resultados reportados pelos laboratórios, para cada parâmetro, são apresentados em tabelas. Em seqüência, os dados são apresentados de forma gráfica com objetivo de facilitar a interpretação dos mesmos.

Para a interpretação dos gráficos, devem-se considerar as seguintes definições:

- A linha azul-escura tracejada representa o valor de referência (Ref). O valor da incerteza combinada é dado por  $u_{\text{combinada}}$ ;
- intervalo entre,  $\text{Ref} \pm 1 \cdot u_{\text{combinada}}$  isto é, dois desvios do valor de referência, é definido entre as linhas cinza pontilhadas;
- intervalo entre  $\text{Ref} \pm 2 \cdot u_{\text{combinada}}$ , ou seja, quatro desvios do valor de referência, é definido entre as linhas azuis.
- intervalo entre  $\text{Ref} \pm 3 \cdot u_{\text{combinada}}$ , equivalente a seis desvios do valor de referência, é definido entre as linhas vermelhas.

A seqüência dos laboratórios, no eixo da abscissa, foi determinada de acordo com a ordem crescente dos desvios de suas respectivas médias em relação ao valor de referência. No gráfico, os pontos vermelhos indicam os valores declarados pelos laboratórios. Pontos coincidentes são marcados com traços vermelhos para que a visualização dos dados se torne mais clara. Os valores médios de cada laboratório foram calculados e estão indicados pelos pontos azuis.

### 4.2.1. Teor de Água

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão considerados neste parâmetro do EP estão mostrados na Tabela 29.

Tabela 29. Resultados dos laboratórios referentes ao parâmetro teor de água

Código dos Laboratórios	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média (%m/m)	Desvio padrão (%m/m)
AG14	0,68	0,68	0,69	0,71	0,70	0,69	0,01
AG27	0,63	0,61	0,62	0,61	0,63	0,62	0,01
AG44	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
AG66	0,5524	0,5526	0,5531	0,5526	0,5526	0,5527	0,0003
AG84	0,56	0,54	0,55	0,55	0,54	0,55	0,01
AG87	0,5808	0,5805	0,5830	0,5815	0,5814	0,5814	0,0010

A Figura 1 ilustra os dados contidos na Tabela 29 de forma gráfica. O valor de referência, Ref, adotado para o teor de água 0,543 %m/m e sua incerteza combinada,  $u_{\text{combinada}}$ , 0,020195 %m/m.

Os valores medidos, para o teor de água, estão dispersos entre os valores aproximados: 0,50 e 0,70 (dispersão global). A dispersão dos valores referente a cada laboratório (dispersão individual) pode ser observada no gráfico. Com isso pode-se concluir que:

- A dispersão individual dos laboratórios é menor que a dispersão global.
- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos.
- No geral, as medições do parâmetro, reportados pelos laboratórios, apresentaram valores acima do valor de referência.
- Entre as linhas azul e vermelha, um laboratório apresenta valores acima do valor de referência, isto é  $Ref \pm 1.u_{combinada}$  e o valor está compreendido entre (0,523; 0,563).
- As linhas azuis definem o intervalo entre (0,504; 0,582) que são quatro desvios do valor de referência, isto é,  $Ref \pm 2.u_{combinada}$ . Três laboratórios possuem os valores médios nesse intervalo.
- Dois laboratórios apresentaram valores médios fora da faixa compreendidas entre as linhas vermelhas (0,485; 0,602), definidos por  $Ref \pm 3.u_{combinada}$ .

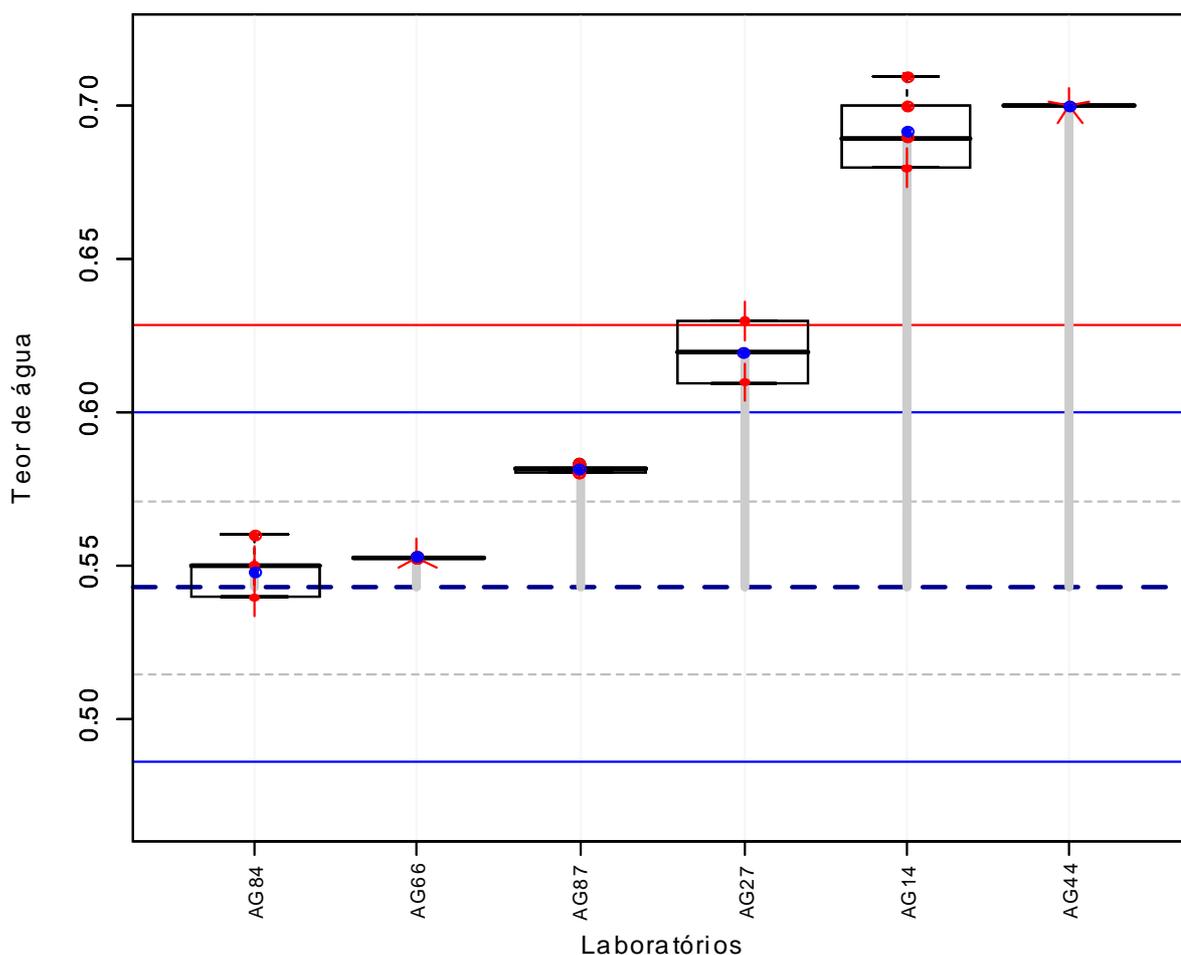


Figura 1. Resultados com dispersão da medição de teor de água dos laboratórios participantes

#### 4.2.1.1. Repetitividade e Reprodutibilidade

Para a verificação dos resultados de repetitividade e reprodutibilidade referentes à medição de teor de água, obteve-se os valores de 1,22 e 10,99%, respectivamente, para um nível de confiança de 95%. A variância dos resultados apresentados entre os laboratórios foi de 10,92%.

#### 4.2.2. Condutividade Eletrolítica

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão considerados neste parâmetro do EP estão mostrados na Tabela 30.

Tabela 30. Resultados dos laboratórios referente ao parâmetro condutividade eletrolítica

Código dos Laboratórios	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Desvio padrão ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )
CE03	1,379	1,394	1,398	1,406	1,416	1,399	0,014
CE09	1,513	1,516	1,533			1,521	0,011
CE10	0,79	0,79	0,79			0,79	0,00
CE13	1,483	1,484	1,492	1,506	1,513	1,496	0,013
CE19	1,7	1,8	1,7			1,73	0,06
CE26	0,964	0,899	0,911	0,86	0,891	0,905	0,038
CE32	1,112	1,120	1,114	1,119		1,116	0,004
CE38	1,59	1,56	1,56	1,54	1,53	1,56	0,02
CE42	1,667	1,732	1,807	1,659	1,580	1,689	0,085
CE47	1,65	1,65	1,64	1,64	1,64	1,64	0,01
CE50	1,591	1,589	1,581			1,587	0,005
CE53	0,67	0,66	0,69			0,67	0,02
CE59	1,970	1,976	1,971	1,977	1,979	1,975	0,004
CE61	1,52	1,49	1,50	1,51	1,52	1,51	0,01
CE63	1,57	1,56	1,56	1,57	1,57	1,57	0,01
CE75	0,945	0,963	0,945			0,951	0,010
CE77	1,543	1,562	1,551	1,519	1,536	1,542	0,016
CE81	0,563	0,562	0,562	0,561	0,561	0,562	0,001
CE89	1,88	1,80	1,79	1,85		1,83	0,04
CE97	1,564	1,562	1,563	1,564	1,565	1,564	0,001
CE99	0,96	0,86	0,94			0,92	0,05
CE100	1,44	1,44	1,46			1,45	0,01

A Figura 2 mostra os valores, dados na Tabela 30. O valor de referência, Ref, foi  $1,34 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e sua incerteza combinada,  $u_{\text{combinada}}$ ,  $0,34 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Os valores medidos para a condutividade estão dispersos entre os valores aproximados: 0,5 e 2,0 (dispersão global). A dispersão dos valores para cada laboratório (dispersão individual) pode ser observada no gráfico. Com isso pode-se concluir que:

- A dispersão individual dos laboratórios é menor que a dispersão global.
- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, mostrando diferenças nas medidas dos mesmos.
- Apenas um laboratório apresentou seu valor médio entre as linhas azul e vermelha, abaixo do valor de referência.
- Os demais laboratórios ficaram compreendidos dentro do intervalo de  $\text{Ref} \pm 2 \cdot u_{\text{combinada}}$ .

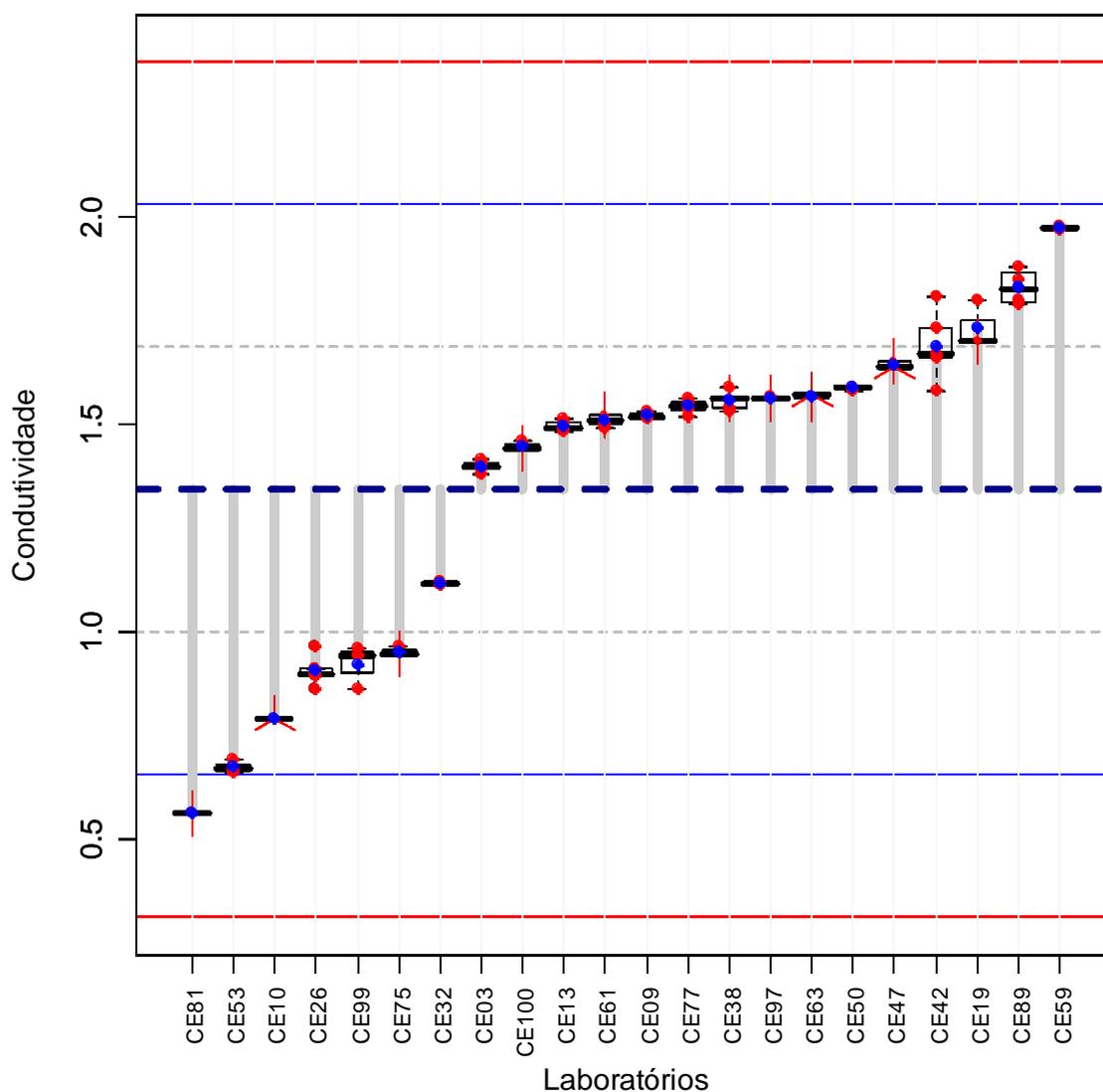


Figura 2. Resultados com dispersão da medição de condutividade dos laboratórios participantes

#### 4.2.2.1. Repetitividade e Reprodutibilidade

Para a verificação dos resultados de repetitividade e reprodutibilidade referentes à medição de condutividade eletrolítica, obteve-se os valores de 1,53 e 28,62%, respectivamente, para um nível de confiança de 95%. A variância dos resultados apresentados entre os laboratórios foi de 28,58%.

#### 4.2.3. pH

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão considerados neste parâmetro do EP estão mostrados na Tabela 31.

Tabela 31. Resultados dos laboratórios referentes ao parâmetro pH

Código dos Laboratórios	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio padrão
PH05	5,7	5,7	5,8	5,7	5,7	5,72	0,04
PH07	5,34	5,36	5,33	5,37	5,31	5,34	0,02
PH08	6,20	6,30	6,39			6,30	0,10
PH18	6,30	6,30	6,30	6,29	6,29	6,30	0,01
PH34	5,04	4,95	4,96	4,93		4,97	0,05
PH36	5,164	5,132	5,131			5,142	0,019
PH55	6,30	6,42	6,27			6,33	0,08
PH64	5,718	5,706	5,771	5,765	5,761	5,744	0,030
PH65	5,3	5,2	5,3	5,2	5,3	5,26	0,05
PH67	5,323	5,358	5,348			5,343	0,018
PH68	7,00	7,02	7,01			7,01	0,01
PH71	4,91	4,92	4,93	4,92	4,92	4,92	0,01
PH76	7,15	6,35	6,60	7,10	7,15	6,87	0,37
PH78	6,72	6,80	6,69			6,74	0,06
PH79	6,84	6,71	6,78	6,76	6,70	6,76	0,06
PH80	6,977	6,850	6,816	6,912	6,865	6,884	0,062
PH83	5,38	5,34	5,39			5,37	0,03
PH85	5,36	5,34	5,29			5,33	0,04
PH93	5,35	5,34	5,36	5,35	5,36	5,35	0,01

A Figura 3 representa graficamente os resultados mostrados na Tabela 31. O valor de referência estabelecido para pH foi de 6,682 e sua incerteza,  $u_{\text{combinada}}$ , 0,097.

Os valores medidos para pH estão dispersos entre os valores aproximados: 5,0 e 7,2 (dispersão global). A dispersão dos valores referente a cada laboratório (dispersão individual) pode ser observada no gráfico. Com isso pode-se concluir que:

- A dispersão individual dos laboratórios é menor que a dispersão global.
- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos.
- A maior parte dos laboratórios declarou valores abaixo do valor de referência.
- As linhas azuis definem o intervalo entre (6,489; 6,875), isto é,  $\text{Ref} \pm 2 \cdot u_{\text{combinada}}$ . Apenas três laboratórios possuem os valores médios nesse intervalo.
- Somente um laboratório apresentou seu valor médio entre as linhas azul e vermelha.
- Quinze laboratórios apresentaram valores médios fora da faixa compreendidas entre as linhas vermelhas (6,393; 6,972), definidos por  $\text{Ref} \pm 3 \cdot u_{\text{combinada}}$ .

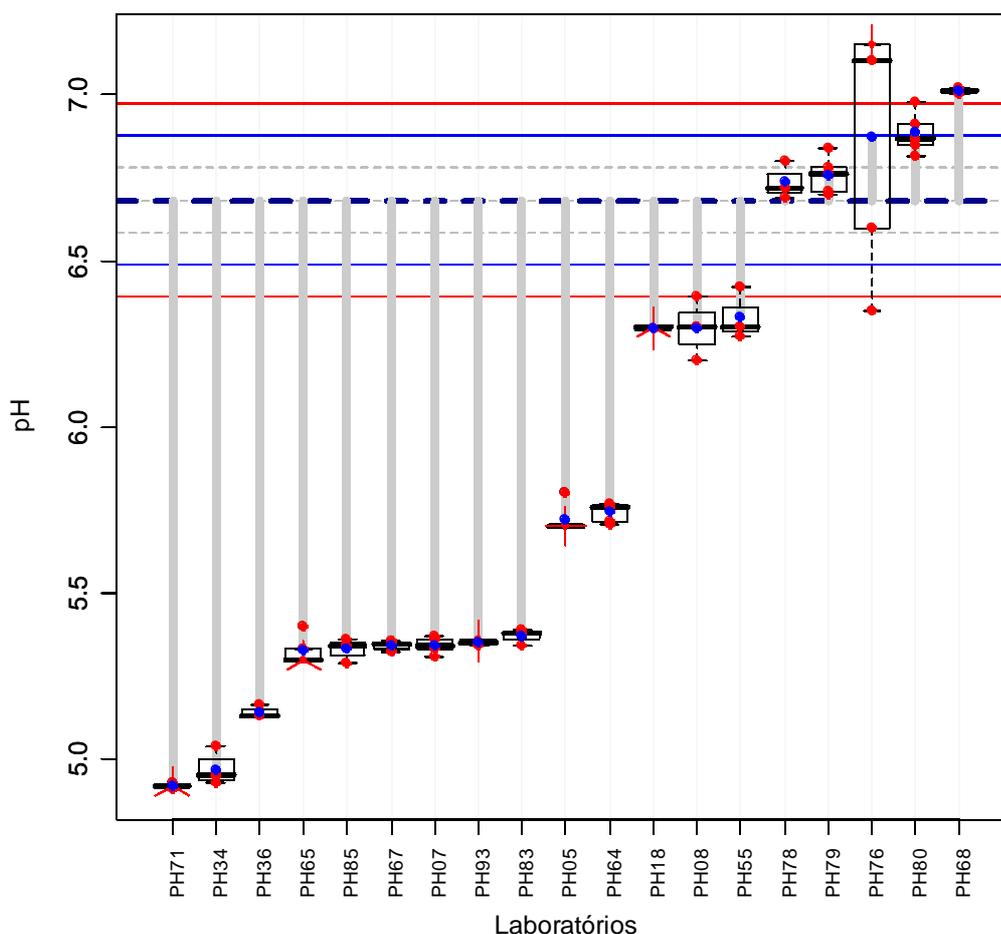


Figura 3. Resultados com dispersão da medição de pH dos laboratórios participantes

É importante destacar que os laboratórios (PH71, PH34, PH36, PH65, PH85, PH67, PH07, PH93, PH83 e PH64) utilizaram eletrodo de pH contendo o eletrólito interno cloreto de lítio (LiCl) em solução de etanol (EtOH) e apresentaram valores de pH menores em relação aos que usaram eletrodo de pH contendo o eletrólito cloreto de potássio (KCl).

#### 4.2.3.1. Repetitividade e Reprodutibilidade

Para a verificação dos resultados de repetitividade e reprodutibilidade referentes à medição de pH, obteve-se os valores de 1,78 e 12,46%, respectivamente, para um nível de confiança de 95%. A variância dos resultados apresentados entre os laboratórios foi de 12,33%.

#### 4.2.4. Massa específica

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão considerados neste parâmetro do EP estão mostrados na Tabela 32.

Tabela 32. Resultados dos laboratórios referentes ao parâmetro massa específica

Código dos Laboratórios	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio padrão (g/cm <sup>3</sup> )
M01	0,791060	0,791080	0,791058	0,791078	0,791165	0,791088	0,00004
M06	0,79087	0,79087	0,79078	0,79087	0,79078	0,79083	0,00005
M12	0,7913	0,7918	0,7916	0,7912	0,7915	0,7915	0,0002
M16	0,7911	0,7910	0,7910	0,7909	0,7910	0,7910	0,0001
M30	0,7905	0,7905	0,7906	0,7906	0,7906	0,7906	0,0001
M31	0,7915	0,7913	0,7917	0,7913	0,7915	0,7915	0,0002
M35	0,7911	0,7911	0,7911	0,7911	0,7911	0,7911	0,0000
M40	0,79092	0,79094	0,79093	0,79096	0,79094	0,79094	0,00001
M43	0,7912	0,7910	0,7910	0,7911	0,7911	0,7911	0,0001
M49	0,7922	0,7922	0,7922	0,7922	0,7922	0,7922	0,0000
M51	0,7911	0,7910	0,7910	0,7910	0,7911	0,7910	0,0001
M54	0,7905	0,7905	0,7905	0,7905	0,7905	0,7905	0,0000
M60	0,7908	0,7909	0,7909	0,7909	0,7909	0,79088	0,00004
M72	0,7899	0,7906	0,7926	0,7927	0,7921	0,7916	0,0013
M86	0,7914	0,7914	0,7914	0,7914	0,7915	0,7914	0,00004
M168	0,7909	0,7909	0,7909	0,7909	0,7909	0,7909	0,0000

O gráfico da Figura 4 representa os resultados reportados da Tabela 32. O valor de referência estabelecido para massa específica foi  $0,79085 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e sua incerteza,  $u_{\text{combinada}}$ ,  $0,00009 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Os valores medidos para massa específica estão dispersos entre os valores aproximados: 0,780 e 0,793 (dispersão global). A dispersão dos valores para cada laboratório (dispersão individual) pode ser observada no gráfico. Com isso pode-se concluir que:

- Pode ser observado que a dispersão individual dos laboratórios é menor que a dispersão global, exceto o laboratório M72.
- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, demonstrando diferenças nas medições dos mesmos.
- Do total de 16 laboratórios que realizaram as medições da massa específica, apenas dois laboratórios apresentaram valores abaixo do valor de referência.
- As linhas azuis definem o intervalo entre (0,79068; 0,79102) que são quatro desvios do valor de referência, isto é,  $\text{Ref} \pm 2 \cdot u_{\text{combinada}}$ . Apenas cinco laboratórios possuem os valores médios nesse intervalo.
- Três laboratórios apresentaram valores médios entre as linhas azuis e vermelhas.
- 50% dos laboratórios apresentaram valores médios fora dos limites compreendidos entre as linhas vermelhas, definidos por  $\text{Ref} \pm 3 \cdot u_{\text{combinada}}$ .

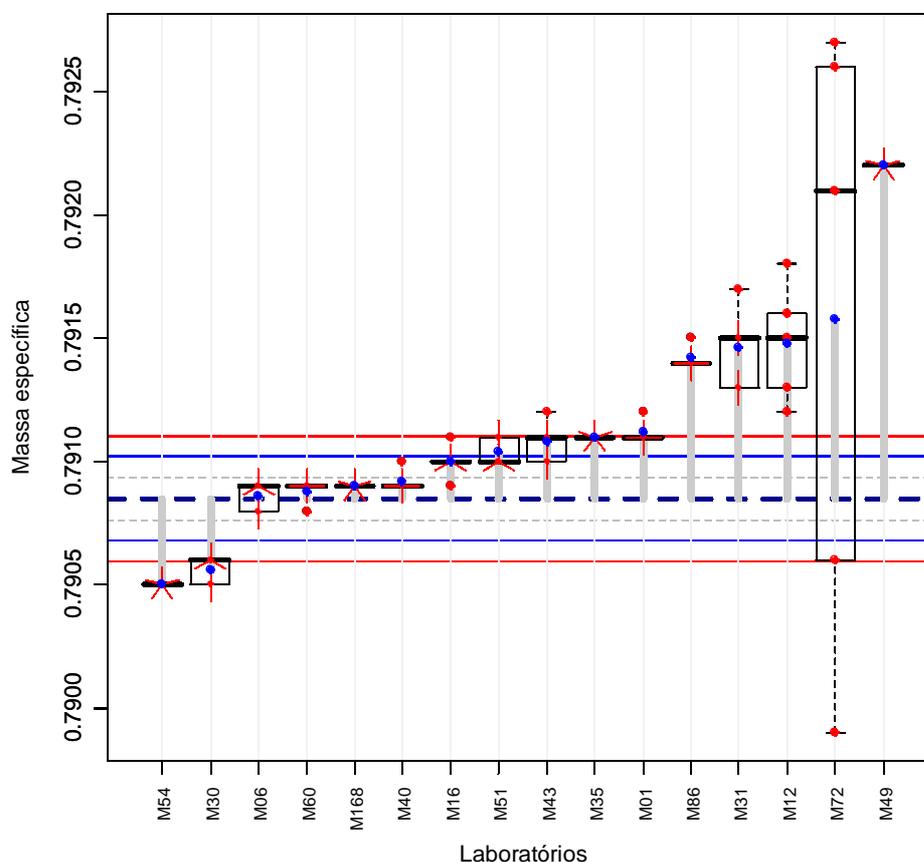


Figura 4. Resultados com dispersão da medição de massa específica dos laboratórios participantes

#### 4.2.4.1. Repetitividade e Reprodutibilidade

Para a verificação dos resultados de repetitividade e reprodutibilidade referentes à medição de massa específica, obteve-se os valores de 0,04 e 0,06%, respectivamente, para um nível de confiança de 95%. A variância dos resultados apresentados entre os laboratórios foi de 0,05%.

#### 4.2.5. Teor Alcoólico

Os resultados reportados de cada laboratório participante, bem como a média e desvio padrão considerados neste parâmetro do EP estão mostrados na Tabela 33.

Tabela 33. Resultados dos laboratórios referentes ao parâmetro teor alcoólico

Código dos Laboratórios	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média (% m/m)	Desvio padrão (% m/m)
AL02	99,6	99,6	99,6	99,6	99,6	99,6	0,0
AL11	99,1	99,1	99,1	99,1	99,1	99,1	0,0
AL15	99,50	99,50	99,53	99,50	99,53	99,51	0,02
AL17	99,3	99,3	99,3	99,3	99,3	99,3	0,0
AL20	99,416	99,409	99,416	99,410	99,382	99,407	0,014
AL37	99,49	99,48	99,49	99,48	99,48	99,484	0,005
AL39	99,6	99,6	99,6	99,6	99,6	99,6	0,0
AL41	99,8	99,6	99,0	98,9	99,1	99,28	0,40
AL46	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	0,0
AL48	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	0,0
AL62	99,4	99,2	99,3	99,4	99,3	99,3	0,08
AL69	99,4	99,4	99,4	99,4	99,4	99,4	0,0
AL70	99,28	99,33	99,21	99,33	99,27	99,28	0,05
AL73	99,42	99,45	99,45	99,44	99,40	99,43	0,02
AL94	99,4	99,4	99,4	99,4	99,4	99,4	0,0
AL115	99,48	99,47	99,46	99,47	99,47	99,47	0,007

A Figura 5 apresenta os resultados de medição dos laboratórios participantes. O valor de referência para o teor alcoólico foi 99,56 INPM, %m/m, e sua incerteza combinada é de 0,04 INPM, %m/m.

Os valores medidos para o teor alcoólico estão dispersos entre os valores aproximados: 98,9 e 99,8 INPM, %m/m (dispersão global). A dispersão dos valores para cada laboratório (dispersão individual) pode ser observada no gráfico. Com isso, pode-se concluir que:

- Pode ser observado que a dispersão individual dos laboratórios é menor que a dispersão global, exceto o laboratório AL41.
- As dispersões dos laboratórios estão em intervalos distintos, evidenciando diferenças nas medições dos mesmos.
- Do total de 16 laboratórios que realizaram as medições do teor alcoólico, apenas dois laboratórios apresentaram valores acima do valor de referência.
- As linhas azuis definem o intervalo entre (99,48; 99,64) que são quatro desvios do valor de referência, isto é,  $Ref \pm 2 \cdot u_{combinada}$ . Somente seis laboratórios possuem os valores médios nesse intervalo.
- Um laboratório, AL115, apresentou seu valor médio entre as linhas azuis e vermelhas.
- Dentre os dezesseis laboratórios que reportaram as estimativas para o valor de teor alcoólico, nove laboratórios apresentaram valores médios fora dos limites compreendidos entre as linhas vermelhas, definidos por  $Ref \pm 3 \cdot u_{combinada}$ .

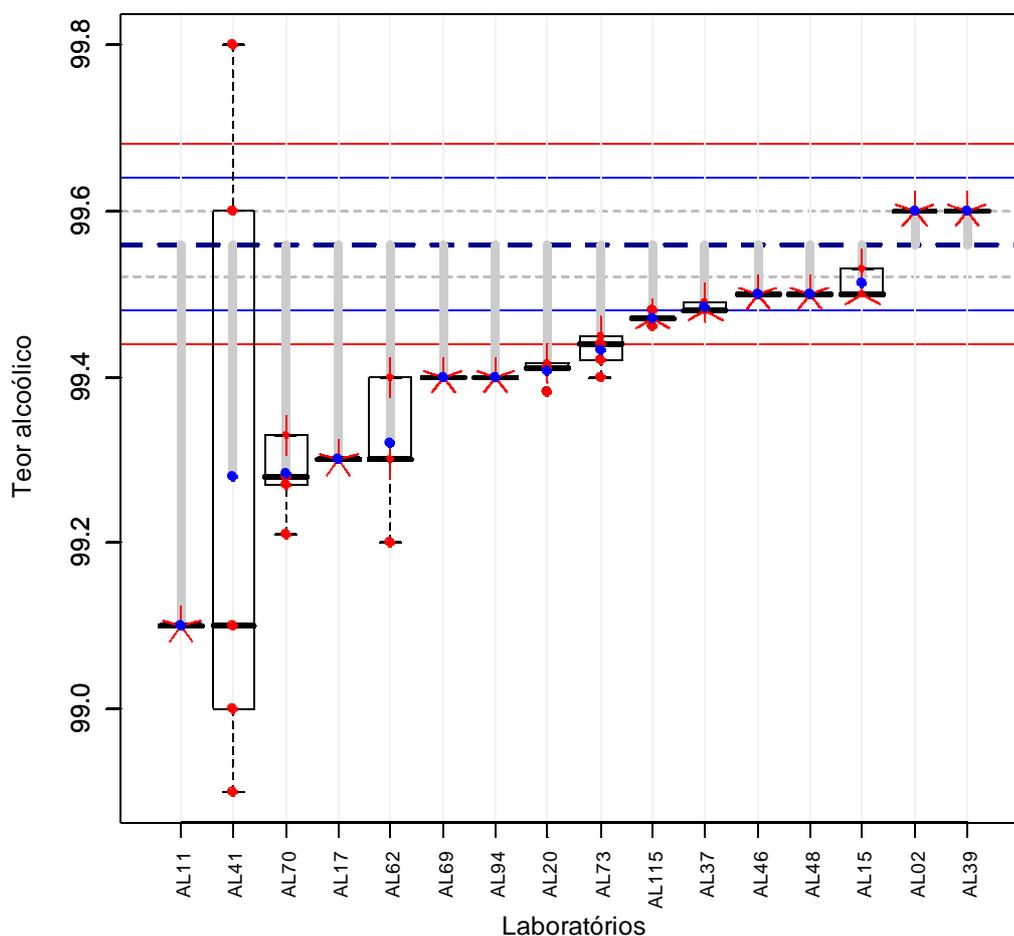


Figura 5. Resultados com dispersão da medição de teor alcoólico dos laboratórios participantes

#### 4.2.5.1. Repetitividade e Reprodutibilidade

Para a verificação dos resultados de repetitividade e reprodutibilidade referentes à medição de teor alcoólico, obteve-se os valores de 0,10 e 0,16%, respectivamente, para um nível de confiança de 95%. A variância dos resultados apresentados entre os laboratórios foi de 0,12%.

### 4.3. Cálculo do z-score

Os resultados obtidos através dos cálculos de z-score para cada laboratório participante nos 5 parâmetros estão apresentados nas tabelas abaixo.

#### 4.3.1. Teor de Água

A Tabela 34 apresenta os resultados obtidos através dos cálculos de z-score para cada laboratório participante das medições de teor de água selecionado para este EP.

Tabela 34. Valores de z-score dos laboratórios referentes ao parâmetro teor de água

Código dos Laboratórios	z-score
AG14	2,212*
AG27	1,143
AG44	2,331*
AG66	0,143
AG84	0,074
AG87	0,571

\*resultado questionável

A Figura 6 apresenta graficamente os resultados da Tabela 34 e verifica-se que dois laboratórios participantes (AG14 e AG44) apresentaram resultados questionáveis, pois os valores absolutos de z-score estão entre 2 e 3.

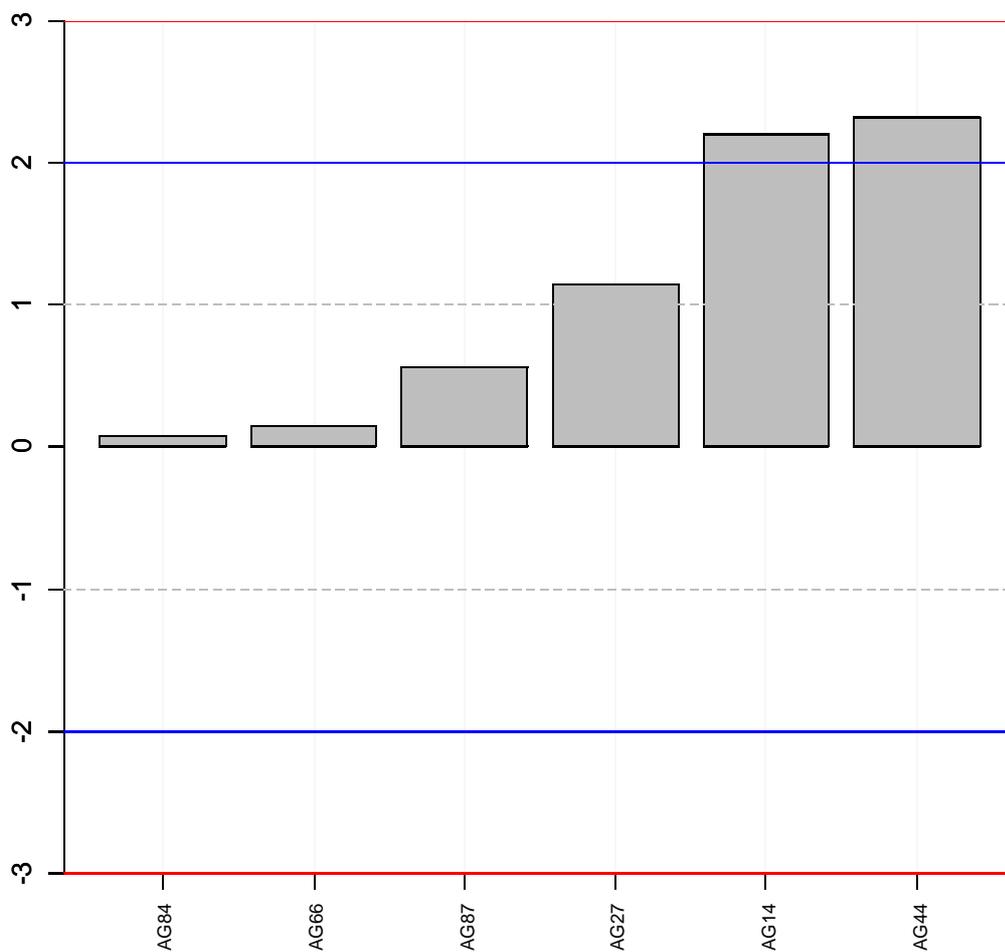


Figura 6. Gráfico de z-score referente à medição do parâmetro teor de água

#### 4.3.2. Condutividade Eletrolítica

A Tabela 35 apresenta os resultados obtidos através dos cálculos de z-score para cada laboratório participante das medições de condutividade.

Tabela 35. Valores de z-score dos laboratórios referentes ao parâmetro condutividade eletrolítica

Código dos Laboratórios	z-score
CE03	0,138
CE09	0,448
CE10	-1,404
CE13	0,384
CE19	0,987
CE26	-1,113
CE32	-0,577
CE38	0,537
CE42	0,874
CE47	0,760
CE50	0,616
CE53	-1,700
CE59	1,598
CE61	0,416
CE63	0,563
CE75	-0,996
CE77	0,502
CE81	-1,982
CE89	1,232
CE97	0,557
CE99	-1,075
CE100	0,260

A Figura 7 ilustra os dados contidos na Tabela 35 em forma gráfica. Observa-se que todos os laboratórios participantes deste parâmetro do EP apresentaram resultados satisfatórios.

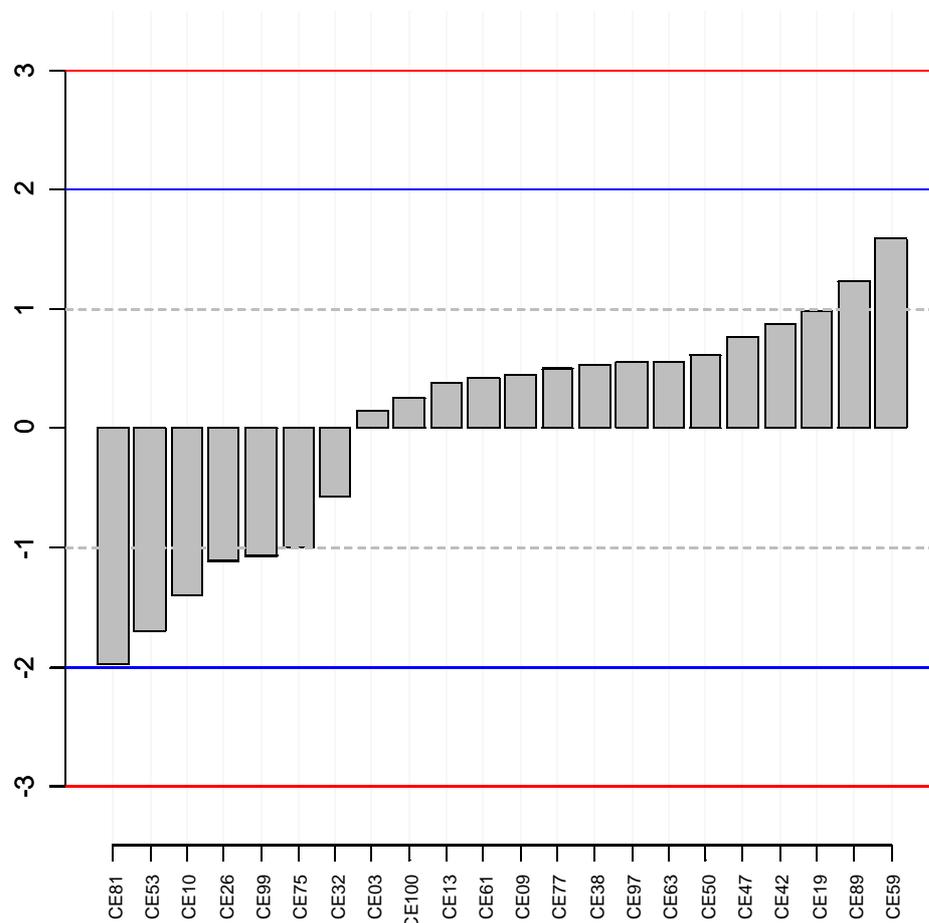


Figura 7. Gráfico de z-score referente à medição do parâmetro condutividade eletrolítica

#### 4.3.3. pH

Na Tabela 36 estão os resultados obtidos dos valores de z-score calculados para cada laboratório participante das medições de pH.

Tabela 36. Valores de z-score calculados dos laboratórios participantes no parâmetro pH

Código dos Laboratórios	z-score
PH05	-1,327
PH07	-1,848
PH08	-0,532
PH18	-0,532
PH34	-2,361*
PH36	-2,124*
PH55	-0,486
PH64	-1,294
PH65	-1,961
PH67	-1,847
PH68	0,452
PH71	-2,430*
PH76	0,259
PH78	0,075
PH79	0,105
PH80	0,279
PH83	-1,810
PH85	-1,865
PH93	-1,835

\*resultado questionável

Pode-se observar pelo gráfico, dado pela Figura 8, que com exceção dos laboratórios PH34, PH36 e PH71, que apresentaram resultados questionáveis, todos os demais laboratórios apresentaram resultados satisfatórios.

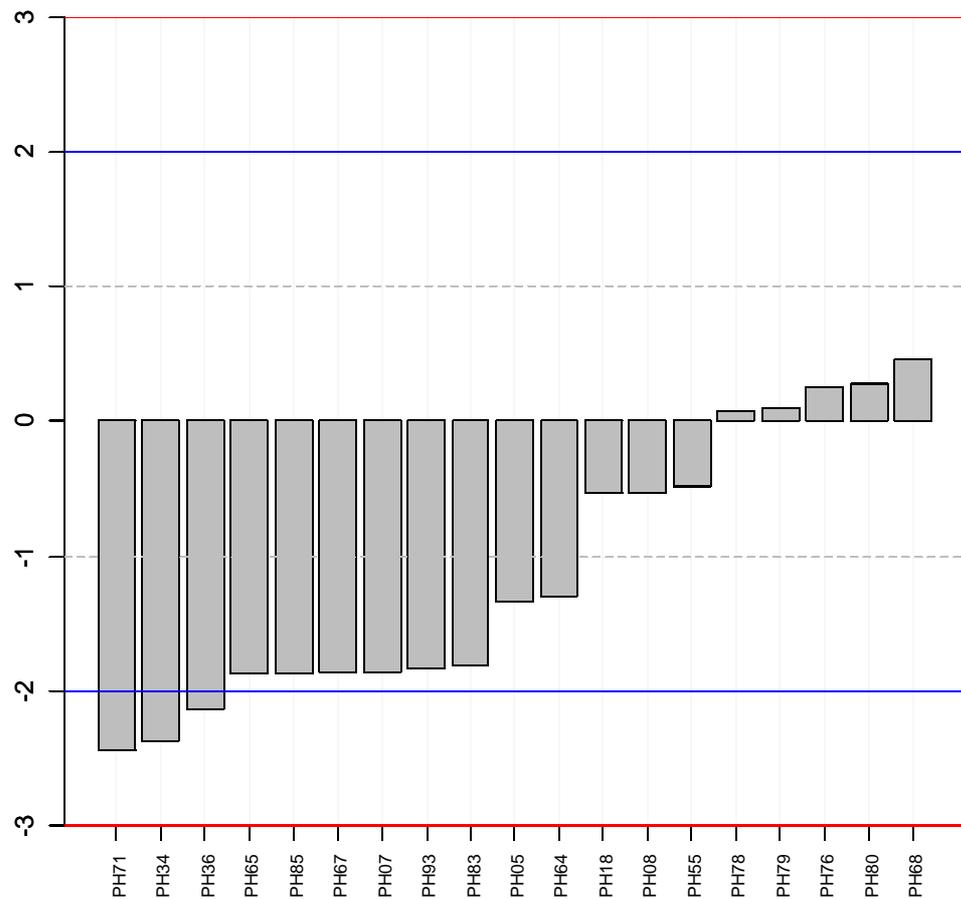


Figura 8. Gráfico de z-score referente à medição do parâmetro pH

#### 4.3.4. Massa Específica

A Tabela 37 apresenta os valores de z-score para a massa específica. O laboratório M49 apresentou resultado insatisfatório, visto que o valor foi 3,209 para o z-score.

Tabela 37. Valores de z-score calculados dos laboratórios participantes no parâmetro massa específica

Código dos Laboratórios	z-score
M01	0,566
M06	-0,038
M12	1,498
M16	0,357
M30	-0,689
M31	1,450
M35	0,594
M40	0,209
M43	0,547
M49	3,209*
M51	0,452
M54	-0,832
M60	0,071
M72	1,735
M86	1,355
M168	0,119

\*resultado insatisfatório

A Figura 9 apresenta graficamente os resultados da Tabela 37 e verifica-se que um laboratório participante (M49) apresentou resultado insatisfatório, pois apresentou valor absoluto de z-score maior que 3.

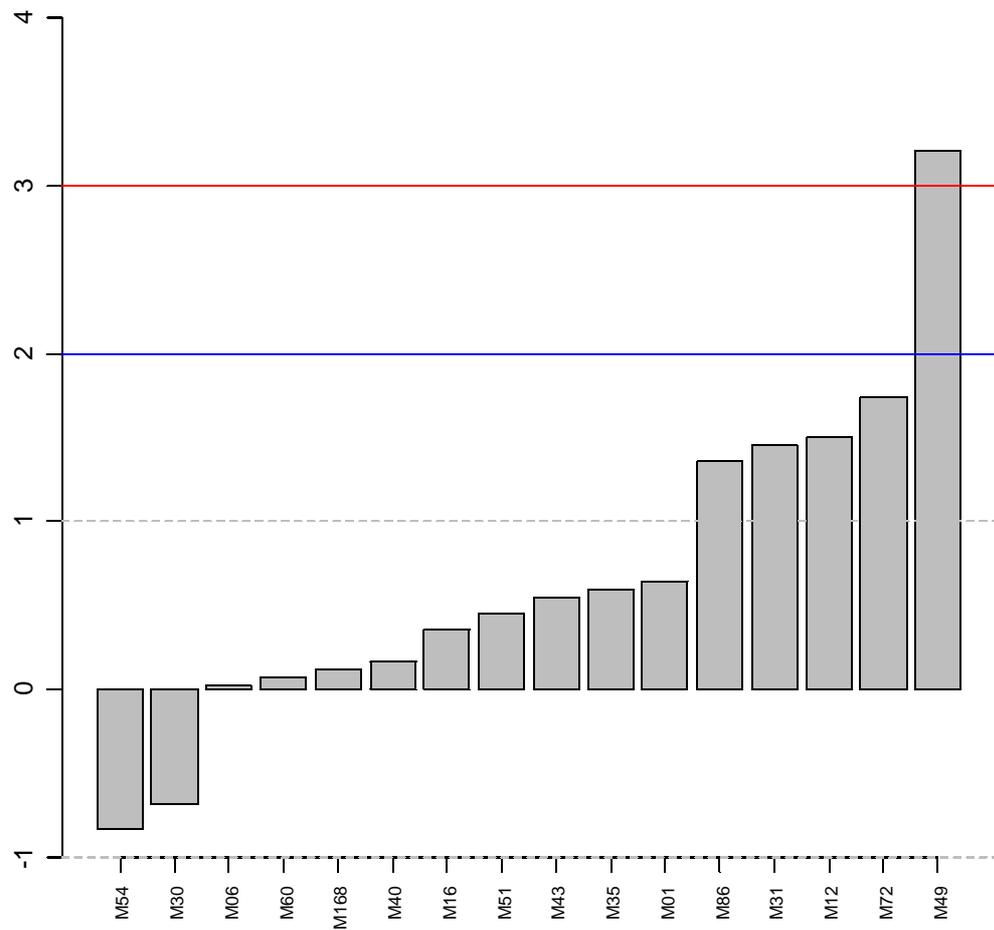


Figura 9. Gráfico de z-score referente à medição do parâmetro massa específica

#### 4.3.5. Teor Alcoólico

Os valores de z-score para o teor alcoólico são apresentados na Tabela 38. Pode ser observado que o laboratório AL11 apresentou resultado insatisfatório (z-score de -3,510) e os laboratórios AL41 e AL70 obtiveram os valores de z-score de -2,137 e -2,106, respectivamente, considerados resultados questionáveis.

Tabela 38. Valores de z-score calculados dos laboratórios participantes no parâmetro teor alcoólico

Código dos Laboratórios	z-score
AL02	0,305
AL11	-3,510**
AL15	-0,366
AL17	-1,984
AL20	-1,171
AL37	-0,580
AL39	0,305
AL41	-2,137*
AL46	-0,458
AL48	-0,458
AL62	-1,831
AL69	-1,221
AL70	-2,106*
AL73	-0,977
AL94	-1,221
AL115	-0,687

\*resultado questionável

\*\* resultado insatisfatório

A Figura 10 apresenta, através de gráfico, os resultados dos cálculos de z-score para cada laboratório participante das medições de teor alcoólico selecionado para este EP.

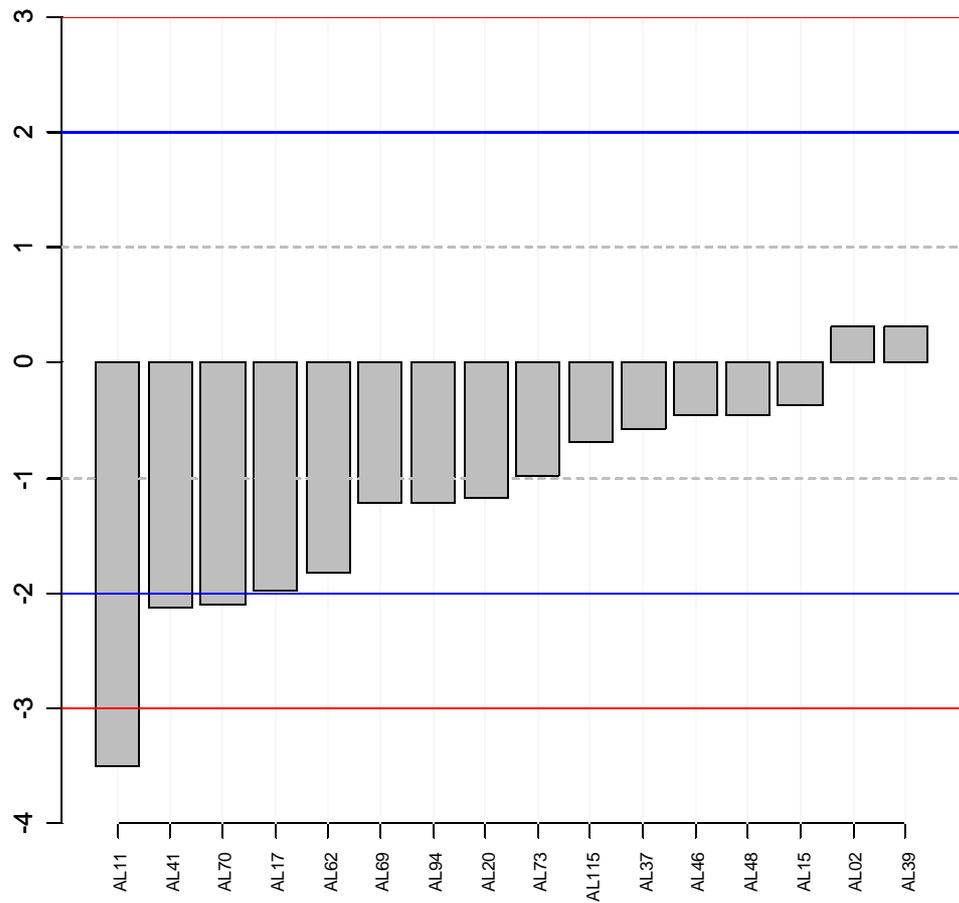


Figura 10. Gráfico de z-score referente à medição do teor alcoólico

Pela Figura 10, pode ser verificado, considerando os valores de z-score, que o resultado do laboratório AL11 é insatisfatório (valor menor que -3) e que os laboratórios AL41 e AL70 reportaram resultados questionáveis (valores entre -2 e -3).

## **5. Conclusões**

Participaram do EP de Álcool Etílico Anidro Combustível vinte e três laboratórios, sendo que nem todos os laboratórios se inscreveram para medir os cinco parâmetros propostos nesta rodada.

De uma forma geral, a análise realizada através dos gráficos de dispersão (Figuras 1 a 5) demonstrou, para todos os parâmetros, que as médias dos valores reportados de cada laboratório estão dispersas em relação aos valores de referência.

Na determinação do parâmetro teor de água, somente seis laboratórios participaram e todos reportaram cinco medições. Cinco laboratórios utilizaram a técnica de titulação Karl Fischer volumétrica, e um único laboratório usou a técnica de densimetria (diferença entre o valor total e o teor de álcool). Baseando-se em testes estatísticos, pode-se concluir que quatro laboratórios apresentaram resultados satisfatórios e dois laboratórios apresentaram resultados questionáveis (AG14 e AG44). Quanto às causas para o desempenho questionável dos dois laboratórios, podem ser atribuídos aos seguintes fatores: a absorção de água pelo AEAC durante a manipulação da amostra e, ainda, possíveis desvios oriundos do equipamento utilizado na análise.

Na determinação do parâmetro condutividade eletrolítica, dentre os vinte e dois laboratórios participantes, a maioria reportou cinco medições, tendo todos os laboratórios apresentado desempenho satisfatório. Verificou-se que os laboratórios utilizaram equipamentos semelhantes para essas medições. Uma vez que a medição desse parâmetro é influenciada pela variação da temperatura e que os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade foram realizados na temperatura de 25,0 °C para a amostra de AEAC, esse valor de temperatura foi adotado para medição desse parâmetro. Sendo assim, a variação de temperatura de medição pode ser uma das causas da dispersão observada nos resultados dos laboratórios.

Na determinação do parâmetro pH, dentre os dezenove laboratórios participantes, a maior parte relatou cinco medições, três laboratórios apresentaram desempenho questionável (PH34, PH36 e PH71) e o restante, desempenho satisfatório. Observou-se que os laboratórios utilizaram medidores de pH acoplados a diferentes tipos de eletrodo nas suas medições. Entre as possíveis causas da divergência entre os resultados de pH dos laboratórios em relação ao valor de referência do MRC podem ser atribuídos: ao tipo de eletrodo, bem como ao procedimento de medição tal como a calibração do medidor e uso de soluções tampão (MRC) na verificação intermediária do instrumento, ao tempo de medição e à temperatura e aos cuidados com a regeneração da membrana de vidro do eletrodo. Entretanto, as diferenças, em unidades de pH, obtidas por alguns laboratórios se justificam em função da metodologia atual de medição de pH em meio não-aquoso, na qual se utilizam

soluções tampão aquosas para a calibração do medidor de pH e mede-se o potencial hidrogeniônico em meio não-aquoso, o que eleva o potencial gerado entre o limite das duas interfaces.

É importante enfatizar que as medições de pH realizadas pelo Laboratório de Eletroquímica (Label) da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro, seguiram um procedimento que contempla tanto a Norma ABNT 10891(2006) quanto a ASTM D 6423-99, uma vez que não há atualmente uma norma específica para a medição de pH em álcool etílico anidro combustível (AEAC). Os estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade foram realizados a 25,0 °C para a amostra de AEAC e esse valor de temperatura foi estabelecido para a medição desse parâmetro em função da certificação das soluções tampão de pH (MRC) ser realizada na temperatura de 25,0 °C. Deve-se ressaltar, ainda, que as medições de pH foram realizadas em matriz alcoólica e que não têm relação com medições de pH em matriz aquosa.

Na determinação do parâmetro massa específica, dentre os dezesseis laboratórios participantes, todos reportaram cinco medições e somente um laboratório apresentou desempenho insatisfatório (M49). É importante salientar que para a medição dessa grandeza, a maioria dos laboratórios usou densímetro digital, um laboratório empregou picnômetro e três utilizaram densímetro de vidro. Quanto à temperatura, todos os laboratórios relataram que as medições foram feitas a 20°C.

Na determinação do parâmetro teor alcoólico, dentre os dezesseis laboratórios participantes, todos relataram cinco medições, sendo que dois laboratórios apresentaram desempenho questionável (AL41 e AL70) e um laboratório apresentou desempenho insatisfatório (AL11). Cabe ressaltar que, para a medição desse parâmetro, dez laboratórios usaram a Tabela de conversão dos valores de massa específica para teor alcoólico, na temperatura de 20 °C, referenciada pela Norma NBR 5992 e seis laboratórios reportaram leituras diretamente dos equipamentos, não tendo esclarecido qual tabela de conversão utilizada.

Tendo em vista todas as considerações que foram descritas anteriormente, referentes às medições dos cinco parâmetros em amostras de Álcool Etílico Anidro Combustível analisados nesse EP, verifica-se que um dos principais fatores que influenciam no desempenho dos laboratórios é o procedimento utilizado na realização das medições.

Com relação à medição dos parâmetros pH e condutividade eletrolítica, vale destacar, que as medições devem ser realizadas na temperatura determinada para o ensaio, já que tanto o valor de pH quanto de condutividade eletrolítica variam com a temperatura de medição.

Outra importante questão está relacionada com a estimativa de incerteza de medição. Para isso, cada laboratório deve estimar a sua incerteza de medição contemplando todas as fontes de incertezas conhecidas e que influenciam diretamente na sua medição.

Finalmente, deve-se ressaltar a importância da participação dos laboratórios em exercícios de EP, pois além de ser uma forma de aperfeiçoamento, proporciona ao laboratório uma ferramenta para monitorar seus procedimentos de análises usados na rotina, apresentando controle de suas medições, tornando-o capaz de desempenhar medições com confiabilidade. Desta forma, o laboratório deve se conscientizar da importância em continuar a participar de EP, a fim de garantir a melhoria de seus resultados e a confiabilidade de suas medições.

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] Programa Brasileiro para Padronização e Certificação de Biocombustíveis, [www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br), acessado em 12.08.2007.
- [2] Resolução da ANP 36-07/12/2005 para especificação do álcool combustível.
- [3] Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência em Laboratórios Analíticos (Químicos), documento traduzido do *Journal of AOC International Gaithersburg*, Maryland, Estados Unidos, v. 76, nº 4, 1993.
- [4] van der Veen, A. M. H., "Measurement uncertainty in proficiency testing", CD da Escola Avançada de Metrologia em Química, Inmetro, novembro 2003.
- [5] ASTM E 826, "Standard practice for testing homogeneity of materials for development of reference materials", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa, 1996.
- [6] NBR ISO Guia 30, "Termos e definições relacionados com materiais de referência", 2000.
- [7] ISO GUIDE 15212-1, "Oscillation-type density meters- Part 1: Laboratory Instruments", 1998.
- [8] ISO GUIDE 15212-1, "Oscillation-type density meters- Part 2: Process Instruments for Homogeneous Liquids", 2002.
- [9] NBR 5992, Determinação da massa específica e do teor alcoólico do álcool etílico e suas misturas com água, 1980.
- [10] ISO/IEC GUIDE 35, "Reference materials. General and statistical principles for certification", 2006.
- [11] Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, v. 78, nº1, pp. 145-196, 2006.
- [12] ISO 5725 (E), "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results", 1994.
- [13] Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição, 3ª edição brasileira, ABNT / Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [14] NBR ISO Guia 43 Parte I, "Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais", 1999.
- [15] Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM, Portaria Inmetro 029 de 1995, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003.

## 7. Laboratórios Participantes

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas	amedeiros@anp.gov.br hcolares@anp.gov.br
Centro de Tecnologia Canaveira – CTC Laboratório de Análises	wokimar@ctc.com.br elmo@ctc.com.br
Companhia Petroquímica do Sul – COPESUL Laboratório de Controle de Qualidade da COPESUL	sara@copesul.com.br
CQA Laboratórios – Centro de Qualidade Analítica Centro de Qualidade Analítica Ltda	valentim@cqa.com.br
DIGICROM Analítica Ltda DIGIMED	emedina@digimed.ind.br digilab@digimed.ind.br
Faculdades Católicas Laboratório de Caracterização de Combustíveis	isapais@rdc.puc-rio.br
Fundação de Apoio Institucional ao Des. Científico e Tecnológico LABCom-CCDM/ UFSCar – Dep. de Engenharia de Materiais	miriam@ccdm.ufscar.br
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC Laboratório de Ensaio em Combustíveis – LEC	sidney.olemar@cetec.br
Fundação de Apoio da UFRGS – FAURGS Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos – CECOM	lcomb@iq.ufrgs.br
Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa – FUNDEP Laboratório de Ensaio Combustíveis - UFMG	combustiveis@qui.ufmg.br barbeira@ufmg.br
Fundação para o Desenvolvimento da UNESP – FUNDUNESP	malu@iq.unesp.br
Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL Centro de P&D de Carnes (CTC) Lab. de Certificação da Qualidade de Carnes e Derivados	lucianam@ital.sp.gov.br gilca@ital.sp.gov.br
INT - Instituto Nacional de Tecnologia	alvarajo@int.gov.br deisemen@int.gov.br
Laboratório de Combustíveis da UFPE – LAC/UFPE	fahonorato_ufpe@hotmail.com
Mettler Toledo Indústria e Comércio Ltda	julio.bessa@mt.com
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro Laboratório de Absorção Atômica	laatom@rdc.puc-rio.br
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) Laboratório de Química Inorgânica do Petróleo	felcman@rdc.puc-rio.br mvinhoza@rdc.puc-rio.br

Saybolt Concremat Inspeções Técnicas Ltda Saybolt Concremat – Filial Aratu / Bahia	sayboltbahia.lab@concremat.com.br
Saybolt Concremat Inspeções Técnicas Ltda	silmara@concremat.com.br
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – CETIND Laboratório de Combustíveis	edvaldop@cetind.fieb.org.br
UFRJ/COPPE/PEQ - Programa de Engenharia Química COPPEComb - Centro de Pesquisas e Caracterização de Petróleo e Combustíveis	marcileny@peq.coppe.ufrj.br
Universidade Federal de Mato Grosso Departamento de Química Central Analítica de Combustíveis – CEANC	edinaldo@ufmt.br
Universidade Federal do Rio de Janeiro Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo – LABCOM	labcom@eq.ufrj.br

- Total de participantes: 23 laboratórios
- O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.



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](http://www.inmetro.gov.br) / [pep-dimci@inmetro.gov.br](mailto:pep-dimci@inmetro.gov.br)