RENATA MARTINS HORTA BORGES

A METROLOGIA COMO UM INSTRUMENTO AOS LABORATÓRIOS

O Caso de Laboratórios de Análises de Combustíveis

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (D.Sc.).

Orientadores:
Profa. Adelaide Maria de Souza Antunes, D.Sc.
Prof. Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Rio de Janeiro
2007

RENATA MARTINS HORTA BORGES

A METROLOGIA COMO UM INSTRUMENTO AOS LABORATÓRIOS

O Caso de Laboratórios de Análises de Combustíveis

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (D.Sc.).

Rio de Janeiro, 10 de setembro de 2007.

_____

Adelaide Maria de Souza Antunes, D. Sc.

_____

Luiz Antonio d'Avila, D. Sc.

_____

Suzana Borschiver, D. Sc.

_____

Luís Eduardo Duque Dutra, D. Sc.

_____

Akie Kawakami Ávila, D. Sc.

_____

Lenise de Vasconcellos Fonseca Gonçalves, D. Sc.

_____

Alexandre de Castro Leiras Gomes, D. Sc.

Rio de Janeiro
2007

Ficha Catalográfica

BORGES, Renata Martins Horta

A Metrologia como Instrumento aos Laboratórios: O Caso de Laboratórios de Análises de Combustíveis / Renata Martins Horta Borges. Rio de Janeiro, 2007.

xi, 304f.:il.

(Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007. Orientadores: Adelaide Maria de Souza Antunes, Luiz Antonio d'Avila

1. Metrologia. 2. Incerteza de Medição. 3. Comparações Interlaboratoriais.

I. Antunes, Adelaide Maria de Souza (Orient.). II. d'Avila, Luiz A (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Título.

Ao meu querido pai, Paulo.

AGRADECIMENTOS

- À Deus e a meus anjinhos, a quem sempre agradeço e peço que ilumine meus caminhos e das pessoas que amo.
- Aos meus pais e ao meu amor Léo, pessoas que tanto amo e admiro.
- Ao meu irmão e à Tuti pelo incentivo e amizade dedicados.
- Aos pequeninos Danica e Bob, meus grandes amigos.
- Aos meus orientadores Adelaide e d'Avila por toda a dedicação.
- Ao pessoal do Inmetro e do Siquim que muito me ajudaram, em especial, à Priscila por toda sua paciência.
- Aos amigos que me incentivaram e permitiram a realização deste trabalho: Ronaldo, Athanagilde, Ilse, Paulo Lyra, Paulo Couto e Helena Rêgo.
- Aos integrantes do Lamoc que me motivaram e permitiram ótimas condições de trabalho.

RESUMO

BORGES, Renata Martins Horta. A Metrologia como Instrumento aos Laboratórios: O Caso dos Laboratórios de Combustíveis. Rio de Janeiro, 2007. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

A partir dos anos 90 vêm ocorrendo as mais variadas mudanças nas relações comerciais entre os países. As políticas econômicas atuais dos principais países e dos blocos econômicos estão produzindo novas formas de protecionismo aos mercados. Como é de interesse ampliar o comércio internacional, abrir as portas das economias em desenvolvimento, mas, ao mesmo tempo, preservar a estrutura da economia interna, o mundo se torna cada vez mais complexo no que diz respeito às transações comerciais.
Desta forma, a importância da infra-estrutura tecnológica torna-se um fator diretamente relacionado à competitividade, destacando-se a atuação de institutos e centros de pesquisas, de laboratórios de ensaios e de calibração existentes no País, de maneira que os conceitos relacionados à metrologia, à normalização e aos procedimentos de avaliação da conformidade sejam aplicados. Para se avaliar a confiabilidade e a rastreabilidade metrológica existente no País na área de química, foi feito um levantamento das principais ações realizadas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), comparando-se com o estabelecido em âmbito internacional.
Ao se analisar o caso dos combustíveis automotivos para o desenvolvimento deste trabalho, pôde-se evidenciar que apenas 09 laboratórios de ensaios encontram-se acreditados, não possuindo um escopo de acreditação cobrindo todos os itens das Resoluções da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que especificam os combustíveis comercializados no Brasil. Os laboratórios acreditados em países desenvolvidos sentem necessidade por treinamento especializado em diferentes áreas como validação de métodos, incerteza de medição e comparações interlaboratoriais. Como principal contribuição desta tese, duas ferramentas computacionais foram desenvolvidas, sendo a primeira voltada à estimativa da incerteza de medição, incluindo alguns dos critérios mais importantes relacionados à validação de metodologias analíticas. A segunda ferramenta computacional desenvolvida visa a gestão de comparações interlaboratoriais, podendo ser utilizada tanto para futuros provedores de ensaios de proficiência como por produtores de materiais de referência que tenham interesse em certificar os materiais produzidos por comparações interlaboratoriais. Tal ferramenta também tem significativa importância quando se aborda a organização de comparações em matrizes como o biodiesel e o álcool etílico combustível.

ABSTRACT

BORGES, Renata Martins Horta. The Metrology as a Tool for Laboratories: The Case of Fuel Laboratories. Rio de Janeiro, 2007. Thesis (Doctorate in Chemical and Biochemical Process Technology) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

From the years 90, the more varied changes in the commercial relations between the countries are occurring. The present economic politics of the main countries and of the economic blocks are producing news forms of protectionism to the markets. As it is of interest extend the international trade, open the economies in development, but, at the same time, preserve the structure of the internal economy, the world becomes more and more complex in what concerns the commercial transactions.

In this way, the importance of the technological infrastructure becomes-itself a factor straightly related to the competitiveness, detaching itself the action of institutes and centers of researches, of laboratories of testing and calibration existing in the country, so that the concepts related to the metrology, to the normalization and to the procedures of the conformity assessment are applied. For it be evaluated the reliability and the metrological traceability existing in the country in the area of chemistry, was organized a hoist of the main actions carried out by the National Institute of Metrology, Normalization and Industrial Quality (Inmetro), comparing with the principal activities established in international level.

During the analysis of the case study established for the development of this work, was showed up that only 09 testing laboratories guaranteeded accredtitation, involving analysis of automotive fuels, but not possessing a scope of accreditation covering all of the articles of the ANP Resolutions that specify the fuels traded in Brazil. It was observed the need by training specialized in different areas as validation of methods, measurement uncertainty and proficiency testing. According to this, two softwares were developed. The first one was a tool to estimate the measurement uncertainty, including some of the most important criteria related to the validation of analytical methodologies. The second software developed aims to the management of interlaboratory comparisons and serving also for future proficiency testingproviders and reference material producers that have interest in certify the material produced by interlaboratory comparisons. Such tool also has a significant importance when comparisons involving matrices as biodiesel and alcohol fuel are important.

ÍNDICE GERAL

1. Introdução 1
1.1. A Motivação do Estudo 4
1.2. Objetivos e Contribuições da Tese 6
1.3. Desenvolvimento da Tese 7
2. As Relações Comerciais 10
2.1. Exigências Internacionais para Comercialização de Produtos e Serviços 19
2.2. A Importância de Procedimentos de Avaliação da Conformidade 24
2.3. A Acreditação e as Relações Comerciais 26
3. A Importância da Metrologia 36
3.1. Rastreabilidade Metrológica 45
3.2. A Questão Metrológica no Âmbito Internacional 47
3.3. O Sistema Interamericano de Metrologia 57
3.4. A Direta Relação com os Organismos de Acreditação 60
3.5. A Metrologia Química no Brasil 62
3.5.1. A Metrologia Química 67
3.6. Abordando a Necessidade de Controle Metrológico 70
4. Estudo de Caso - A Questão dos Combustíveis Automotivos 94
4.1. A Matriz Energética Brasileira com Ênfase em Combustíveis Automotivos 96
4.2. Uma análise sobre a garantia da qualidade dos combustíveis automotivos no Brasil 109
4.2.1. Controle Metrológico na Análise dos Combustíveis Automotivos 117
4.3. A Importância da Acreditação pelos Governos 126
4.4. A Questão da Exportação de Álcool Etílico Combustível 131
4.5. A Questão Ambiental e a Direta Relação com os Investimentos para a Qualidade dos Combustíveis Automotivos 135
5. A Estimativa da Incerteza de Medição como um Instrumento de Confiabilidade aos Laboratórios Nacionais 143
5.1. Metodologia Empregada ao Desenvolvimento da Ferramenta Computacional 153
5.2. Abordando a Questão da Incerteza de Medição de Parâmetros Físico-Químicos em Combustíveis Automotivos 171

6. A Importância das Comparações Interlaboratoriais 186
6.1. Provedores de Ensaios de Proficiência 189
6.1.1. Acreditação de Provedores de Ensaios de Proficiência 190
6.1.2. A Gestão dos Provedores de Ensaios de Proficiência 195
6.2. Metodologia Empregada ao Desenvolvimento da Ferramenta Computacional para Comparações Interlaboratoriais 203
6.3. A Estrutura do Programa Desenvolvido 211
6.3.1. Abordando o Programa Desenvolvido 222
Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros 261
Referências Bibliográficas 268
Anexo I 290
Anexo II 296
1. Questionário submetido e respondido por um representante do Insituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. 296
2. Questionário submetido e respondido por um representante da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 299
3. Questionário submetido e respondido por um representante do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. 302

LISTA DE SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA Agência Nacional de Águas
ANP Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APLAC Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation
ASTM American Society for Testing and Materials
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BIPM Bureau Internacional de Pesos e Medidas
CBAC Comitê Brasileiro de Avaliação da Conformidade
CBM Comitê Brasileiro de Metrologia
CBN Comitê Brasileiro de Normalização
CC Comitê Consultivo
CENAM Centro Nacional de Metrología
Cgcre Coordenação Geral de Acreditação
CGPM Conferência Geral de Pesos e Medidas
CIPM Comitê Internacional de Pesos e Medidas
CITAC Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry
CMC Calibration and Measurement Capabilities
CONACRE Comitê Nacional de Credenciamento
CONMETRO Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
DICLA Divisão de Acreditação de Laboratórios de Calibração e Ensaios
Dimci Diretoria de Metrologia Científica e Industrial
DSH/ON Divisão do Serviço da Hora do Observatório Nacional
EA European co-operation for Accreditation
EURACHEM Focus for Analytical Chemistry in Europe
EUROMET European Metrology Collaboration
GATT *General Agreement on Tariffs and Trade*
IAAC InterAmerican Accreditation Cooperation
IDEC Instituto de Defesa do Consumidor
IEC International Electrotechnical Commission
ILAC International Laboratory Accreditation Cooperation
INM Instituto Nacional de Metrologia
Inmetro Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.
IRD Instituto de Radioproteção e Dosimetria
IRMM Institute for Reference Materials and Measurements
ISO International Organization for Standardization
ISO/CASCO ISO Conformity Assessment Committee
ISO/GUM Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
IUPAP International Union of Pure and Applied Physics
JCRB Joint Committee of the Regional Metrology Organizations and the BIPM
LABCOM Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro
MOU Memorando de Entendimento da ILAC
MRA Mutual Recognition Arrangement
NBR Norma Brasileira Registrada
NIST National Institute of Standards and Technology

OEA Organização dos Estados Americanos
OIML International Organization of Legal Metrology
OMC Organização Mundial do Comércio
ORM Organização Regional de Metrologia
PIB Produto Interno Bruto
PTB Physikalish-Technische Bundesanstalt
RBC Rede Brasileira de Calibração
RBLE Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaios
SI Sistema Internacional de Unidades
SIM Sistema Interamericano de Metrologia
SINMETRO Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.
TAG 4 Technical Advisory Group on Metrology 4
TBT Agreement (***T****echnical* ***B****arrier to* ***T****rade*)
TIB Tecnologia Industrial Básica
UFRJ Universidade Federal do Rio de Janeiro
VIM Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia

CAPÍTULO 1

1. Introdução

Após uma série de Rodadas de Negociações, o estabelecimento da Organização Mundial do Comércio ao final da Rodada Uruguai permitiu uma gama de ações de forma a promover à ampliação das relações comerciais, dentre elas a negociação e o estabelecimento, em 1994, de um novo Acordo sobre Barreiras Técnicas, o TBT Agreement (***T****echnical* ***B****arrier to* ***T****rade*). As disposições do TBT definem que os países signatários de tal Acordo não devem produzir exigências técnicas, como normas, regulamentos técnicos e procedimentos de avaliação da conformidade, que criem obstáculos ou barreiras técnicas ao comércio internacional. Exigências técnicas, voluntárias ou obrigatórias, são freqüentemente utilizadas como formas dissimuladas de proteção de mercados nacionais, revelando-se importante fator limitador à livre circulação de mercadorias (Inmetro, 2007).

Desta forma, a importância da infra-estrutura tecnológica torna-se um fator diretamente relacionado à competitividade, destacando-se a atuação de institutos e centros de pesquisas, de laboratórios de ensaios e de calibração existentes no País, de forma que os conceitos relacionados à metrologia, à normalização e aos procedimentos de avaliação da conformidade sejam aplicados.

Como os custos relacionados às análises de diferentes produtos, à adequação dos mesmos aos moldes estabelecidos internacionalmente são altos e incidem normalmente sobre o produtor, têm sido estabelecidos acordos de reconhecimento mútuo dos procedimentos de avaliação da conformidade, cujo objetivo principal é fazer com que os resultados de uma avaliação sejam reconhecidos internacionalmente, ou seja, "testado uma vez, aceito em qualquer lugar" (Inmetro, 2007).

Com um panorama mundial marcado por um novo dinamismo econômico, baseado na ampliação da demanda por produtos e processos diferenciados, viabilizados pelo desenvolvimento intensivo e acelerado de novas tecnologias e novas formas de

organização, o Governo Federal, através do Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), publicou o documento instituindo a Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior do País.

Tal Política tem como principais objetivos o aumento da eficiência da estrutura produtiva brasileira, além do aumento da capacidade de inovação das empresas e expansão de suas atividades de exportação. Desta forma, busca-se ampliar a inserção do País no comércio internacional, estimulando os setores onde o Brasil tem maior capacidade ou necessidade de desenvolver vantagens competitivas. Como trata-se de uma Política coordenada e operacionalizada por grupos de trabalho de natureza interministerial, as diretrizes nela instituídas envolvem ações de governo como um conjunto integrado, articulando o estímulo à eficiência produtiva, ao comércio exterior, à inovação e ao desenvolvimento tecnológico, tornando-os vetores da atividade industrial.

Ainda com relação às diretrizes delineadas na Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior pode-se destacar que os objetivos do Governo Federal estão ligados à elevação do patamar de exportações com a valorização de recursos e produtos brasileiros, à promoção da capacidade inovadora das empresas via concepção, projeto e desenvolvimento de produtos e processos, ao estímulo às atividades como biotecnologia, software, novos materiais, nanotecnologias, energia renovável, biocombustíveis e atividades derivadas do Protocolo de Kyoto, além de incentivos ao desenvolvimento regional e ao fortalecimento de arranjos produtivos locais.

Para tanto, é enfatizado a necessidade do fortalecimento de instituições públicas e privadas de pesquisa e serviços tecnológicos, inclusive visando à difusão de tecnologia, além da estruturação de laboratórios nacionais que possam reunir infra-estrutura equiparável a observada em âmbito internacional (Brasil, 2003).

Desta forma, uma série de atividades vem sendo desenvolvida em âmbito nacional visando à garantia da qualidade dos produtos brasileiros e à ampliação da inserção dos mesmos em diferentes mercados. Para isso, há a necessidade de que as

normas e os regulamentos técnicos, ferramentas fundamentais às relações comerciais, sejam harmonizados tanto em nível internacional quanto nacional. Com isso, vale destacar a missão da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que busca "prover a sociedade brasileira de conhecimento sistematizado, por meio de documentos normativos, que permita a produção, a comercialização e uso de bens e serviços de forma competitiva e sustentável nos mercados interno e externo, contribuindo para o desenvolvimento científico e tecnológico, proteção do meio ambiente e defesa do consumidor", contribuindo para a integração e a inserção do Brasil no cenário internacional (ABNT, 2007).

No que tange à garantia da qualidade dos produtos, outros dois temas são bastante relevantes, a metrologia e a avaliação da conformidade. Com isso, produtos produzidos com confiabilidade e rastreabilidade metrológica, adequados às normas e regulamentos técnicos internacionais, com a garantia da aplicação de procedimentos de avaliação da conformidade, permitem que qualquer economia possa crescer e atingir os mais diferentes mercados internacionais.

Alinhado às políticas do Governo Federal e assumindo a importância do tema avaliação da conformidade, o Ministério de Ciência e Tecnologia, tem fomentado esta atividade e participado ou apoiado a participação em fóruns e eventos nacionais e internacionais que tratam desta matéria. Tais investimentos são realizados através do Programa de Tecnologia Industrial Básica estabelecido no Brasil. Cabe salientar que o termo Tecnologia Industrial Básica (TIB) foi concebido pela extinta Secretaria de Tecnologia Industrial (STI), do antigo Ministério da Indústria e do Comércio (MIC), no fim da década de 70, com o objetivo de expressar, em um conceito único, as funções básicas de metrologia, normalização e qualidade industrial. No início da década de 1980, o Governo Federal instituiu um Subprograma de Tecnologia Industrial Básica no âmbito do Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT) para a condução do processo de capacitação institucional nas áreas de interesse, constituindo-se na única forma regular de apoio à metrologia, à normalização e aos procedimentos de avaliação da conformidade.

Com relação à área da metrologia, o Programa TIB possibilitou ao Inmetro, o Instituto Nacional de Metrologia, garantir a cadeia da rastreabilidade metrológica necessária aos laboratórios nacionais, além de fomentar projetos de acreditação de laboratórios de calibração e de ensaios, fornecendo serviços com confiabilidade aos diferentes setores da economia. Tal programa também possibilitou a criação do Programa RH-Metrologia, com parcerias do CNPq, CAPES, Organização dos Estados Americanos (OEA) e do setor privado, possibilitando treinamentos e investimentos em fóruns visando a disseminação dos conceitos metrológicos, permitiu a realização de projetos de pesquisa e desenvolvimento em metrologia, além de prestar apoio à criação e consolidação das Redes Metrológicas Estaduais (Brasil, 2001). Ao se abordar o tema metrologia, cabe destacar que segundo o Inmetro, a metrologia consiste na ciência que abrange todos os aspectos teóricos e práticos relativos às medições, constituindo-se numa ferramenta fundamental ao crescimento e à inovação tecnológica, promovendo a competitividade e criando um ambiente favorável ao desenvolvimento científico e industrial em todo e qualquer país (Inmetro, 2007).

Com isso, pode-se notar que as aplicações da metrologia, da normalização e dos procedimentos de avaliação da conformidade são fundamentais para a garantia do acesso a mercados, principalmente aos mercados internacionais, além de garantir a qualidade dos produtos importados e comercializados no mercado interno.

1.1. A Motivação do Estudo

O conhecimento da complexa estrutura metrológica internacional e a sua conexão ao que vem sendo aplicado no Brasil constitui-se num fator importante para que novos investimentos sejam estabelecidos, assim como a ampliação dos serviços metrológicos seja realizada.

Pesquisas internacionais vêm demonstrando a necessidade do correto entendimento dos conceitos relacionados à metrologia e aos procedimentos de avaliação da conformidade, enfatizando que integrantes de laboratórios possuem dúvidas em

relação à aplicação dos requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, em especial, aos requisitos relacionados à validação de métodos analíticos, à estimativa da incerteza de medição e à garantia da qualidade dos resultados de medição através da participação em comparações interlaboratoriais.

Aliado à demanda por treinamentos em incerteza de medição e comparações interlaboratoriais, caberia definir um setor da economia no qual o trabalho poderia ser aplicado. Segundo o Balanço Energético Nacional (MME, 2006), a comercialização de derivados de petróleo influencia diferentes setores da economia, em especial o de transportes, podendo garantir a excelência dos serviços prestados ou a completa insuficiência de crescimento econômico. Além disso, ao se analisar os dados referentes à indústria automobilística nacional, representando 11,5% do PIB em 2005, pode-se constatar que o estudo de caso escolhido para o desenvolvimento deste trabalho, laboratórios que realizam análises de combustíveis automotivos, é bastante representativo para a economia nacional.

Além disso, para que o Brasil consiga suprir o seu mercado interno de combustíveis automotivos e ampliar as suas exportações, há a necessidade de se intensificar o investimento na obtenção de derivados de petróleo compatíveis com os comercializados internacionalmente, além de biocombustíveis com especificações de qualidade adequadas à saúde do cidadão e ao meio ambiente. Tais investimentos promoverão um impacto direto na rede laboratorial nacional capaz de realizar as análises físico-químicas dos combustíveis automotivos. Com isso, os laboratórios deverão buscar a adequação quanto aos critérios metrológicos necessários para garantir a confiabilidade e a rastreabilidade das medições. Tal fato está relacionado, por exemplo, às concentrações de enxofre e de benzeno em combustíveis automotivos, podendo onerar os laboratórios com a necessidade de aquisição de equipamentos capazes de detectar os compostos a um nível de concentração mais baixo que o obtido atualmente.

1.2. Objetivos e Contribuições da Tese

Esta tese visa apresentar as tendências internacionais no que diz respeito às relações comerciais, incluindo aspectos relacionados às diferentes rodadas de negociações já realizadas visando minimizar barreiras técnicas ao comércio.

Ao examinar a questão das barreiras técnicas, este estudo pretende identificar os principais procedimentos de avaliação da conformidade e, como conseqüência, visa enfatizar a questão da acreditação de laboratórios de ensaio e de calibração, incluindo os benefícios gerados com a estruturação de uma rede de laboratórios que possuam a sua competência técnica reconhecida.

Em adição, esta tese visa apresentar as principais atividades relacionadas à metrologia em âmbito internacional, incluindo estudos econômicos que vêm sendo desenvolvidos de forma a se intensificar os benefícios gerados com os Acordos de Reconhecimento Mútuo estabelecidos entre os Institutos Nacionais de Metrologia e, consequentemente, entre os organismos de acreditação. Visa igualmente proceder a uma análise da metrologia nacional, destacando o estabelecimento da metrologia química no Inmetro. Além disso, pretende apresentar a necessidade do controle metrológico no País, evidenciando as principais atividades a serem seguidas para que laboratórios nacionais possam garantir o reconhecimento da sua competência técnica.

Em razão de a área energética ser estratégica ao desenvolvimento do País, este estudo pretende identificar a gama de laboratórios brasileiros aptos a realizarem análises de combustíveis automotivos com sua competência técnica reconhecida de forma que a confiabilidade metrológica tenha sido estabelecida.

Visa o desenvolvimento de duas ferramentas computacionais voltadas à aplicação de requisitos técnicos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, sendo a primeira com o objetivo de se tornar uma ferramenta de fácil e ágil aplicação, onde o usuário poderá ter acesso ao cálculo da estimativa da incerteza de medição do mensurando, incluindo uma visualização gráfica das principais contribuições. Já o

segundo programa tem como objetivo fornecer uma ferramenta a um provedor de um ensaio de proficiência capaz de coordenar, analisar estatisticamente os dados e, como conseqüência, elaborar automaticamente os relatórios de uma comparação interlaboratorial, já que a mesma representa um instrumento potencial para a garantia da qualidade dos serviços prestados pelos laboratórios.

Como a gama de laboratórios brasileiros é extensa, incluindo os laboratórios envolvidos nas análises de combustíveis automotivos, justifica-se a elaboração de ferramentas computacionais que se tornem instrumentos para a análise dos resultados de medição. Isso viabilizaria aos laboratórios informações imprescindíveis para análise e posterior divulgação dos dados, atendendo às normas nacionais e internacionais. Além disso, tais programas poderão fornecer informações importantíssimas para agências reguladoras e organizações formuladoras de políticas públicas, dando subsídios à fiscalização e ao monitoramento da qualidade dos produtos comercializados.

1.3. Desenvolvimento da Tese

Esta tese está organizada em seis capítulos, sendo o primeiro referente a esta introdução, contendo a motivação para o estudo, os objetivos e a contribuição da tese. O segundo Capítulo aborda a importância em se adequar produtos às exigências internacionais buscando ampliar a competitividade nacional, além das inúmeras iniciativas que vêm sendo tomadas materializando-se através de acordos bilaterais, pela formação de blocos regionais e, ainda, em âmbito multilateral por intermédio de rodadas de negociações, visando estimular as relações comerciais, principalmente, salientando a importância da aplicação dos procedimentos de avaliação da conformidade em conjunto com processos de normalização e de aplicação da metrologia.

O Capítulo 3 desta tese aborda as bases relativas à metrologia tanto em âmbito internacional quanto nacional, principalmente no que diz respeito à metrologia química, além de apresentar sua relação direta com as atividades de normalização e de acreditação. No que diz respeito à acreditação, os requisitos técnicos presentes na norma

ABNT NBR ISO/IEC 17025 são apresentados, focando uma discussão sobre os principais pontos de investimento para que um laboratório brasileiro busque o reconhecimento da sua competência técnica.

O Capítulo 4 trata da comercialização de combustíveis automotivos, incluindo neste levantamento dados referentes aos biocombustíveis, assim como a questão da acreditação de laboratórios nacionais ligados a esta área de atuação.

No Capítulo 5 são apresentados inicialmente os trabalhos realizados internacionalmente no que tange o tema estimativa da incerteza de medição e o levantamento das principais ferramentas computacionais disponíveis. Em seguida, é apresentado o desenvolvimento da ferramenta computacional que viabiliza a estimativa da incerteza de medição de diferentes parâmetros físico-químicos em combustíveis automotivos, de forma fácil e ágil, com vistas a disponibilizá-la aos representantes dos laboratórios interessados.

O Capítulo 6 demonstra a importância das comparações interlaboratoriais e faz um levantamento das ferramentas existentes para a correta análise de uma comparação. Neste Capítulo são apresentadas as principais normas técnicas utilizadas internacionalmente e permite a visualização do segundo programa desenvolvido nesta tese que engloba as metodologias mais recentes de análise estatística de dados, além de propiciar a completa organização de uma comparação interlaboratorial. Tal Capítulo também permite uma avaliação das tendências internacionais referentes às novas modalidades de acreditação como a de provedores de ensaios de proficiência e a de produtores de materiais de referência, assim como mostra como o programa desenvolvido pode ser útil para que tais atividades sejam implantadas no Brasil.

Em seguida, são apresentadas as conclusões dos capítulos anteriores propiciando uma visão mais compreensiva da proposta desta tese, além de recomendações para trabalhos futuros.

As referências bibliográficas utilizadas para a fundamentação desta tese encontram-se relacionadas após as conclusões dos capítulos mencionados.

Por fim, são apresentadas, em anexos, informações complementares que dão suporte ao trabalho desenvolvido. Desta forma, o Anexo I mostra as tabelas estatísticas utilizadas na elaboração dos programas desenvolvidos nesta tese e o Anexo II uma pesquisa realizada com provedores de ensaios de proficiência nacionais sobre quais as técnicas estatísticas utilizadas por eles e sobre o interesse em se utilizar o programa de comparações interlaboratoriais desenvolvido nesta tese e apresentado no Capítulo 6.

CAPÍTULO 2

2. As Relações Comerciais

De maneira geral, a história econômica da humanidade pode ser dividida em três grandes ciclos caracterizados pela era agrícola, pela era industrial e pela era da informação, ou pós-industrial. O progresso tecnológico tem sido uma força de mudança dominante na sociedade moderna e a capacidade de inovar vem se tornando a característica mais importante para a garantia da competitividade das organizações. De forma geral, há a necessidade de se incorporar e aplicar conhecimentos nos bens e serviços produzidos e comercializados, destacando-se que os mesmos devem ser disponibilizados de forma adequada à sociedade, passando por critérios de qualidade exigidos internacionalmente (Brasil, 2001).

Para a adequada promoção do comércio internacional, inúmeras iniciativas vêm sendo tomadas materializando-se através de acordos bilaterais, pela formação de blocos regionais e, ainda, em âmbito multilateral por intermédio de rodadas de negociações. Como é consenso ampliar o comércio internacional, abrir as portas das economias em desenvolvimento, mas, ao mesmo tempo, preservar a estrutura da economia interna, o mundo se torna cada vez mais complexo no que diz respeito às transações comerciais. Para tanto, cabe uma breve abordagem sobre o sistema multilateral de comércio estabelecido internacionalmente.

Com o final da 2ª. Guerra Mundial foram realizadas grandes conferências que estabeleceram a conformação do sistema mundial do pós-1945. No campo econômico, destaca-se a Conferência de Bretton Woods, realizada em New Hampshire, nos Estados Unidos da América (EUA), entre julho e agosto de 1944, que lançou as novas bases do sistema econômico internacional. Na ocasião foi concluído um acordo para se criar um ambiente de cooperação na área da economia internacional, baseando-se no estabelecimento de três instituições internacionais: o Fundo Monetário Internacional (FMI), o Banco Mundial e a Organização Internacional do Comércio (OIC). Porém a última Instituição citada não foi estabelecida na Conferência de Bretton Woods

(Prazeres, 2003). Desta forma, com o objetivo de se estabelecer a OIC, uma primeira conferência foi realizada em outubro de 1946, em Londres, a fim de se discutir a criação de uma entidade que pudesse regular e promover o desenvolvimento do comércio internacional. Em 1947, as discussões foram mantidas e, em Genebra, vinte e três países assinaram o Acordo Geral sobre Tarifas e Comércio – (*General Agreement on Tariffs and Trade*, GATT). Estabeleceu-se que o GATT entraria em vigor a partir de janeiro do ano seguinte, tendo uma secretaria na própria cidade de Genebra e tendo por objetivo servir de fórum para a negociação de acordos específicos visando à redução de tarifas e outras barreiras não alfandegárias a fim de estimular o desenvolvimento do comércio internacional (Jackson, 1997).

As regras básicas estabelecidas no Acordo Geral sobre Tarifas e Comércio (GATT) foram as seguintes (GATT, 1947):

- Tratamento Geral de Nação Mais Favorecida (NMF), caracterizando-se como a mais importante das regras e de caráter multilateral, proibindo a discriminação entre países que são partes contratantes do Acordo Geral. Essa regra é conhecida como a regra de "Não Discriminação entre as Nações" (Artigo I).

- Lista das Concessões, onde é determinada a lista dos produtos e das tarifas máximas que devem ser praticadas no comércio internacional (Artigo II).

- Tratamento Nacional, consistindo na regra que proíbe a discriminação entre produtos nacionais e importados, estabelecendo que as taxas e impostos internos e legislações que afetem a venda interna, compra, transporte e distribuição, não devem ser aplicados a produtos importados de modo a permitir a proteção dos produtos internos (Artigo III).

- Transparência, consistindo na regra que cria a obrigatoriedade da publicação de todos os regulamentos relacionados ao comércio, de modo que diferentes "atores" envolvidos nas relações comerciais possam tomar conhecimento (Artigo X).

- Eliminação das Restrições Quantitativas, onde é determinado que nenhuma barreira não-tarifária pode ser aplicada e que apenas tarifas devem ser utilizadas como elemento de proteção ao comércio (Artigo XI).

Na ocasião da criação do GATT, ficou também convencionado que esse arranjo deveria ter um caráter temporário até que a Carta da Organização Internacional do Comércio - OIC, da qual o texto do GATT havia sido extraído fosse discutida e aprovada pelas partes contratantes. Com efeito, na Conferência realizada na cidade de Havana, em março de 1948, a Carta da OIC foi aprovada ficando sua implantação na dependência da ratificação por parte dos países que passassem a integrar a nova organização. A Carta de Havana foi ratificada apenas pela Austrália, de forma condicional, e Libéria, incondicionalmente, embora a versão final da Carta tenha sido assinada por representantes de 53 países, inclusive os EUA. Entretanto, entende-se que a principal razão para a não instituição da OIC foi a não-ratificação posterior de seu estatuto pelos norte-americanos (Jackson, 1997).

Como não se pôde estabelecer a OIC, o GATT, inicialmente previsto como um acordo temporário, acabou por se transformar na base para diversas rodadas de negociações sobre comércio, além de funcionar como coordenador e supervisor das regras do comércio. Os objetivos deste Acordo eram mais modestos, uma vez que consistia apenas em um segmento da Carta de Havana, denominado Política Comercial ou Capítulo IV. As metas do GATT eram centradas, sobretudo, na redução progressiva de tarifas alfandegárias (Prazeres, 2003).

O sistema de comércio internacional foi marcado por negociações multilaterais realizadas através de oito rodadas: Genebra (1947), Annecy (1949), Torquay (1951), Genebra (1956), Dillon (1960 – 1961), Kennedy (1964 – 1967), Tóquio (1973 – 1978) e Uruguai (1986 – 1994), culminando com a criação da Organização Mundial de Comércio (OMC). Como pode-se observar na Tabela 2.1, as primeiras cinco rodadas de negociações tiveram como objetivo essencial a diminuição dos direitos aduaneiros, por meio da negociação de concessões tarifárias recíprocas.

Segundo Prazeres (2003), na primeira rodada de negociações, denominada Rodada Genebra, os 23 países fundadores do GATT negociaram 45.000 concessões tarifárias, atingindo um comércio de US$ 10 bilhões, no período de 1947 a 1948. Já na Rodada Annecy, França, com apenas 13 países participantes, envolveu apenas 5.000 concessões tarifárias. Na Inglaterra, através da Rodada Torquay, houve a mobilização de 38 países e 8.700 concessões tarifárias. Em Genebra, na quarta rodada de negociações, 26 países participaram e na Rodada Dillon, também 26 países participaram das negociações e deram ênfase ao comércio de têxteis e algodão. A Rodada Kennedy já contou com um aumento na participação de diferentes países nas negociações da ordem de 138,5%. As Rodadas Tóquio e Uruguai contaram, respectivamente, com 102 e 123 países participantes. Segundo a Organização das Nações Unidas (*United Nations*, UN), instituição internacional fundada após a 2ª Guerra Mundial para manter a paz e a segurança no mundo, existem 192 Estados soberanos pertencentes a tal organização. Os membros são unidos em torno da Carta da ONU, um tratado internacional que enuncia os direitos e deveres dos membros da comunidade internacional (UN, 2006). Desta forma, a Rodada Uruguai contou com a participação de 64% do total de países integrantes da ONU.

Tabela 2.1. Breve resumo das rodadas de negociação multilaterais.

Rodada	Período	Países Participantes	Temas Abordados
Genebra	1947	23	Tarifas
Annecy	1949	13	Tarifas
Torquay	1950 - 1951	38	Tarifas
Genebra	1956	26	Tarifas
Dillon	1960 -1961	26	Tarifas
Kennedy	1964 - 1967	62	Tarifas e *antidumping*[1].
Tóquio	1973 - 1979	102	Tarifas, Medidas não-tarifárias.
Uruguai	1986 - 1993	123	Tarifas, Agricultura, Serviços, Propriedade Intelectual, Criação da OMC.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados publicados por Thorstensen (2005).

[1] Em termos mais gerais, as medidas *antidumping* e as tarifas compensatórias se caracterizam como proteção administrada contra as firmas de países exportadores que apresentam práticas ou comportamentos não competitivos no comércio internacional. Considerando como comportamento não competitivo a prática de discriminação de preço internacional, preço predatório ou, ainda, *dumping* estratégico, de forma a causar (ou ameaçar) prejuízo material às firmas dos países importadores. (Vasconcelos, 2005)

Segundo Hoda (2001) não existem avaliações confiáveis sobre as cinco primeiras rodadas realizadas no âmbito do GATT. O Secretariado do GATT só realizou estudos para as três seguintes: Kennedy, Tóquio e Uruguai. Entretanto, cabem as afirmações de Jackson (1997) e Thorstensen (1999), que após a assinatura do GATT, a média tarifária aplicada sobre bens era de 40% em 1947, ano de sua criação, ao passo que ao final da Rodada Uruguai essa média caiu para 5% em 1994. A Tabela 2.2 apresenta o impacto das negociações multilateriais no comércio incluindo o local e o aumento expressivo de países participantes em cada rodada de negociação, demonstrando o interesse dos diversos países em negociações sobre o sistema multilateral do comércio.

Tabela 2.2. Impacto das Negociações Multilateriais de Comércio.

Data	Local	Nº de participantes	Comércio afetado (US$)
1947	Genebra	23	10 bilhões
1949	Annecy	13	n.d.
1951	Torquay	38	n.d.
1956	Genebra / Suíça	26	2,5 bilhões
1960-1961	Rodada Dillon	26	4,9 bilhões
1964-1967	Rodada Kennedy	62	40 bilhões
1973-1979	Rodada Tóquio	102	155 bilhões
1986-1993	Rodada Uruguai	123	3,7 trilhões

Fonte: Thorstensen, 2005. Obs.: n.d.: não disponível.

Abordando as últimas rodadas de negociações, com relação à Rodada Kennedy, pode-se dizer que esta foi a primeira vez que os países europeus participaram como um bloco econômico – a Comunidade Econômica Européia[2] (CEE), criada em 1957. Além disso, nesta Rodada buscou-se pela primeira vez a redução geral das tarifas para produtos industriais e, simultaneamente, buscou-se negociar "regras" referentes à política comercial dos países importadores, especialmente no que se refere à administração de barreiras não-tarifárias.

[2] A CEE era composta por países como: Alemanha, Bélgica, França, Holanda, Itália e Luxemburgo.

Um fato relevante relativo à redução geral das tarifas é que os países em desenvolvimento manifestaram pouco interesse pelas negociações, procurando obter melhores resultados por fora da estrutura do Acordo, criando a Conferência das Nações Unidas sobre Comércio e Desenvolvimento (UNCTAD) em 1964. A partir deste momento, em 1968, foi adicionada ao GATT a chamada "parte IV", que trata de comércio e desenvolvimento, permitindo o crescimento econômico segundo as recomendações da UNCTAD. Esta regra adicionada ao Acordo Geral é conhecida como Tratamento Especial e Diferenciado (Thorstensen, 2005).

No que diz respeito à Rodada Tóquio, Thorstensen e Jank (2005) afirmam que esta foi caracterizada por relevantes mudanças na economia mundial, contando com a ampliação da CEE e do fortalecimento do Japão. Além disso, os chamados novos países industrializados tornaram-se concorrentes dos países desenvolvidos na produção de manufaturados intensivos em mão-de-obra. Neste período também pôde-se observar o aumento da concorrência entre os próprios países desenvolvidos, fato relacionado à necessidade de processos com nova tecnologia e aplicação em novos setores da economia. Porém, com a crise do petróleo em 1973, países desenvolvidos começaram a enfrentar problemas como desemprego, aumento da inflação e, consequentemente, interrupção do crescimento econômico. Tal período caracterizou mudanças nas estratégias de negociação de países desenvolvidos, levando à ampliação do uso de barreiras não-tarifárias para proteção do mercado interno.

Segundo Thorstensen (2005), no início década de 80, o mundo passava por uma crescente "guerra comercial" entre as principais potências econômicas, havendo a necessidade de uma série de mecanismos artificiais para gerir conflitos de interesses, podendo-se destacar o comércio administrado por acordo de exportação entre países, controlados por quotas ou licenças, bem como a criação de acordos preferenciais de comércio dentro de zonas privilegiadas. Como proteção aos seus setores tradicionais ou de menor competitividade, cada parceiro comercial passou a utilizar com maior intensidade os instrumentos de comércio exterior existentes dentro das suas políticas comerciais.

Com base no exposto, em 1986 uma nova e ampla rodada de negociação multilateral sobre comércio exterior foi estabelecida, incluindo temas como investimentos, propriedade intelectual e serviços, além dos temas de interesse de países em desenvolvimento como acesso a mercados de bens, agricultura, têxteis e regras operacionais que minimizassem atitudes consideradas protecionistas por parte dos países desenvolvidos contra importações dos países em desenvolvimento. Tal rodada de negociação foi denominada Rodada Uruguai e se estendeu até 1993, culminado com a criação da Organização Mundial do Comércio (OMC) em 1994.

A Rodada Uruguai avançou sobre vários temas, dentre eles:

- a negociação e adoção de novos acordos sobre agricultura, direitos de propriedade intelectual relacionados ao comércio, medidas de investimento relacionadas ao comércio, medidas sanitárias e fitossanitárias, serviços, têxteis e vestuário;

- a melhora do que foi discutido na Rodada Tóquio sobre *antidumping*, barreiras técnicas, procedimentos de licenciamento de importações, subsídios e medidas compensatórias;

- a redução de barreiras não-tarifárias por meio de pedidos e ofertas;

- a inclusão do princípio do "compromisso único" no mandato da negociação segundo o qual "nada está acordado até que esteja acordado".

Este último tema apresentado garante que todos os acordos façam parte de um único montante que deve ser aceito integralmente por todos os países participantes da negociação.

Cabe salientar que o tema barreiras técnicas exposto como um dos principais temas discutidos na Rodada Uruguai, vem sendo discutido no comércio internacional,

iniciando-se as discussões na Rodada Tóquio e prosseguindo na Rodada Uruguai. O Acordo sobre Barreiras Técnicas ao Comércio (TBT) consta na Ata Final dos Resultados da Rodada Uruguai, tendo como objetivo o de assegurar que regulamentos técnicos e normas não criem obstáculos desnecessários para o comércio internacional, reconhecendo a contribuição de tais normas e regulamentos ao aumento da eficiência na produção e na condução do comércio internacional. (Thorstensen, 2005 e GATT, 1994).

Após a Rodada Uruguai, com a necessidade de continuidade do processo de liberalização do comércio, os membros da OMC iniciaram mais um ciclo de discussões, culminando com a primeira tentativa, em Seattle, no final de 1999. Tal tentativa acabou em impasse, em grande parte, causado por países em desenvolvimento, que não aceitavam a imposição da agenda dos grandes parceiros comerciais, EUA e União Européia. Em seguida, uma nova tentativa, no final de 2001, na V Conferência Ministerial da OMC, em Doha, a nona rodada de negociações multilateriais foi lançada. Mais uma vez, pôde-se constatar que acontecimentos como a Segunda Guerra Mundial, conforme descrito anteriormente e, neste caso, o atentado terrorista de 11 de setembro nos EUA, levaram ao entendimento da necessidade de uma nova rodada de negociações, visando minimizar os riscos decorrentes do ato terrorista na economia mundial.

A área agrícola vem sendo amplamente discutida no âmbito da Rodada de Desenvolvimento de Doha, ainda em fase de negociações. Em setembro de 2003, em Cancun, na reunião de ministros realizada para impulsionar as negociações multilateriais, houve impasse basicamente pela impossibilidade de países desenvolvidos e países em desenvolvimento se entenderem sobre o tema agrícola. Em julho de 2004, em Genebra, o Conselho Geral da OMC alcançou consenso sobre um quadro de referência para o prosseguimento das negociações. Em Genebra foi estabelecida uma série de pontos essenciais para o prosseguimento da Rodada, incluindo temas como agricultura, bens não agrícolas, serviços, facilitação de comércio, tratamento especial e diferenciado e implantação dos acordos existentes. Nesta ocasião não foram discutidos temas como *antidumping*, subsídios, acordos regionais, meio ambiente e revisão do mecanismo de solução de controvérsias. Já em Hong Kong, na Conferência Ministerial realizada no final de 2005, houve uma nova tentativa de consenso nas principais

questões sobre modalidades para as negociações agrícolas e não agrícolas, o que poderia permitir a finalização da Rodada ao final de 2006. Entretanto, tal negociação não foi finalizada até o presente momento (junho de 2007), havendo inúmeras discussões sobre determinadas exigências técnicas estabelecidas por países desenvolvidos, assim como posições estratégicas já estipuladas pelos mesmos, impedindo o fluxo internacional de comércio, além dos objetivos legítimos dos países em desenvolvimento.

Os principais países e blocos econômicos envolvidos na Rodada de Desenvolvimento de Doha são EUA e União Européia, seguidos pelos demais integrantes do QUAD[3], Japão e Canadá. Os países em desenvolvimento participantes da Rodada são Brasil, Índia, Coréia, Argentina, México e membros da ASEAN[4]. Ao longo das negociações e dos temas envolvidos, grupos foram se formando em função de interesses comuns (Thorstensen e Jank, 2005).

No que se refere à regulamentação multilateral do comércio, pode-se observar que os Acordos realizados no âmbito da OMC visam considerar demandas regulatórias nacionais, além de estimular uma harmonização de normas e regulamentos técnicos, impedindo assim, a utilização dos mesmos, como protecionismo[5] ao mercado interno. Tais ações provocam controvérsias e conflitos em diferentes níveis, seja através de reações de agências reguladoras nacionais, de empresas de diversos setores da economia e de demais entidades governamentais. Discussões extremamente detalhadas sobre os riscos decorrentes da imposição unilateral de regulamentos técnicos ao comércio internacional são expostas por Prazeres (2003), entretanto um exemplo discutido na obra da autora é apresentado a seguir de forma a ilustrar o quanto tais regulamentos podem influenciar as relações comerciais internacionais. Segundo a autora, a União

[3] QUAD constitui um grupo "Quadrilateral" composto por Canadá, União Européia, EUA e Japão.

[4] ASEAN consiste na Associação de Nações do Sudeste Asiático, incluindo países como Tailândia, Indonésia, Malásia, Singapura e as Filipinas. Acordos de cooperação com o Japão, China e Coréia do Sul também foram estabelecidos.

[5] Por protecionismo entende-se medida governamental tomada com vistas a assegurar o mercado interno a produtores nacionais, afastando a concorrência externa (Prazeres, 2003). Já, segundo Barral (2002), protecionismo pode ser definido como a "utilização de medidas visando à modificação de um fluxo comercial, geralmente buscando favorecer produtores nacionais".

Européia, por exemplo, levou 11 anos para estabelecer os padrões para água mineral, o que demandou um investimento maciço em regulamentação técnica, elevando o quantitativo de normas técnicas de 20, em 1975, para 5.500, em 1999. Desta forma, o que antes estava relacionado a apenas um país, aplica-se aos blocos econômicos, definindo-se acordos referentes à regulamentação técnica e, consequentemente, medidas protecionistas em relação aos não-membros do bloco.

De maneira geral, o papel das rodadas de negociações multilaterais, na medida em que temas não-tarifários são incluídos, o interesse de cada parte envolvida nas negociações internacionais, considerando melhor acesso para suas exportações e melhor defesa contra importações consideradas desleais, passou a ter fundamental importância.

Com base no exposto, pode-se constatar que com a globalização dos mercados e o conseqüente aumento do grau de interdependência econômica entre as nações, as barreiras tarifárias tradicionais a qualquer atividade comercial vêm sendo reduzidas drasticamente, intensificando-se a adoção das barreiras não-tarifárias e de modo muito especial de barreiras técnicas.

2.1. Exigências Internacionais para Comercialização de Produtos e Serviços

O conceito sobre barreiras técnicas descrito no Acordo da OMC (TBT) não o esclarece de forma precisa, acarretando em diversas definições por parte de diferentes instituições e autores. Segundo Prazeres (2003), tais barreiras podem ser entendidas como restrições ao fluxo dos intercâmbios internacionais com base em exigências relativas a características do bem a ser importado. Tais exigências podem se referir ao conteúdo do produto, assim como aos testes que comprovem que um produto segue as especificações a ele impostas. Com isso, muitas barreiras técnicas não são indevidas e não possuem cunho protecionista, tornando-se ferramentas necessárias a qualquer país que tenha como objetivo a qualidade, saúde e bem-estar do cidadão.

Desta forma, os conceitos de normas técnicas e regulamentos técnicos são essenciais para a compreensão e aplicação do TBT. As normas técnicas podem ser estabelecidas em diversos níveis, por exemplo, nas empresas, onde são estabelecidas para orientar o gerenciamento dos seus processos e disciplinar as suas atividades; nos consórcios, onde diversas empresas de um determinado setor, freqüentemente os fornecedores de um produto ou serviço, estabelecem padrões para o seu fornecimento; nas associações, onde entidades tecnológicas ou associativas estabelecem padrões seja para o uso dos seus associados, seja para uso generalizado e, finalmente, nos âmbitos nacional, regional ou internacional.

Estes diversos níveis estão relacionados entre si, especialmente os níveis nacional, regional e internacional. Todos os países contam com um organismo nacional de normalização. São os organismos nacionais de normalização que os representam nos organismos regionais e internacionais. Entretanto, há algumas exceções, em que são os governos que fazem as representações nacionais em alguns organismos internacionais. Os organismos nacionais de normalização podem ser organizações públicas ou privadas, neste caso, reconhecidas pelo Estado, como ocorre na maioria dos países desenvolvidos.

As normas internacionais são desenvolvidas em comitês ou comissões dos organismos internacionais de normalização, nas quais participam representantes dos países membros interessados no tema em estudo. As representações nacionais são efetuadas pelos organismos nacionais de normalização, que têm a responsabilidade de construir as posições nacionais, com a sua discussão por todas as partes interessadas no respectivo país e de designar os seus delegados.

As normas são desenvolvidas por consenso e, geralmente, o processo culmina com uma votação entre todos os membros do organismo internacional de normalização. O documento resultante desse processo constitui-se então numa norma internacional. De qualquer modo, deve-se ressaltar a importância da participação na elaboração das normas internacionais como a maneira de se assegurar que os seus interesses são considerados.

As normas regionais e as internacionais vêm assim sendo adotadas cada vez mais como normas nacionais. A elaboração de normas regionais e internacionais é um processo complexo e de alto custo por implicar na construção do consenso envolvendo um conjunto de atores muito amplo. Isto tem como conseqüência um grande consumo de tempo, podendo atingir vários anos (Brasil, 2002).

Os regulamentos técnicos, essenciais para a compreensão do TBT, foram objetos de debate em discussões internacionais sobre barreiras técnicas ao comércio e, assim como as normas técnicas, descrevem as características de um produto ou de um processo produtivo, podendo explicitar definições de termos técnicos, exigências quanto a conteúdo, resistência, durabilidade, segurança, validade, detalhamento dos procedimentos, desempenho do produto, dentre outros parâmetros. A distinção entre norma e regulamento técnico reside na obrigatoriedade de seu cumprimento. Os regulamentos técnicos são obrigatórios, tomando, nos Estados, a forma de leis.

O Acordo sobre Barreiras Técnicas ao Comércio estabelece no artigo 2º a preparação, a adoção e a aplicação de regulamentos técnicos pelos governos. É ressaltada a necessidade de observação do princípio do tratamento nacional e da cláusula da nação mais favorecida em todo regulamento técnico que venha a ser exigido na importação de quaisquer bens oriundos de membros da OMC. Além disso, explicita a impossibilidade de regulamentos técnicos serem impostos com vistas a criarem obstáculos desnecessários ao comércio internacional (Prazeres, 2003).

Entretanto, apesar do mercado mundial, de maneira geral, exigir cada vez mais uma padronização dos produtos, de acordo com normas técnicas internacionais e processos produtivos submetidos a rígidos controles da qualidade, existem diferenças entre países no que diz respeito às normas e aos procedimentos de avaliação da conformidade, o que aumenta os custos nas negociações e/ou leva a uma diminuição no comércio. Portanto, quando normas internas e externas aos países não coincidem, duplos custos são impostos aos produtores já que devem produzir produtos sob duas ou mais normas distintas e os produtos devem ser submetidos a ensaios no país de origem e no país importador.

Segundo a OECD (*Organization for Economic Cooperation and Development*) nos casos de empresas de pequeno porte em países em desenvolvimento, diferentes normas e regulamentos técnicos entre mercados, aliados aos custos com ensaios e certificação, podem constituir um aumento de 2 a 10% nos custos de produção (Aldaz-Carroll, 2006).

No final da última década, representantes da indústria norte-americana estimaram que a adequação aos ensaios europeus para equipamentos de tecnologia da informação toma de 6 a 8 semanas, reduzindo o valor do produto de 5 a 10%. Tal estimativa está relacionada à duplicação de regulamentos técnicos e normas americanas e européias para ensaios em computadores, equipamentos de telecomunicação, aumentando os custos para empresas norte-americanas em mais de US$ 1,3 bilhões anualmente (USITC, 1998).

Com relação aos acordos de reconhecimento mútuo, um estudo do Banco Mundial (Aldaz-Carroll, 2006) afirma que a União Européia estendeu o conceito destes acordos além do seu próprio mercado e vem assinando acordos com outros parceiros comerciais. Em 1997 um acordo com os EUA teve uma redução de custo estimada em US$ 40 bilhões na remoção de barreiras técnicas, diretamente relacionada à eliminação de mais de 80% dos custos com reensaios em laboratórios.

No âmbito brasileiro, foi realizado um levantamento de atividades relacionadas às exportações brasileiras de 460 empresas. Foi observado que 100 % das empresas do setor de petróleo, que participaram da enquete, consideraram importante ou muito importante a qualidade reconhecida através do certificado ISO 9000 e selos de qualidade. Quanto ao cumprimento de regulamentos técnicos e normas técnicas, em sete dos setores analisados, 100 % das empresas consideraram essa variável importante ou muito importante, incluindo o setor de petróleo e derivados. A questão ambiental, através de normas ambientais, foi considerada relevante por 100 % das empresas do setor de petróleo, percentual também observado para a diferenciação do produto.

Segundo dados levantados na referida pesquisa, as ações tecnológicas mais freqüentemente adotadas pelas empresas da amostra, independentemente de tamanho e freqüência exportadora, referem-se à adaptação de produto para atender às exigências de normas técnicas (82,6 % das empresas) e padrões de qualidade (79,1 % das empresas) feitos pelos importadores. Esse fato indica que a atividade exportadora funciona como um poderoso estímulo de melhoria da qualidade dos produtos, mas também salienta para a questão da importação de produtos, cabendo ao Brasil possuir uma estrutura capaz de garantir a qualidade dos produtos adquiridos para consumo no mercado interno (Ferraz et al, 2000).

Tanto em âmbito internacional quanto nacional, pode-se notar que a harmonização de normas e regulamentos técnicos é fundamental às relações comerciais, além da necessidade de se investir em procedimentos que visem à garantia da qualidade dos produtos comercializados. Desta forma, visando garantir a qualidade dos produtos cabe a inserção de outros dois temas de suma importância ao comércio internacional: a metrologia e a avaliação da conformidade, formando o alicerce para qualquer sistema aplicado à promoção das relações comerciais, ou seja, produtos produzidos no âmbito nacional com confiabilidade e rastreabilidade metrológica, adequados às normas e regulamentos técnicos internacionais, com a garantia da aplicação de procedimentos de avaliação da conformidade, visando minimizar custos com reensaios, recertificações, dentre outros.

Segundo Hufbauer et al (2000), os procedimentos de avaliação da conformidade de um determinado produto consiste em qualquer procedimento utilizado, direta ou indiretamente, para avaliar se certas exigências quanto a normas ou a regulamentos técnicos foram observadas. Além disso, tais procedimentos incluem amostragem, ensaios, inspeção, avaliação, verificação e garantia da conformidade, registro, acreditação e aprovação, bem como as combinações destas possibilidades. Os procedimentos de avaliação da conformidade são considerados essenciais em regulamentações relacionadas à saúde, segurança e meio ambiente e, contribuem para a melhoria da produtividade e a eficiência na economia de mercado.

Com relação ao Acordo sobre Barreiras Técnicas ao Comércio (TBT), a questão da avaliação da conformidade, é amplamente discutida, cabendo aos membros do Acordo assegurarem que quando tal avaliação for requerida, que os órgãos encarregados tratem dos produtos de outros membros de forma não menos favorável que os produtos nacionais, não criando obstáculos desnecessários ao comércio. Além disso, mesmo que os procedimentos de avaliação da conformidade difiram dos seus próprios procedimentos, um membro do Acordo deverá aceitar os resultados do processo de avaliação da conformidade de outro membro, desde que ofereçam segurança de conformidade equivalente. (Thorstensen, 2005).

2.2. A Importância de Procedimentos de Avaliação da Conformidade

Segundo a norma publicada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ABNT NBR ISO/IEC 17000:2005, a avaliação da conformidade consiste na "demonstração de que os requisitos especificados relativos a um produto, sistema, pessoa ou organismo são atendidos" (ABNT, 2005). A avaliação da conformidade tem como objetivos informar e proteger o consumidor, além de propiciar a concorrência justa através do estímulo da melhoria contínua da qualidade; facilitando o comércio internacional e o fortalecimento do mercado interno. O domínio da avaliação da conformidade inclui atividades tais como ensaio, inspeção e certificação, bem como acreditação de organismos de avaliação da conformidade[6] (OAC). O ensaio é definido como uma "operação técnica que consiste na determinação de uma ou mais características de um dado produto, processo ou serviço, de acordo com um determinado procedimento". A realização de ensaios consiste no mecanismo de avaliação da conformidade mais utilizado, podendo ser realizado em conjunto com a inspeção. Cabe ressaltar que os laboratórios de ensaios podem ser operados por uma variedade de organizações, incluindo agências governamentais, instituições de pesquisa e acadêmicas, organizações comerciais e institutos de normalização e, podem ser divididos em duas grandes categorias: laboratórios que produzem dados que serão

[6] Entende-se por um organismo de avaliação da conformidade, segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17000:2005, como o organismo que executa os serviços de avaliação da conformidade.

utilizados por terceiros e laboratórios que produzem dados para uso interno das organizações (Inmetro, 2007). Para tanto, é primordial a aplicação de requisitos relacionados à qualidade e à confiabilidade metrológica dos resultados de medições dos laboratórios de ensaio, uma vez que os dados obtidos impactam diretamente os campos industrial, científico, tecnológico e comercial de um país.

Além disso, de acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17011:2005, a avaliação da conformidade de um organismo de avaliação da conformidade (OAC), compreende a avaliação da competência de todas as operações do OAC, incluindo a competência do pessoal envolvido, a validade da metodologia de avaliação da conformidade e a validade dos resultados de avaliação da conformidade. Cabe salientar que a avaliação consiste no processo realizado por um organismo de acreditação[7] para avaliar a competência do OAC, baseado em normas técnicas, para um escopo definido de acreditação.

No Brasil, a Coordenação Geral de Acreditação (Cgcre) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) consiste no órgão acreditador nacional. Sua atividade foi estabelecida através do Decreto nº 4630 de 21 de março de 2003, artigo 8°, competindo à Cgcre/Inmetro planejar, dirigir, orientar, coordenar e executar as atividades de credenciamento (Brasil, 2003). Tais atividades envolvem a atuação como órgão credenciador de organismos de certificação, de inspeção, de verificação de desempenho, de treinamento e de provedor de ensaios de proficiência, bem como órgão credenciador de laboratórios de calibração e de ensaios e de outros organismos necessários ao desenvolvimento da infra-estrutura de serviços tecnológicos no País. Além disso, cabe à Cgcre coordenar as ações de reconhecimento internacional e regional relacionadas às atividades de credenciamento e participar de fóruns internacionais e regionais relacionados às atividades de credenciamento.

[7] Acreditação, segundo a norma ABNT NBRISO/IEC 17011:2005, consiste na atestação de terceira parte relacionada a um organismo de avaliação da conformidade, comunicando a demonstração formal da sua competência para realizar tarefas específicas de avaliação da conformidade.

Cabe ressaltar que o termo "credenciamento" foi adotado no Brasil, no âmbito do Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Sinmetro), para expressar o reconhecimento, de terceira parte, de que um organismo de avaliação da conformidade atende aos requisitos especificados e é competente para desenvolver tarefas relativas à avaliação da conformidade, porém houve uma alteração do termo visando adotar o termo "acreditação" para expressar reconhecimento de competência de organismos de avaliação da conformidade. Esta alteração foi realizada através da Resolução Conmetro nº 5 de 10 de dezembro de 2003 (Brasil, 2003a).

Todo o processo de acreditação é de caráter voluntário e aberto a qualquer tipo de organização que realize calibrações e/ou ensaios, em atendimento à demanda interna ou externa. Para que todo o processo fosse realizado seguindo as diretrizes nacionais e internacionais vigentes e considerando a importância da avaliação da conformidade como importante instrumento regulador de mercados, interferindo amplamente nas exportações, além de se tornar uma questão estratégica para a formação de pessoal especializado no País, foi criado o Comitê Brasileiro de Avaliação da Conformidade (CBAC), através da Resolução Conmetro nº 2 de 23 de julho de 2002 (Brasil, 2002a). Nesta mesma Resolução foram extintos o Comitê Brasileiro de Certificação (CBC) e o Comitê Nacional de Credenciamento (CONACRE).

2.3. A Acreditação e as Relações Comerciais

A acreditação possui um papel fundamental às relações comerciais internacionais, podendo ser a chave para a diminuição de barreiras técnicas ao comércio, já que promove a confiabilidade do trabalho desenvolvido pelos organismos de certificação e de inspeção acreditados, assim como a confiabilidade e a rastreabilidade metrológica dos resultados de medições emitidos por laboratórios de ensaio e calibração acreditados. Na ausência de um sistema de acreditação reconhecido internacionalmente, significativas barreiras ao comércio podem surgir desta situação. Caso o produto não seja considerado adequado segundo as exigências do importador tendo que ser submetido a reensaios no país de destino, custos adicionais podem ser

observados, incluindo despesas relacionadas à ampliação do tempo nas negociações e aos procedimentos administrativos.

O organismo de acreditação brasileiro (Cgcre/Inmetro) tem o seu sistema de acreditação operando em conformidade com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17011, a qual estabelece os requisitos gerais para organismos de acreditação acreditarem organismos de avaliação da conformidade, de modo que as acreditações concedidas e os serviços abrangidos sejam internacionalmente reconhecidos.

Para tanto a Cgcre/Inmetro é signatária dos Acordos de Reconhecimento Mútuo da *International Laboratory Accreditation Cooperation (*ILAC), da *Interamerican Accreditation Cooperation* (IAAC) e da *European Accreditation Cooperation* (EA). É válido salientar que o Acordo sobre Barreiras Técnicas ao Comércio (TBT) incentiva seus membros a aceitarem como equivalentes exigências técnicas de outros membros, mesmo que estas divirjam de suas próprias, caso aquelas possam garantir o mesmo resultado. Desta forma, estimula-se o que veio a ser conhecido como Acordo de Reconhecimento Mútuo (*Mutual Recognition Agreement*, MRA). Wilson (2001) expõe uma questão bastante crítica aos países em desenvolvimento, já que estudos demonstram que países desenvolvidos apresentam uma falta de interesse em celebrar acordos com os países em desenvolvimento por demonstrarem desconfiança nos ensaios realizados em seus laboratórios. A conclusão deste estudo apontou para a necessidade do reconhecimento da competência técnica para a realização dos ensaios, constituindo-se em um pré-requisito para que um MRA seja estabelecido para qualquer área de atividade econômica.

Como já abordado, a acreditação é fundamental para que laboratórios emitam relatórios de ensaio, por exemplo, com confiabilidade metrológica e passíveis de serem aceitos em qualquer mercado seja nacional ou internacional. Desta forma, os acordos instituídos no âmbito da ILAC se caracterizam como essenciais para o desenvolvimento de qualquer economia.

Por se caracterizar como uma cooperação internacional que reúne organismos de acreditação de laboratórios, a ILAC vem buscando ampliar os acordos com diferentes organizações de forma a intensificar sua atuação nas relações comerciais internacionais (ILAC, 2004). A Cgcre/Inmetro é membro da ILAC desde a sua criação, participando inclusive de seu Comitê Executivo. Desde 1996, a ILAC tem desenvolvido mecanismos para implantação de seu acordo internacional no campo da acreditação de laboratórios, cuja documentação base foi definida durante sua Assembléia Geral, organizada pelo Inmetro, no Rio de Janeiro, em outubro de 1999. Em 2 de novembro de 2000, em Washington DC, durante a Conferência ILAC 2000, o acordo no âmbito da ILAC foi assinado por 34 organismos de acreditação de laboratórios de 26 economias dos 5 continentes, incluindo a Cgcre/Inmetro, único representante da América Latina. O acordo entrou em vigor a partir de 31 de janeiro de 2001, passando seus signatários a reconhecer a equivalência dos seus sistemas de acreditação de laboratórios e se comprometendo a promover o acordo e a aceitação dos certificados de calibração e relatórios de ensaio emitidos pelos laboratórios acreditados por seus parceiros internacionais. A Cgcre/Inmetro, juntamente com organismos de acreditação congêneres de outros países, vem buscando estabelecer, por meio de cooperações regionais e internacionais de organismos de acreditação, acordos que possam promover a confiança daqueles que se utilizam dos resultados de ensaios e calibrações. Com estes acordos os resultados dos ensaios e calibrações realizados pelos laboratórios acreditados pela Cgcre/Inmetro passam a ser aceitos pelos demais organismos de acreditação signatários do Acordo, que, tal como a própria Cgcre/Inmetro, devem ainda promover o Acordo em seus próprios países, divulgando-o às autoridades reguladoras, à indústria e a todos os envolvidos com o comércio exterior. Os MRA entre organismos de acreditação, serão, cada vez mais, ferramentas facilitadoras do comércio e uma base técnica para os acordos de comércio exterior entre governos (Inmetro, 2003).

Desta forma, é de suma importância que os laboratórios envolvidos com o sistema de medição nacional, sejam eles capazes de disponibilizar serviço de calibração ou de ensaios tenham a sua competência técnica reconhecida, garantindo a confiabilidade e a rastreabilidade metrológica necessárias ao reconhecimento de todo o processo de medição em qualquer parte do mundo. Com o objetivo de instituir a Rede

Brasileira de Calibração (RBC) e a Rede Brasileira de laboratórios de Ensaio (RBLE), a Cgcre/Inmetro utiliza a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 para avaliar a competência técnica dos laboratórios. Cabe salientar que a RBC foi criada em 1980 e congrega competências técnicas e capacitações vinculadas às indústrias, universidades e institutos tecnológicos, habilitados à realização de serviços de calibração. Já a RBLE foi criada posteriormente e compreende o conjunto de laboratórios acreditados pela Cgcre/Inmetro para a execução de serviços de ensaio, agregando qualquer laboratório, nacional ou internacional, que realize ensaios e atenda aos critérios de acreditação estabelecidos (Inmetro, 2007a).

A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005), que trata dos requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios e calibração, foi elaborada no âmbito do Comitê Brasileiro da Qualidade (ABNT/CB-25), pela Comissão de Estudo de Avaliação da Conformidade (CE-25:000.04). Cabe salientar que a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é o Fórum Nacional de Normalização, cabendo a ela a publicação das normas brasileiras. O conteúdo das referidas normas é de responsabilidade dos Comitês Brasileiros (ABNT/CB), dos Organismos de Normalização Setorial (ABNT/NOS) e das Comissões de Estudos Especiais Temporários (ABNT/CEET). A elaboração do conteúdo das normas é realizada por Comissões de Estudo (CE) formadas por representantes dos setores envolvidos, delas fazendo parte produtores, consumidores e neutros, incluindo, por exemplo, universidades e centros de pesquisa.

A Figura 2.1 apresenta de forma sintetizada um exemplo de um modelo de avaliação da conformidade, onde pode-se notar o papel da normalização, a necessidade da confiabilidade e da rastreabilidade das medições realizadas pelos laboratórios nacionais e, consequentemente, a importante função da acreditação, garantindo a competência técnica destes laboratórios.

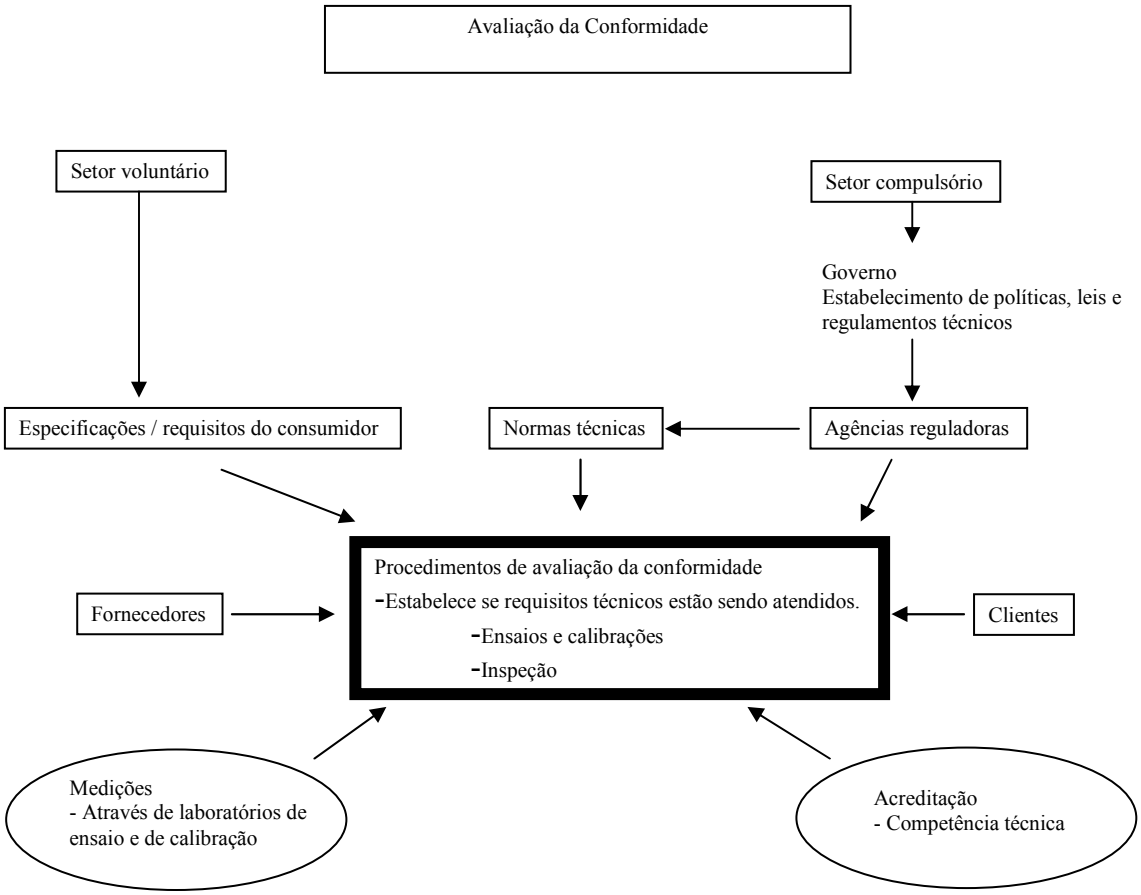


Figura 2.1. Exemplo de um modelo de avaliação da conformidade.

Fonte: UNIDO, 2003.

Porém, mesmo tendo o Brasil um importante papel na criação da ILAC e atuando em diferentes acordos internacionais, ao se analisar a matriz laboratorial brasileira e, em particular, os laboratórios de calibração e de ensaio acreditados pela Cgcre/Inmetro, pode-se notar um comportamento diferente do observado em países desenvolvidos. A Tabela 2.3 mostra que no Brasil o número de laboratórios acreditados pela Cgcre / Inmetro para calibração é similar ao obtido por países desenvolvidos como a Inglaterra. Porém, ao avaliarmos o número de laboratórios de ensaios acreditados, pode-se notar que é extremamente inferior aos obtidos em países como EUA, França, Inglaterra e Austrália. Foram utilizadas as informações dos seguintes Organismos de Acreditação: *Association chargée de l'accréditation des laboratoires, organismes certificateurs et d'inspection* (COFRAC), *Standards Council of Canada* (SCC), *American Association for Laboratory Accreditation (A2LA), Japan Accreditation Board*

for Conformity Assessment (JAB), *National Association of Testing Authorities, Australia* (NATA), *Raad voor Accreditatie* (RvA), *Organismo Argentino de Acreditación* (OAA) *e United Kingdom Accreditation Service* (UKAS).

Além disso, cabe enfatizar que, com relação aos laboratórios de ensaio acreditados, 86,2% estão localizados nas Regiões Sul e Sudeste, concentrando os serviços laboratoriais com a competência técnica reconhecida em apenas duas regiões do País, fato que inviabiliza a inserção de determinadas empresas ou centros de pesquisa que queiram disponibilizar análises de produtos tanto para o mercado interno quanto externo ou, pelo menos, impacta significativa o custo com o transporte dos produtos a serem analisados em outra região do Brasil. Este fato também foi observado na publicação do Ministério de Ciência e Tecnologia sobre o Programa de Tecnologia Industrial Básica (TIB) (Brasil, 2005). Os dados apresentados deveriam levar a um redirecionamento do financiamento de projetos de tecnologia industrial básica, visto que muitos dos projetos aprovados no período de 2001 a 2005 (Tabela 2.4) concentraram-se em ampliação das atividades laboratoriais de instituições localizadas em sua maioria nas Regiões Sul e Sudeste. Além disso, cabe ainda salientar que o Inmetro atua a mais de trinta anos em metrologia científica e industrial com foco em laboratórios de calibração e, apenas a partir de 2000 (Inmetro, 2001), vem atuando em metrologia química e em 2003, em metrologia de materiais (Inmetro, 2003a). Tal fato pode ter levado a uma maior procura por acreditação por parte dos laboratórios de calibração[8], visto que o Inmetro, como Instituto Nacional de Metrologia, poderia garantir a cadeia da rastreabilidade metrológica para os laboratórios nacionais.

[8] Calibração de acordo com o Vocabulário Internacional de Termos Gerais e Fundamentais de Metrologia (Portaria Inmetro 029 de 1995) consiste no conjunto de operações que estabelece, sob condições especificadas, a relação entre os valores indicados por um instrumento de medição ou sistema de medição ou valores representados por uma medida materializada ou um material de referência, e os valores correspondentes das grandezas estabelecidos por padrões (Brasil, 1995).

Tabela 2.3. Distribuição de laboratórios acreditados em alguns países.

País	Organismo de Acreditação	Nº de Labs. de Ensaio (a)	Nº de Labs. de Calib. (b)	Razão (a/b)
França	COFRAC	3370	960	3,51
Inglaterra	UKAS	1104	354	3,12
Brasil	Cgcre/Inmetro	233	328	0,71
EUA	A2LA	1348	464	2,91
Japão	JAB	176	22	8,00
Austrália	NATA	2565	225	11,40
Canadá	SCC	302	39	7,74
Holanda	RvA	219	70	3,13
Argentina	OAA	105	17	6,18

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados reportados nos sites dos organismos de acreditação dos países em discussão (acesso em 30 de março de 2007) e a partir de questionamentos diretos aos organismos de acreditação.

No âmbito do Ministério de Ciência e Tecnologia foi criado o Programa de Tecnologia Industrial Básica (TIB) que desde o início da década de 80 vem investindo na consolidação da competência do País nas áreas de metrologia, normalização, regulamentação técnica e avaliação da conformidade, estendendo sua atuação também em áreas correlatas, como a de informação tecnológica, tecnologia de gestão e de serviços de suporte a propriedade intelectual, o que contribui diretamente pela capacidade competitiva da empresa brasileira (Brasil, 2005). Cabe salientar que os investimentos do referido programa estão alinhados com as políticas do Inmetro, das Agências Reguladoras e de outros órgãos existentes no País, visando à garantia da qualidade dos produtos e serviços comercializados no mercado interno ou externo. A Tabela 2.4 apresenta os investimentos do Programa de Tecnologia Industrial Básica (TIB) nos anos de 2001 a 2005, no âmbito nacional. Pode-se notar que investimentos acima de 66 milhões de reais vêm sendo realizados em diferentes áreas de interesse, passando pela ampliação da capacitação de laboratórios de ensaio no âmbito nacional, além de projetos relacionados à competitividade, qualidade e confiabilidade metrológica das medições.

Tabela 2.4. Fomento TIB entre os anos 2001 e 2005.

Áreas de interesse	Valor (R$)
Laboratórios de ensaio	50.657.155,70
Programas de Avaliação da Conformidade	2.534.705,48
Comparação Interlaboratorial	6.329.777,69
Implantes ortopédicos	7.427.044,59

Fonte: Brasil, 2005a.

Tomando-se como base os temas a serem discutidos nesta tese e avaliando-se a Tabela 2.4, pode-se observar uma importante área de fomento, a comparação interlaboratorial, onde houve a aprovação de 15 projetos envolvendo Instituições como o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde da Fundação Osvaldo Cruz (INCQS), a Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), algumas redes metrológicas estaduais, dentre outras instituições.

No entanto, apesar de existirem organizações de diferentes níveis, sejam elas atuantes no âmbito Estadual ou Federal, a região Sudeste foi a mais contemplada. A Figura 2.2 e a Tabela 2.5 apresentam a distribuição por unidade da federação dos projetos contemplados. A região Centro-Oeste foi contemplada apenas com dois projetos, porém com investimentos acima de 2 milhões de reais.

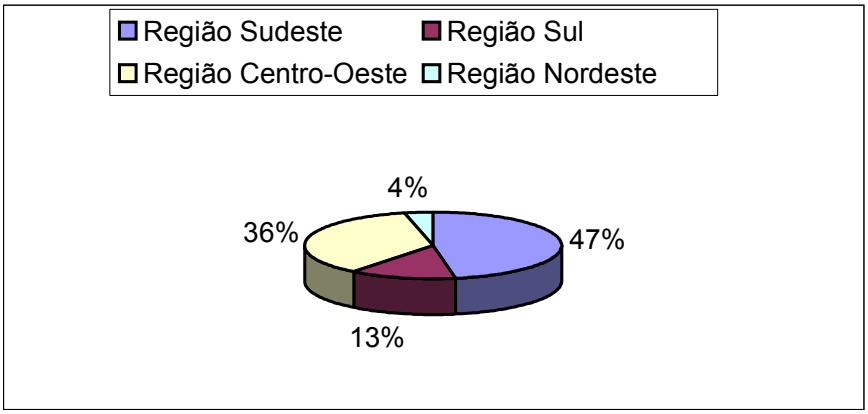


Figura 2.2. Distribuição de investimentos em comparação interlaboratorial 2001 – 2005.

Fonte: Brasil, 2005a.

Tabela 2.5. Distribuição de investimentos de acordo com a Unidade da Federação.

Instituição	UF	VALOR (R$)
ANVISA	DF	R$ 204.800,00
ANVISA	DF	R$ 440.300,00
INCQS	RJ	R$ 449.264,36
INMETRO	RJ	R$ 204.000,00
INMETRO	RJ	R$ 420.755,60
IPT	SP	R$ 422.609,29
IPT	SP	R$ 347.726,44
RBME	BA	R$ 222.692,48
RIO-METROLOGIA	RJ	R$ 331.961,20
RMMG	MG	R$ 467.700,00
RMRS	RS	R$ 38.800,00
RMRS	RS	R$ 323.929,00
SENAI-DN	DF	R$ 1.627.304,08
SENAI-SC / CTAL	SC	R$ 485.644,00
USF	SP	R$ 342.291,24

Fonte: Brasil, 2005a.

Com isso, entende-se a necessidade de se abordar a questão metrológica em âmbito internacional e como a metrologia química vem sendo desenvolvida no Brasil de forma a garantir a cadeia da rastreabilidade metrológica e a confiabilidade dos resultados de medições emitidos pelos laboratórios nacionais. Além disso, nos Capítulos 5 e 6 serão abordados os requisitos técnicos necessários ao reconhecimento da competência de um determinado laboratório, inclusive destacando a importância das comparações interlaboratoriais como parâmetro para a garantia da qualidade dos resultados dos laboratórios.

CAPÍTULO 3

3. A Importância da Metrologia

Conforme abordado no Capítulo 2 desta tese, a metrologia exerce um importante papel nas relações comerciais, interferindo diretamente na estrutura laboratorial nacional responsável pela análise dos produtos produzidos ou importados e na emissão de resultados de medições com confiabilidade e aceitos nas mais diferentes economias. De acordo com o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro, 2007a), a metrologia consiste na ciência que abrange todos os aspectos teóricos e práticos relativos às medições, constituindo-se numa ferramenta fundamental ao crescimento e à inovação tecnológica, promovendo a competitividade e criando um ambiente favorável ao desenvolvimento científico e industrial em todo e qualquer país. A Figura 3.1 apresenta a metrologia como essencial para a garantia das relações comerciais e sua relação direta com o desenvolvimento científico e tecnológico de um país, além de sua interação com os processos de normalização e com os organismos de acreditação.

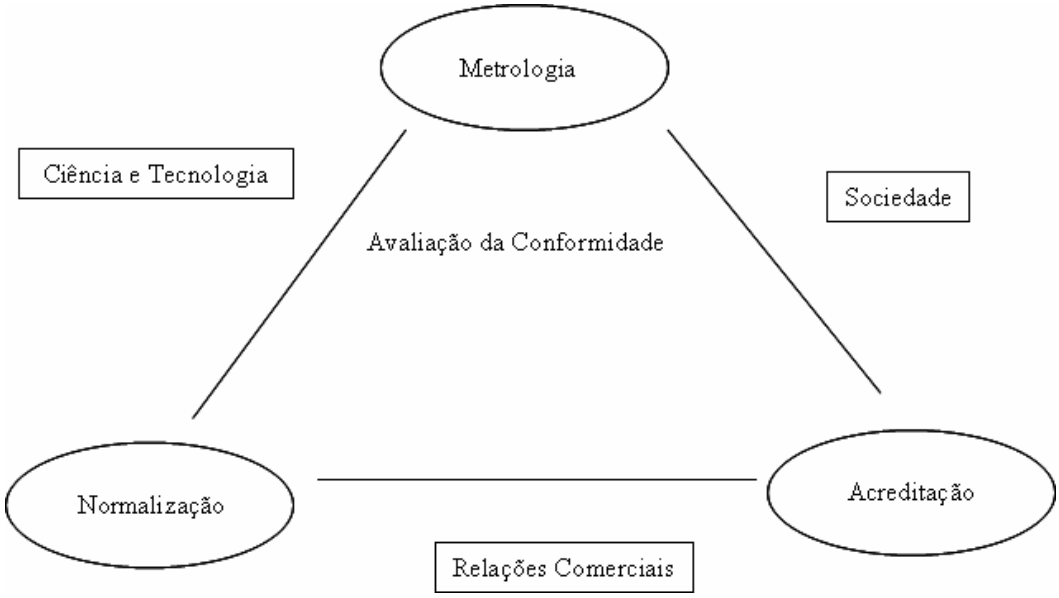


Figura 3.1. Suporte da infra-estrutura da avaliação da conformidade ao desenvolvimento econômico.

Fonte: Dennehy, 2006.

Estudos internacionais vêm sendo apresentados com o objetivo de demonstrar o quanto a metrologia vem interferindo nas negociações internacionais e, principalmente, na saúde do cidadão e no meio ambiente. De acordo com Quinn e Kovalevsky (2004), em países desenvolvidos, operações relacionadas às medições (ensaios e calibrações) têm impacto no produto interno bruto (PIB) na ordem de 3% a 6%.

Os Estados Unidos da América (EUA) através do seu Instituto de Metrologia, o *National Institute of Standards and Technology* (NIST) desenvolve estudos econômicos que estimam a razão custo-benefício (*benefit-cost ratio*, bcr) e a razão de retorno do investimento tecnológico para o País (*social rate of return*, srr). Os benefícios obtidos podem levar em consideração a redução dos custos com transações comerciais entre empresas, redução dos custos referentes ao atendimento a regulamentos técnicos, conservação de energia, ampliação de áreas de pesquisa e direcionamento de projetos, melhoria da qualidade de produtos e acesso a novos mercados (Kaarls, 2003).

A Tabela 3.1 apresenta exemplos de recentes estudos do NIST (Klee, 2002) envolvendo diferentes setores da economia, onde pode-se destacar a questão da análise de colesterol na indústria farmacêutica. Um modelo estatístico foi utilizado para análise de mais de 20.000 pacientes demonstrando que um erro de medição da ordem de 3% pode produzir 5% de casos falsos positivos que, consequentemente, podem levar a necessidade de reensaios ou a intervenção médica desnecessária. Em 2001, os custos com tratamentos de saúde nos EUA foram iguais a US$ 1.300 bilhões, correspondendo a 14% do PIB dos EUA. Pode-se estimar que 10% a 15% deste valor foi relacionado a custos com medições. O *Washinton Post* e o *Medical Laboratory Observer* evidenciaram que 25% a 30% das medições relacionadas à saúde estão ligadas à prevenção de erros nos diagnósticos, o que levaria a uma economia de 10 a 30 bilhões de dólares por ano caso não ocorressem.

Tabela 3.1. Estudos econômicos sobre o impacto de investimentos em metrologia.

Indústria	Projeto	*srr*	*bcr*
Semicondutores	Resistividade e condutividade térmica	181%	37
Comunicação	Interferência eletromagnética	266%	5
Energia	Calibração de medidor elétrico	17%	12
Farmacêutica	Colesterol	154%	4,5
Química	Enxofre em derivados de petróleo	1.056%	113

Fonte: Klee, 2002.

Focando o exemplo da indústria química apresentado na Tabela 3.1, de acordo com Martin *et al.* (2000), para o desenvolvimento de materiais de referência certificados de enxofre em derivados de petróleo em concentrações entre 5 e 500 $mg.kg^{-1}$, os EUA investiram US$ 3.657.834,00 recebendo como retorno US$ 409.002.097,00, incluindo benefícios como aumento da qualidade do produto da ordem de U$ 2.665.422,00. Os benefícios ambientais foram contabilizados em US$ 78.449.207,00, porém não foram inseridos na matriz de faturamento do NIST com a produção deste material e disponibilização do mesmo para a matriz laboratorial norte-americana. Tal estudo foi realizado por um setor específico do NIST que tem como principal missão a elaboração de estudos prospectivos e mapeamento de potenciais materiais de referência certificados a serem desenvolvidos pelo Instituto. A razão custo-benefício é calculada seguindo a Equação 3.1, onde t corresponde ao primeiro ano em que benefícios ou custos ocorreram, n corresponde ao número de anos do projeto, desde o seu início até a comercialização do material de referência certificado produzido e r consiste na taxa social de desconto, que para este estudo foi estimada em 7%, referente ao ajuste da inflação.

$$bcr = \frac{\sum_{i=0}^{n} \frac{B_{t+i}}{(1+r)^i}}{\sum_{i=0}^{n} \frac{C_{t+i}}{(1+r)^i}}$$ Equação 3.1

onde B corresponde aos benefícios enumerados ao longo do projeto e C aos custos observados pelo Instituto.

A Tabela 3.2 apresenta um resumo do levantamento realizado pelo NIST para a produção de materiais de referência certificados de enxofre em derivados de petróleo. Neste estudo são apresentados os custos com o planejamento e desenvolvimento do material de referência certificado, os custos com a produção, além dos custos operacionais e administrativos, ao longo dos 20 anos de projeto.

Tabela 3.2. Resumo dos investimentos realizados e dos benefícios obtidos com a produção do material de referência de enxofre em derivados de petróleo.

Ano	Custos com o desenvolvimento	Custos de produção	Custos operacional e administrativo	Investimento anual	Benefícios totais
1984	$31.918,00	$97.310,00	-	$129.228,00	-
1985	-	$130.520,00	-	$130.520,00	-
1986	-	$202.231,00	-	$202.231,00	$17.274.061,00
1987	-	-	-	-	$17.964.227,00
1988	-	$157.496,00	$15.000,00	$172.496,00	$18.675.304,00
1989	-	$59.642,00	$20.354,00	$79.996,00	$19.120.623,00
1990	-	$319.402,00	$117.511,00	$436.913,00	$20.291.709,00
1991	-	$226.284,00	$273.809,00	$500.093,00	$20.250.116,00
1992	-	$75.627,00	$306.349,00	$381.976,00	$20.226.198,00
1993	-	$283.951,00	$387.576,00	$671.527,00	$19.510.225,00
1994	-	$158.254,00	$419.176,00	$577.430,00	$66.801.079,00
1995	-	$101.383,00	$336.784,00	$438.167,00	$68.502.832,00
1996	-	$162.653,00	$302.697,00	$465.350,00	$73.033.742,00
1997	-	$121.530,00	$321.631,00	$443.161,00	$76.610.716,00
1998	-	$161.553,00	$266.152,00	$427.705,00	$79.960.879,00
1999	-	$169.043,00	$280.532,00	$449.575,00	$83.607.231,00
2000	-	$178.914,00	$295.690,00	$474.604,00	$87.402.088,00
2001	-	$189.357,00	$311.656,00	$501.013,00	$91.393.911,00
2002	-	$200.311,00	$328.325,00	$528.636,00	$95.593.819,00
2003	-	$212.119,00	$346.243,00	$558.362,00	$100.013.611,00
Total	$31.918,00	$2.257.836,00	$2.767.039,00	$5.056.793,00	$976.232.371,00

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados disponibilizados em Martin *et al.*, 2000.

Substituindo-se os valores expostos na Tabela 3.2 pode-se obter a seguinte Equação.

$$bcr = \frac{\sum_{i=0}^{n}\left(\frac{17.274.061}{(1+0{,}07)^0} + \frac{17.964.227}{:(1+0{,}07)^1} + \ldots + \frac{100.013.611}{:(1+0{,}07)^{19}}\right)}{\sum_{i=0}^{n}\left(\frac{129.228}{(1+0{,}07)^0} + \frac{130.520}{:(1+0{,}07)^1} + \ldots + \frac{558.362}{:(1+0{,}07)^{19}}\right)} = 112{,}82$$

A Equação 3.2 apresenta o cálculo utilizado para a estimativa do valor líquido (*Net Present Value, NPV*) obtido com os investimentos realizados para a produção do material de referência certificado. A razão de retorno social ao país (srr) é calculada quando o valor NPV é igualado a zero.

$$NPV = \sum_{i=0}^{n}\left[\sum_{i=0}^{n}\frac{B_{t+i}}{(1+r)^i} - \sum_{i=0}^{n}\frac{C_{t+i}}{(1+r)^i}\right] \qquad \text{Equação 3.2}$$

A mesma abordagem para o cálculo do bcr foi realizada para a estimativa do NPV, obtendo-se um valor de US$ 409.002.097,00.

Segundo Emons (2006) um material de referência consiste num "material, suficientemente homogêneo e estável com respeito a uma ou mais propriedades específicas, que tenha sido definido ser adequado ao propósito no processo de medição." Esta definição se faz necessária na medida em que termos referentes ao campo da metrologia serão discutidos ao longo deste Capítulo, sendo a definição de materiais de referência extremamente relevante à compreensão do termo rastreabilidade metrológica detalhado no item 3.1. Cabe notar que a esta nova definição são agregadas quatro notas apresentadas a seguir.

> Nota 1: Material de referência é um termo genérico.
>
> Nota 2: Propriedades podem ser quantitativas ou qualitativas, por exemplo, identificação de substâncias ou espécies.
>
> Nota 3: Usos podem incluir a calibração de um sistema de medição, avaliação de um procedimento de medição, designação de valores a outros materiais ("assigned values") e controle da qualidade.

Nota 4: Um material de referência pode somente ser usado para um único propósito numa dada medição.

A mesma publicação apresenta a nova definição de material de referência certificado, que consiste em um "material de referência, caracterizado por um método metrologicamente validado para uma ou mais propriedades especificadas, acompanhado de um certificado que provê o valor da propriedade certificada, sua incerteza associada e a rastreabilidade metrológica estabelecida." A nova definição também apresenta três notas conforme descrito abaixo.

Nota 1: O conceito de valor inclui atributos qualitativos tais como identidade ou seqüência. Incertezas para tais atributos poderão ser expressas como probabilidades.
Nota 2: Procedimentos metrologicamente válidos para produção e certificação de materiais de referência são obtidos, dentre outras normas, através do ANBT ISO Guia 34 e do ISO Guide 35.
Nota 3: O ISO Guia 31 fornece orientações sobre o conteúdo dos certificados.

Desta forma, o fato de um Instituto produzir um material de referência certificado, implica na utilização de métodos validados, no cálculo da incerteza associada ao processo de certificação do material e, principalmente, na garantia da rastreabilidade metrológica. A Figura 3.2 apresenta a "Família" dos Materiais de Referência que pode incluir os materiais de referência certificados (*Certified Reference Materials*, CRM), usualmente representados em menor quantidade devido à dificuldade no processo de caracterização e certificação, os materiais conhecidos como calibrantes (*Calibrants*, CAL) e, por fim, os materiais utilizados para o controle da qualidade (*Quality Control Materials*, QCM). Tais materiais de referência utilizados para o controle da qualidade consistem em materiais de referência sem a estimativa de incerteza de medição e sem rastreabilidade metrológica instituída. Já os calibrantes (CAL) constituem os padrões de medição utilizados para a calibração de um sistema de medição, sendo caracterizados por possuírem a rastreabilidade metrológica estabelecida.

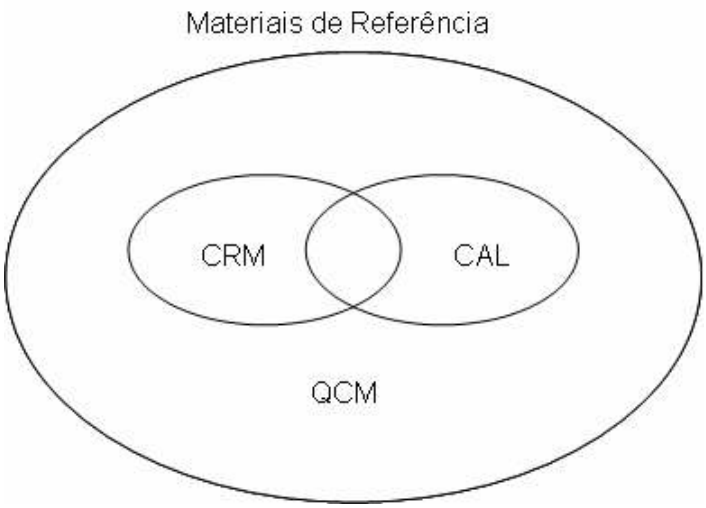


Figura 3.2. A "Família" dos Materiais de Referência.

Fonte: Emons, 2006.

Cabe salientar que as novas definições foram elaboradas pelo Comitê da ISO que trata sobre Materiais de Referência (ISO/REMCO) na reunião realizada em Genebra em 2005. Tais definições foram inseridas na nova versão do ISO Guide 35, publicada em janeiro de 2006. Ao se abordar o Comitê da ISO[9] que trata sobre materiais de referência cabe explicitar através da Figura 3.3 o organograma da ISO onde o REMCO ocupa um lugar de destaque (ISO, 2005). Cabe ainda salientar que, de acordo com o último relatório anual disponibilizado pela organização, dentre os 18 membros eleitos para o Conselho, responsável pela coordenação de toda a ISO, consta a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

[9] A ISO, sigla que significa *International Organization for Standardization*, é uma entidade não-governamental criada em 1947 e com sede em Genebra, Suíça. O seu objetivo é promover internacionalmente o desenvolvimento da normalização e de atividades relacionadas, com a intenção de facilitar o intercâmbio internacional de bens e serviços e de desenvolver a cooperação nas esferas intelectual, científica, tecnológica e de atividade econômica (ISO, 2005).

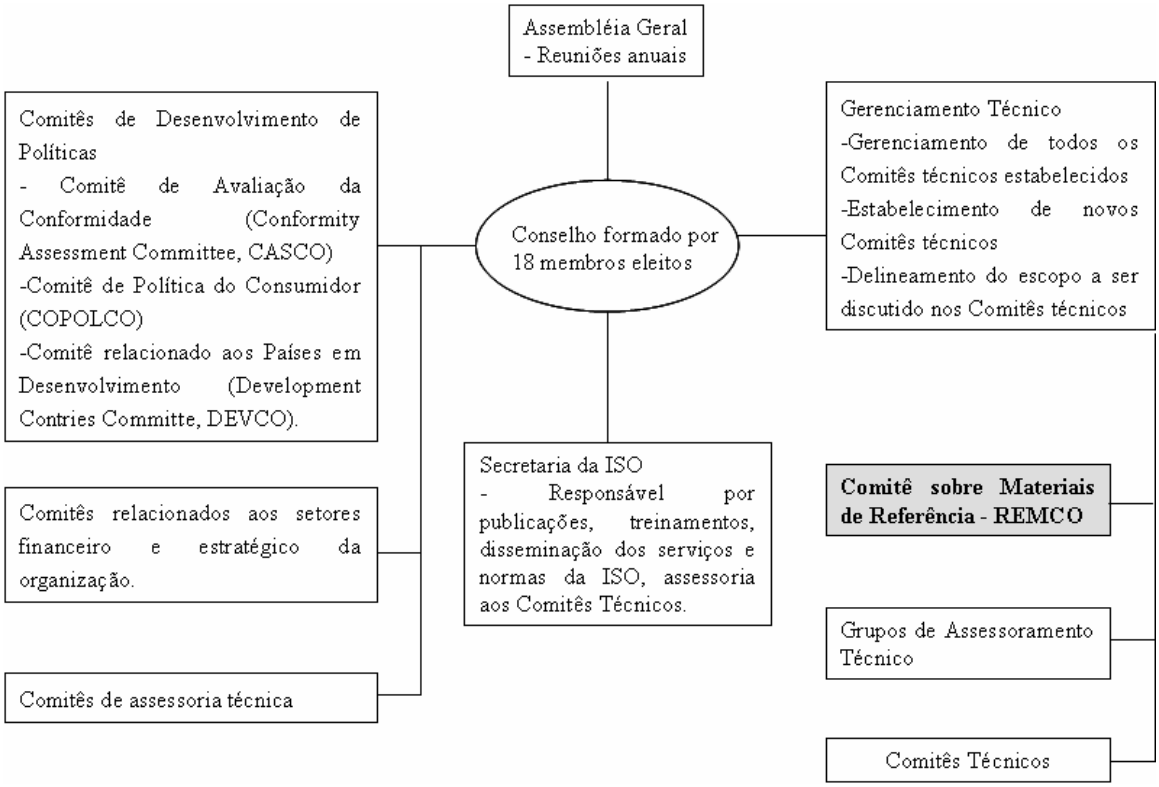


Figura 3.3. Estrutura da ISO.

Fonte: ISO, 2005.

Segundo Steger (2002) a atuação do REMCO vem sendo constatada, desde 1975, através do desenvolvimento de diferentes normas conhecidas como a série de ISO Guides sobre materiais de referência. A Tabela 3.3 apresenta a série desenvolvida e continuamente revisada no âmbito do REMCO.

Tabela 3.3. Série de ISO Guides elaboradas no âmbito do REMCO.

ISO Guide	Título	Condição*	Situação Nacional
ISO Guide 6	"Mention of reference materials in International Standards".	Tal documento foi incorporado às diretivas da ISO para trabalhos técnicos sob o Anexo 2 em 1980.	-
ISO Guide 30:1992	"Terms and definitions used in connection with reference materials"	Sob revisão no âmbito do *Working Group* 10 (WG10) do REMCO.	ABNT ISO Guia 30:2000
ISO Guide 31:2000	"Reference materials - Contents of certificates and labels"	Não encontra-se em revisão.	ABNT ISO Guia 31:2004
ISO Guide 32:1997	"Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials"	Não encontra-se em revisão.	ABNT ISO Guia 32:1997
ISO Guide 33:2000	"Uses of certified reference materials"	Sob revisão no âmbito do WG9 do REMCO.	ABNT ISO Guia 33:2002
ISO Guide 34:2000 ---- ISO Guide 34:2000/Cor 1:2003	"General requirements for the competence of reference material producers"	Sob revisão no âmbito do REMCO. Foi criado um Comitê para a revisão do referido Guia devido à ampla demanda pela acreditação de produtores de materiais de referência.	ABNT ISO Guia 34:2004
ISO Guide 35:2006	"Reference materials – General and statistical principles for certification"	Revisada sob a coordenação do WG1 do REMCO.	Em fase de tradução.

Fonte: Adaptação da Tabela apresentada em Steger, 2002. *A condição de cada ISO Guide foi obtida através dos dados reportados pelo REMCO no endereço eletrônico http://isotc.iso.org/livelink/, sob a forma de Resoluções aprovadas ao término de cada reunião anual realizada. (Acesso em março de 2007).

3.1. Rastreabilidade Metrológica

O termo rastreabilidade vem sendo citado ao longo deste trabalho, portanto cabe uma discussão a seu respeito. O encadeamento das calibrações e dos padrões respectivos constitui o processo de rastreabilidade das medições, mediante a qual se assegura a confiabilidade metrológica de cada medição. Segundo o Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais em Metrologia (VIM) (Inmetro, 1995), o termo rastreabilidade consiste na "propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionado a referências estabelecidas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas tendo incertezas estabelecidas." O conceito é geralmente expresso pelo adjetivo rastreável e uma cadeia contínua de comparações é denominada de cadeia de rastreabilidade. Inúmeras publicações vêm salientando que o referido vocabulário está passando por um amplo processo de revisão devendo ser publicado e disseminado ainda em 2007 pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM). Emons (2006) ressalta que as definições de materiais de referência e de materiais de referência certificados elaboradas no âmbito do REMCO deverão ser harmonizadas com a publicação da terceira edição do VIM. Além disso, enfatiza que a nova revisão deverá incluir o termo rastreabilidade metrológica e, não somente, rastreabilidade, garantindo que a cadeia estabelecida deverá seguir os conceitos metrológicos necessários, como, por exemplo, o cálculo da incerteza de medição e sua correta expressão em relatórios de análises.

Retornando ao VIM (Inmetro, 1995), o termo resultado de uma medição consiste no "valor atribuído a um mensurando obtido por medição". Como o valor verdadeiro de um mensurando é impossível de ser conhecido, a expressão correta do resultado de uma medição deve incluir informações sobre a incerteza de medição. Ainda segundo o VIM, incerteza de medição se caracteriza como "parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentadamente atribuídos a um mensurando. A incerteza de medição é definida matematicamente como um intervalo de confiança, onde o desvio-padrão utilizado é o desvio combinado de todas as fontes de incerteza para o mensurando".

Desta forma, a cada degrau da cadeia da rastreabilidade, a incerteza associada aos padrões cada vez é menor, o que implica uma crescente sofisticação tecnológica, que é o objetivo da metrologia científica. A Figura 3.4 apresenta um exemplo da cadeia da rastreabilidade metrológica estabelecida em um país.

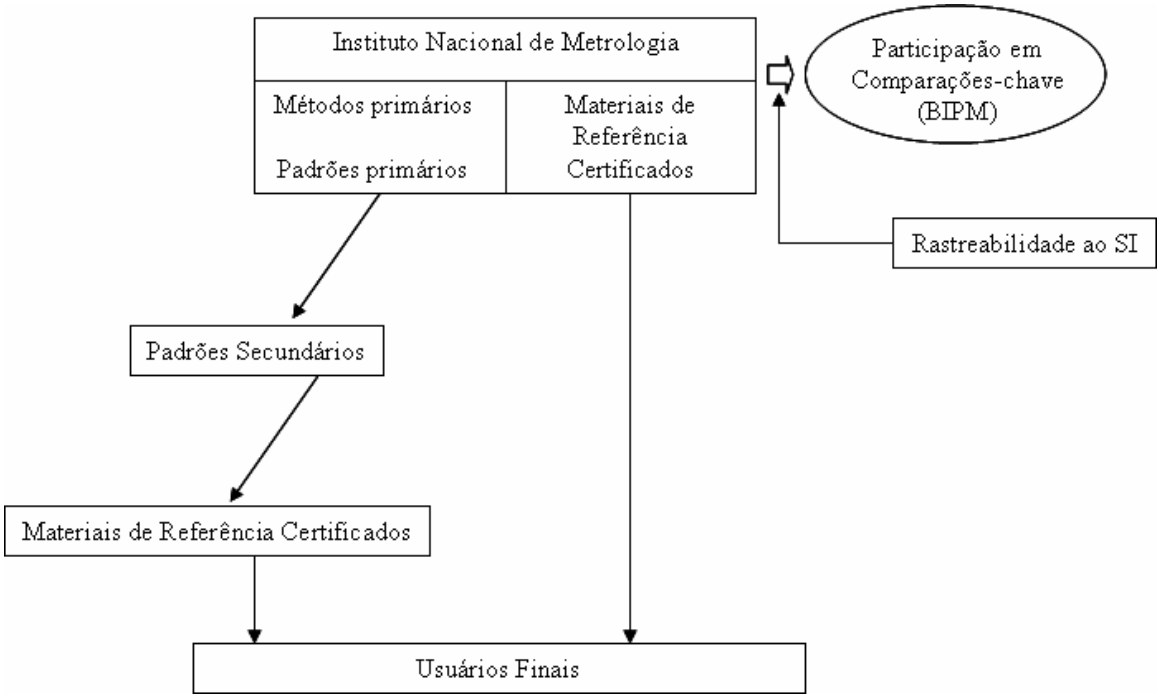


Figura 3.4. Exemplo da cadeia da rastreabilidade metrológica estabelecida.

BIPM constitui-se no Bureau Internacional de Pesos e Medidas,

SI consiste no Sistema Internacional de Unidades.

Fonte: Imai, 2007.

Com base no exposto, torna-se válido abordar a estrutura metrológica internacional, demonstrando o propósito de inúmeros investimentos realizados pelos Institutos Nacionais de Metrologia, principalmente no que diz respeito à garantia da cadeia da rastreabilidade metrológica, parâmetro discutido ao longo deste Capítulo.

3.2. A Questão Metrológica no Âmbito Internacional

A confiabilidade no sistema internacional de medição é ampliada através de contínuos esforços realizados por diferentes Institutos Nacionais de Metrologia para a realização de medições e estimativas de incerteza de medição em unidades universalmente aceitas. Nações buscam através dos Institutos Nacionais de Metrologia (INM) comparar os seus sistemas de medição e estabelecer equivalência mútua, não somente para a melhora de suas capacidades de medição, mas também para reduzir barreiras técnicas presentes no comércio internacional.

Cabe salientar que tudo foi iniciado através do Tratado Diplomático assinado em 20 de maio de 1875, em Paris, no qual 17 países, incluindo o Brasil, decidiram criar uma estrutura para coordenar e uniformizar as medições nos países participantes visando dar suporte e facilitar o comércio internacional. Tal tratado é conhecido como a Convenção do Metro e, através da sua estrutura, foram estabelecidas diretrizes, onde as mais importantes são a criação do Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM) no qual seriam mantidos os padrões internacionais do metro e do quilograma e de outras grandezas julgadas de interesse, e efetuar pesquisas e estudos pertinentes; a criação do Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM), formado, atualmente, por 18 membros[10], de países diferentes, signatários da Convenção do Metro; além de definir a Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM) como a autoridade máxima para decidir sobre os assuntos de interesse da Convenção (Quinn, 2003 e Göbel e Pierre, 2005).

Historicamente, a equivalência mútua vem sendo estabelecida através da participação do INM em acordos bilaterais ou em acordos regionais. Em outubro de 1999 um acordo entre os Institutos Nacionais de Metrologia (INM) foi assinado sob as diretrizes do Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) e coordenado pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), com o objetivo de reconhecimento

[10] Os membros integrantes do CIPM são:

- E.O. Göbel / Alemanha, R. Kaarls / Holanda, S. Bennett / Inglaterra, K. Carneiro /Dinamarca, Chung Myung Sai / República da Coréia do Sul, L. Érad / França, Gao Jie / China, F. Hengstberger / África do Sul, B. Inglis / Austrália, L. K. Issaev / Rússia, S. Leschiutta / Itália, J. Lusztyk / Canadá, G. Moscati / Brasil, W. Schwitz / Suíça, H. Semerjian / EUA, M. Tanaka / Japão, H. Ugur / Turquia, J. Valdés / Argentina (BIPM, 2005).

mútuo de padrões de medição internacionais e da capacidade de medição obtida pelos diferentes Institutos Nacionais de Metrologia. De acordo com um estudo encomendado pelo BIPM e elaborado pela empresa de consultoria *KPMG Consulting* (MacDonald *et al.*, 2002), o MRA (*Mutual Recognition Arrangement*) englobava a relação entre 48 Institutos Nacionais de Metrologia, assim como 40 Institutos designados pelos próprios INM. Atualmente, de acordo com os dados do BIPM (BIPM, 2007), o MRA engloba a relação entre 67 Institutos Nacionais de Metrologia, provenientes de 45 Estados Membros, 20 associados ao CGPM e 02 organizações internacionais (*International Atomic Energy Agency*, IAEA e *Institute for Reference Materials and Measurements*, IRRM), assim como 117 Institutos designados pelos próprios INM[11]. Os principais objetivos do MRA podem ser enumerados como:

- o estabelecimento do grau de equivalência de padrões nacionais de medição mantidos pelos INMs,

- o provimento para um reconhecimento mútuo da capacidade de calibração e de medição (*calibration and measurement capabilities*, CMC) obtida pelos INMs,

- o provimento de ferramentas para o governo e outras partes da economia interessadas na ampliação do comércio internacional e aspectos reguladores de diferentes países ou blocos econômicos.

O estudo elaborado pela empresa de consultoria *KPMG* focou o papel da metrologia no comércio internacional, visando avaliar o impacto econômico da elaboração e estabelecimento do MRA. A pesquisa mostrou que, em média, os Institutos

[11] Cabe destacar que cada signatário do acordo estabelecido no âmbito do CIPM (MRA) é o Insituto Nacional de Metrologia designado por uma autoridade de governo apropriada, sendo responsável pelo sistema de medição nacional. Há casos em que existe mais de um insituto designado, desta forma o acordo é assinado pelo signatário e os nomes dos outros institutos são descritos em anexo (BIPM, 1999).
O Inmetro conta com laboratórios metrológicos que operam por delegação supervisionada, ou seja, laboratórios designados (Divisão Serviço da Hora do Observatório Nacional (DSHO/ON) e o Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI) do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) (Inmetro, 2007b).

Nacionais de Metrologia investem 32,5% do seu orçamento anual em pesquisa e desenvolvimento e possuem 34,6% dos seus funcionários dedicados integralmente à pesquisa e ao desenvolvimento da metrologia nas mais distintas áreas de interesse, incluindo grandezas físicas e químicas.

Como um requisito para o suporte organizacional ao MRA, o BIPM vem atuando seguindo quatro considerações relevantes, sendo elas (MacDonald *et al.*, 2002):

- credibilidade e experiência: O BIPM provê conhecimento e credibilidade ao processo de reconhecimento mútuo entre os INM. Tal fato ocorre devido a dois fatores, o primeiro está relacionado à sua própria capacidade de medição e, o segundo, relacionado à estruturação das intercomparações entre Institutos Nacionais de Metrologia, além da interpretação dos resultados obtidos.

- neutralidade: Com o objetivo de se obter uma relação produtiva entre os INM, os interesses nacionais devem ser minimizados em prol da confiabilidade metrológica estabelecida através dos acordos de reconhecimento. Consequentemente, a atuação do BIPM como uma organização internacional, deve ser realizada sem direta associação aos interesses de qualquer INM.

- administração: Todo o suporte administrativo relacionado ao MRA é realizado pelo BIPM, incluindo a organização de comparações chaves e suplementares, além da publicação dos resultados das comparações e dos CMC aceitos nos respectivos Apêndices do MRA.

- organização internacional: No âmbito internacional, a promoção do MRA envolve comunicação e associação com outras organizações internacionais, tais como ILAC e OMC, exigindo credibilidade, neutralidade e representatividade dos interesses da comunidade metrológica.

No âmbito do MRA, mantêm-se no Apêndice A, a lista dos Institutos Nacionais de Metrologia e dos Institutos designados participantes do Acordo, no Apêndice B mantêm-se informações sobre as comparações realizadas no âmbito do CIPM e das Organizações Regionais de Metrologia (ORM), incluindo tanto as *key comparisons*

quanto as suplementares[12] e, no Apêndice C, mantêm-se a base de dados com as capacidades de calibração e medição dos respectivos Institutos participantes do Acordo. Ao final de 2006 foram registradas pelo BIPM, 697 comparações, sendo 551 relativas às *key comparisons* e 146 comparações suplementares (BIPM, 2007). De acordo com o BIPM (1999), o grau de equivalência de um padrão de medição consiste no grau ao qual o valor de um padrão de medição é consistente com o valor de referência obtido através de uma *key-comparison* (comparação-chave). Tal grau de equivalência deve ser expresso através do desvio entre o valor do padrão e o valor de referência correspondente, seguido da análise da incerteza de medição.

Os Institutos Nacionais de Metrologia (INM) cooperam diretamente com o BIPM, além de participarem efetivamente das Organizações Regionais de Metrologia (ORM). De acordo com os preceitos do MRA assinado por cada INM, a competência técnica deve ser continuamente demonstrada. Com base nisso, os Institutos devem participar das comparações interlaboratoriais conhecidas como *key comparisons*, por envolverem o mais alto nível metrológico. Além disso, devem participar de outras comparações realizadas no âmbito das organizações regionais de metrologia. As Organizações Regionais de Metrologia exercem um importante papel no estabelecimento e êxito do MRA. As ORM são responsáveis por organizar comparações-chave (key comparisons) em uma determinada região, além de possibilitar a organização de comparações suplementares e ações que viabilizem o suporte ao reconhecimento mútuo entre certificados de calibração e de medição emitidos pelos INM membros da ORM. Além disso, tais organizações são responsáveis em coordenar, através do JCRB (***J**oint **C**ommittee of the **R**egional Metrology Organizations and the **B**IPM*), a inserção no Apêndice C do MRA das capacidades de calibração e medição dos INM pertencentes a sua região. Cabe salientar que o JCRB foi estabelecido em

[12] As comparações-chave (key-comparison) constituem-se em comparações selecionadas pelos Comitês Consultivos estabelecidos no âmbito do CIPM para avaliar técnicas e métodos analíticos e garantir a comparabilidade entre os Institutos Nacionais de Metrologia designados por autoridade governamental apropriada. Já as comparações suplementares constituem-se em comparações organizadas no âmbito das Organizações Regionais de Metrologia para atingir objetivos específicos não cobertos pelas *key-comparison* (BIPM, 1999).

fevereiro de 1998 com o objetivo de prover o suporte à implantação do MRA. Desde as primeiras reuniões realizadas no âmbito do BIPM, os principais objetivos do JCRB são:

- a coordenação e o gerenciamento de revisão das capacidades de calibração e medição (CMC) obtidas pelos INM e
- o desenvolvimento de políticas e diretrizes sobre a operação do MRA com o objetivo de prover subsídios ao CIPM e às ORM.

A Figura 3.5 apresenta a interação entre o BIPM e as organizações regionais de metrologia (Meinrath e Kalin, 2005). Tais ORM são dividas em APMP (*Asia Pacific Metrology Programme*), EUROMET (*European Collaboration in Measurement Standards*), COOMET (*Euro-Asian Cooperation of National Metrological Institutions*), SIM (*Inter-American Metrology System*) e SACDMET (*Souther African Development Community Cooperation in Measurement Traceability*).

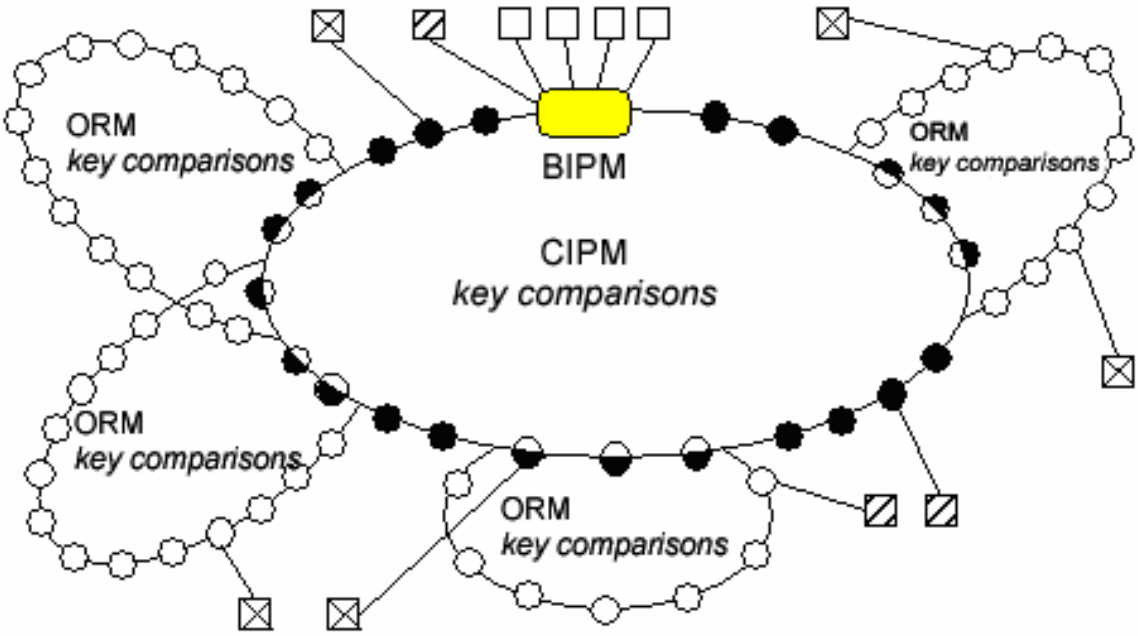


Figura 3.5. A interação entre o BIPM e a estrutura internacional de medição.

ORM *Key comparisons*: Comparações-chave no âmbito das Organizações Regionais de Metrologia,

BIPM: Bureau Internacional de Pesos e Medidas,

CIPM; Comitê Internacional de Pesos e Medidas.

Fonte: Meinrath e Kalin, 2005.

A Figura 3.6 apresenta um esquema de toda a organização do Acordo de Reconhecimento Mútuo no âmbito do CIPM (MRA), incluindo a organização dos dados obtidos com as comparações-chave e a obtenção do reconhecimento da capacidade de calibração e de medição nos respectivos Apêndices.

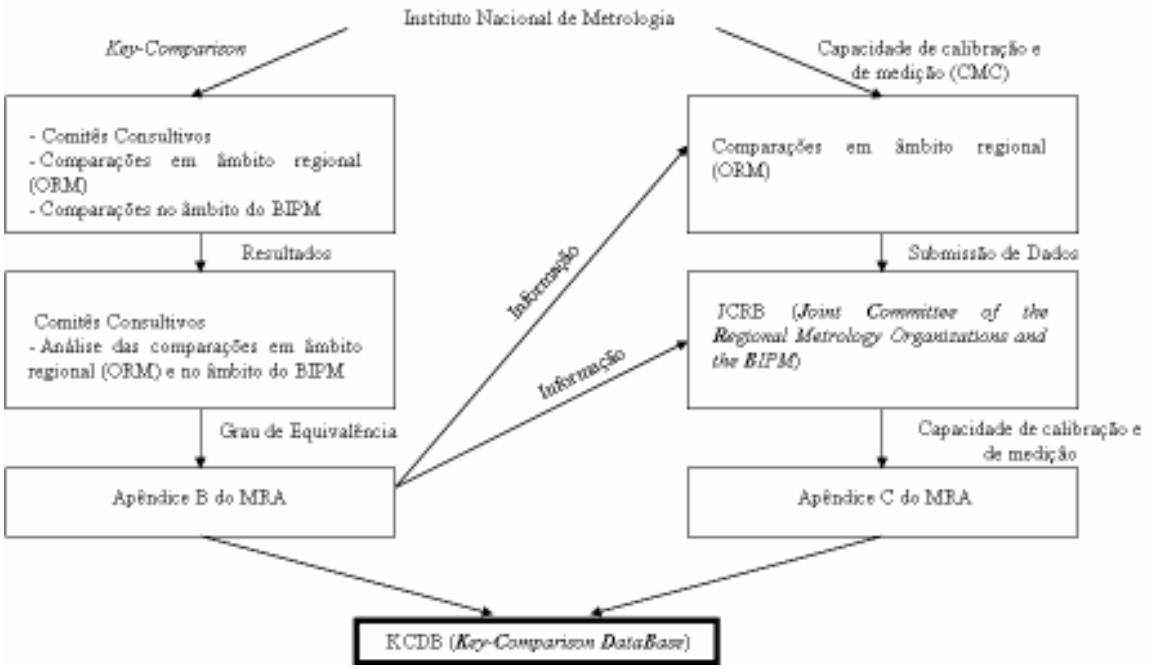


Figura 3.6. Esquema da organização do Acordo de Reconhecimento Mútuo no âmbito do CIPM (MRA).

Fonte: BIPM, 2003.

Wallard (2003) afirma que o fato de existirem a base de dados KCDB (***K**ey-**C**omparison **D**ata**B**ase*) e o MRA tem-se um grande impacto econômico em âmbito internacional, garantindo a equivalência mútua entre os INM participantes do acordo, reduzindo os custos na comercialização de produtos e/ou serviços na ordem de US$ 4,5 bilhões.

Estudos realizados pela União Européia demonstraram que cada Euro investido em atividades de medição gerou 3 Euros em benefícios. A média da razão custo/benefício encontrada pelos EUA é equivalente aos resultados estabelecidos pela

União Européia, o que demonstra que os Institutos de Metrologia têm um grande impacto nas relações comerciais internacionais e, que benefícios não econômicos também podem ser atingidos a partir do trabalho desenvolvido pelos INM, como os relacionados à saúde e garantia das condições ambientais adequadas para um determinado país (Kaarls, 2006).

Ainda segundo Kaarls (2006) as vantagens de acordos multilateriais como o estabelecido no âmbito do CIPM (MRA) sobre vários acordos bilateriais entre INM são evidentes. Cada acordo bilateral entre dois INM custa em média 75.000,00 Euros por ano. Considerando um grupo de 75 países, os custos relacionados aos acordos bilateriais seriam maiores que 400 milhões de Euros por ano. O benefício econômico do acordo multilateral no âmbito do CIPM (MRA) para 28 países signatários da OECD está estimado em US$ 4,2 bilhões. De acordo com Bahng (2006), muitos são os benefícios do Acordo de Reconhecimento Mútuo assinado no âmbito do CIPM (MRA). Segundo o mesmo autor, a empresa coreana *Daewoo Shipbuilding and Marine Engineering Corporation* (DSME), uma das maiores empresas de construção de navios do mundo, com um lucro de US$ 4,7 bilhões em 2005, economizou mais de US$ 10 milhões em virtude do MRA. Esta empresa recebeu uma solicitação da *British Petroleum* (BP), uma gigante no setor mundial de energia, para a construção de uma plataforma para extração de petróleo em 2002. Durante a implantação do projeto, muitos foram os problemas apontados, especialmente relacionados à calibração dos equipamentos de medição. A BP exigiu que todos os 130 instrumentos fossem calibrados pelo Instituto de Metrologia dos Estados Unidos da América (*National Institute of Standards and Technology*, NIST), garantindo a cadeia da rastreabilidade metrológica. Tal exigência oneraria os custos em US$ 1 milhão, considerando a distância de envio dos instrumentos para calibração e a necessidade de compra de instrumentos para substituição dos que seriam submetidos à calibração no NIST, visto que o processo de calibração poderia levar mais de dois meses. Outro fator relevante ao projeto foi a quantia de US$ 10 milhões a ser paga a BP caso a empresa coreana não cumprisse os prazos para a entrega da plataforma de petróleo. Com base no exposto, a empresa coreana buscou minimizar custos e identificou que o NIST e o Instituto de Metrologia da Coréia (*Korea Research Institute of Standards and Science*, KRISS) são signatários do MRA no âmbito do CIPM. Uma

vez que o laboratório de calibração da empresa DSME é acreditado pelo organismo de acreditação da Coréia (*Korea Laboratory Accreditation Scheme*, KOLAS), o qual é membro da Cooperação de Acreditação de Laboratórios da Ásia-Pacífico (*Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation*, APLAC) e mantém o acordo de reconhecimento mútuo no âmbito da ILAC, o mesmo possui confiabilidade e rastreabilidade metrológica ao Instituto Coreano de Metrologia (*Korea Research Institute of Standards and Science*, KRISS). Desta forma, a DSME solicitou que o NIST e o KRISS confirmassem o reconhecimento mútuo dos certificados de calibração e medição baseados no MRA do âmbito do CIPM. Finalmente, a BP aceitou os certificados de calibração emitidos, permitindo uma economia de US$ 1 milhão e a finalização do projeto no tempo especificado.

De acordo com dados publicados pelo BIPM, em 2007, um total de 19.331 CMC foram registradas no Apêndice C do CIPM (MRA). Do total de CMC concedidos até março de 2007, pode-se destacar 12.132 para a área física (63 %), 3.463 para a área de radiação ionizante (18%) e 3.736 para a área de química (19%). A Figura 3.7 apresenta o número de CMC obtidos desde 2002, ressaltando que, somente a partir de 2004, o cálculo da incerteza de medição passou a ser solicitado aos INM participantes das comparações interlaboratoriais organizadas no âmbito do BIPM.

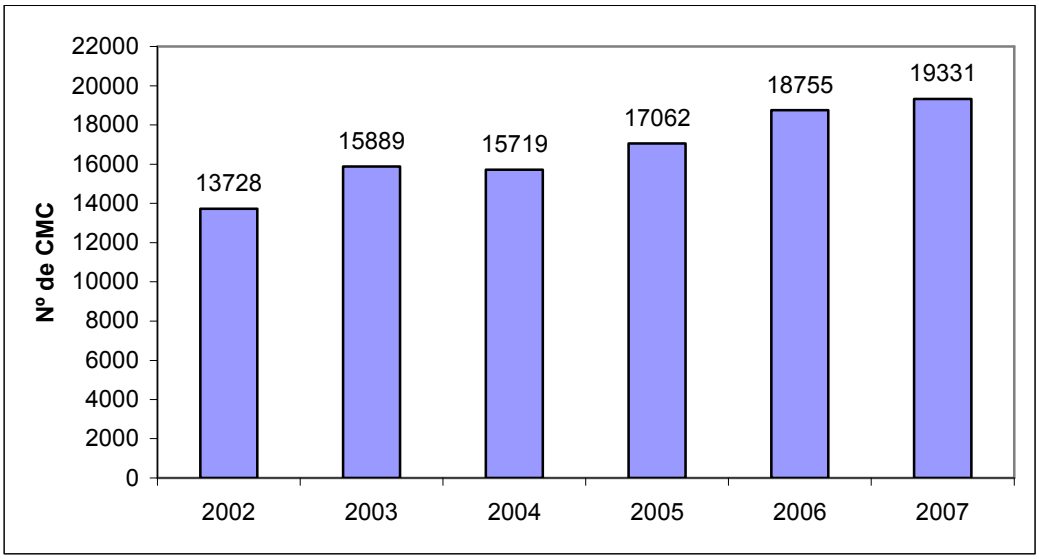


Figura 3.1. Números de CMC *(Calibration and Measurement Capabilities)*.

Fonte: BIPM, 2007. Acesso ao banco de dados do BIPM em 20 de abril de 2007 (www.bipm.fr)

A base de dados das comparações-chave realizadas no âmbito do BIPM (***K**ey-**C**omparison **D**ata**B**ase,* KCDB) inclui a área de acústica e vibrações, a área de eletricidade e magnetismo, a área dimensional, a área de massa e quantidades relacionadas, a área de termometria, a área de fotometria e radiometria, a área de tempo e freqüência e a área de quantidade da matéria, envolvendo a metrologia química. Dentre esta última área, a base de dados disponibiliza os CMC obtidos através de tais comparações, referentes a substâncias químicas puras, a soluções inorgânicas, a soluções orgânicas, a gases, a água, a ligas metálicas, a materiais avançados, a fluidos biológicos, a alimentos, a sedimentos e a combustíveis.

Diferentes Comitês Consultivos foram estabelecidos no âmbito do CIPM com o objetivo de subsidiar as *key-comparisons* e validar os resultados obtidos. Um suplemento técnico foi estabelecido detalhando as funções de cada Comitê Consultivo, incluindo o aconselhamento ao CIPM sobre todas as questões de ordem científica que são submetidas à sua apreciação, orientação quanto aos trabalhos do BIPM, organização e promoção de trabalhos internacionais, além do assessoramento às decisões do CIPM (BIPM, 2003). Desta forma, cada área citada no KCDB está relacionada a um Comitê Consultivo que promove o suporte ao CIPM.

Segundo Kaarls (2006), o Comitê Consultivo para Quantidade da Matéria (CCQM) foi somente estabelecido em 1993 e, atualmente, conta com sete grupos de trabalho envolvendo as áreas da metrologia química. Participam do CCQM os INM e outros Institutos designados que atuam na metrologia química, além de Instituições como a IAEA (*International Atomic Energy Agency*), a WHO (*World Health Organisation*), a IFCC (*International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*), a WMO (*The World Meteorological Organisation*), a Comissão do *Codex Alimentarius*, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o ISO REMCO (*Reference Material Committee*), a ILAC (*International Laboratory Accreditation Cooperation*) e a Comissão de Institutos de Pesquisa da Europa. Outras cooperações estão sendo estabelecidas, envolvendo a WADA (*World Anti-Doping Agency*) e a IAFS (*International Association of Forensic Sciences*). As atividades do CCQM envolvem o desenvolvimento de padrões e métodos primários, além da

organização de comparações interlaboratoriais pilotos, onde é investigada a viabilidade de estabelecimento de comparabilidade para específicos mensurandos, incluindo o estudo da interferência da concentração dos mesmos em diferentes matrizes, além de viabilizar a aplicação e validação de metodologias analíticas. Estes estudos pilotos também permitem que Institutos de Metrologia em desenvolvimento possam avaliar suas respectivas capacidades de medição, além de propiciar intercâmbio de informações entre tais INM. Como abordado anteriormente, as *key comparisons* são diferentes das comparações piloto, pois são organizadas para a demonstração formal do grau de equivalência entre os INM e outros Institutos designados. Cabe salientar que importantes discussões vêm sendo estabelecidas no âmbito do CCQM, incluindo a questão dos métodos primários, a estimativa da incerteza de medição e a garantia da rastreabilidade metrológica.

A Tabela 3.3 apresenta o número de registros de CMCs (*Calibration and Measurement Capabilities*) nos 14 diferentes campos estabelecidos para a área quantidade de matéria.

Tabela 3.3. Distribuição do número de registros de CMCs (*Calibration and Measurement Capabilities*) para quantidade de matéria.

Diferentes campos estabelecidos para a área quantidade de matéria	Número de CMCs
Materiais de alta pureza	236
Soluções inorgânicas	298
Soluções orgânicas	293
Gases	1422
Água	126
pH	86
Condutividade eletrolítica	31
Ligas metálicas	256
Materiais avançados	54
Materiais e fluidos biológicos	266
Alimentos	210
Combustíveis	47
Sedimentos, solos e particulados	377
Outros	34

Fonte Elaboração a partir da base de dados mantida pelo BIPM, Apêndice C (acesso em 30 de março de 2007). www.bipm.fr

Comparando-se o número de CMC registrados, a Figura 3.7 mostra que para gases (38,1%) e para solos, sedimentos e materiais particulados (10,1%) há um maior número de CMC, ao contrário de áreas como a de combustíveis, por exemplo, com apenas 1,3% do total de CMC registrados no Apêndice C do acordo estabelecido no âmbito do CIPM (MRA/CIPM).

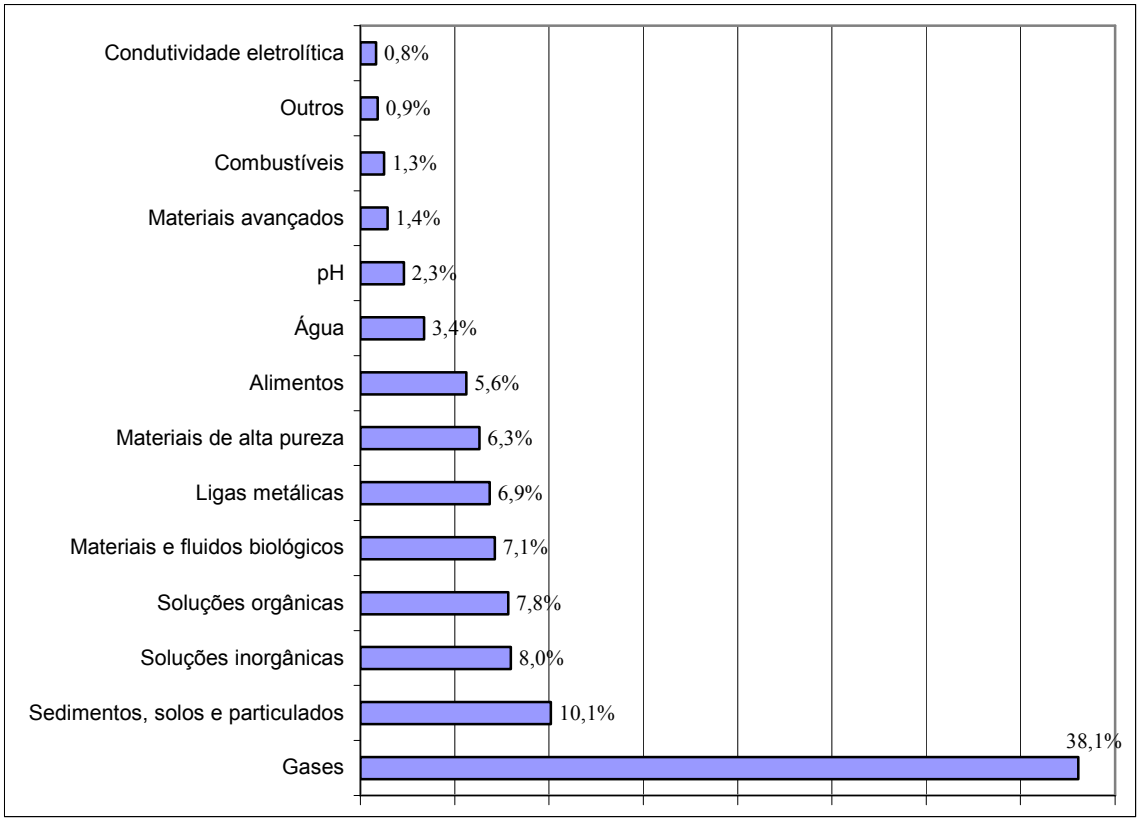


Figura 3.7. Distribuição dos CMCs (*Calibration and Measurement Capabilities*) relacionados à área da quantidade de matéria disponíveis na base de dados do BIPM.

Fonte. Elaboração própria a partir dos dados disponíveis no Apêndice C. Acesso em 30 de março de 2007, www.bipm.fr.

3.3. O Sistema Interamericano de Metrologia

Como um dos objetivos deste Capítulo é apresentar a organização metrológica no âmbito internacional e correlacioná-la com a metrologia existente no Brasil, cabe detalhar a importância do Sistema Interamericano de Metrologia (SIM), organização

regional da qual o Brasil faz parte. O SIM foi criado em 1979 como parte de um projeto sobre metrologia, com o suporte da Organização dos Estados Americanos (*Organization of American States*, OAS), envolvendo 13 países latino-americanos. Em 1995, houve a adesão de novos Estados-membros, completando 34 países. Foi criado com o objetivo de promover a cooperação internacional em metrologia e, particularmente, regional, incluindo as Américas. Desde então, o suporte financeiro vem sendo dado pela OAS somado à participação de cada país membro, através de seminários técnicos, organização de comparações interlaboratoriais e elaboração de publicações técnicas.

O SIM é dividido em cinco sub-regiões geográficas, tais como: ANDIMET composta pela Bolívia, Colômbia, Equador, Peru e Venezuela; CAMET composta por Belize, Costa Rica, El Salvador, Guatemala, Honduras, Nicarágua e Panamá; CARIMET composta por Antígua & Barbuda, Bahamas, Barbados, Dominica, República Dominicana, Grenada, Guiana, Haiti, Jamaica, St. Lucia, St. Kitts & Nevis, St. Vincent & Grenadines, Suriname e Trinidad & Tobago; NORAMET composta pelo Canadá, México e EUA e a SURAMET constituída pela Argentina, Brasil, Chile, Paraguai e Uruguai (SIM, 2007).

É importante notar que nem todos os países participantes do SIM se encontram na mesma condição metrológica, ou seja, existem países com uma completa infra-estrutura estabelecida e outros com uma enorme carência em desenvolver sua estrutura metrológica, garantindo a sua cadeia de rastreabilidade e, consequentemente, possibilitando relações comerciais mais justas com países desenvolvidos. Embora a Tabela 3.4 apresente uma classificação elaborada no âmbito do SIM, é justo que seja extrapolado para outras Organizações Regionais de Metrologia (ORM), inclusive para as européias, onde determinados países ainda não possuem sua cadeia de rastreabilidade estabelecida e nenhum CMC disponível no Apêndice C do MRA.

A Tabela 3.4 foi organizada adotando-se uma classificação elaborada pelos próprios representantes do SIM de maneira que os países fossem agrupados em colunas numeradas de 1 a 5, onde a coluna 1 refere-se a países com estrutura metrológica totalmente desenvolvida, a coluna 2 refere-se a países com boa estrutura metrológica, em seguida, as colunas 3 e 4 referem-se a países com estruturas metrológicas razoáveis

e mínimas, respectivamente e, finalmente, a coluna 5 onde conta países com nenhuma estrutura metrológica.

Tabela 3.4. Classificação dos países de acordo com sua infra-estrutura metrológica.

1	2	3	4	5
Canadá	Argentina	Chile	Bahamas	Antigua e Barbuda
EUA	Brasil	Colômbia	Barbados	Belize
	México	Costa Rica	Bolivia	Dominica
		Equador	*Grenada*	República Dominica
		El Salvador	Guatemala	Haiti
		Jamaica	Guiana	Honduras
		Panamá	Paraguai	Nicarágua
		Peru	*St Lucia*	Suriname
		Trinidad & Tobago	Venezuela	St. Kitts and Nevis
		Uruguai		St Vincent and Grenadines

1. países com estrutura metrológica totalmente desenvolvida,

2. países com boa estrutura metrológica,

3. países com estruturas metrológicas razoáveis

4. países com mínimas estruturas metrológicas e

5. países com nenhuma estrutura metrológica.

Fonte. SIM, 2001.

Com base nesta classificação, em 2001, foi instituído um projeto cujo principal objetivo foi iniciar um processo sobre o qual todos os países iriam gradualmente preparando sua infra-estrutura metrológica para a Área de Livre Comércio das Américas. O projeto contou com um investimento de US$ 430.000,00. Ressalta-se que a confiabilidade metrológica, fator primordial para a aplicação dos procedimentos de avaliação da conformidade, foi diretamente estabelecida através dos objetivos enumerados no referido projeto. Os objetivos foram os seguintes:

- A conscientização da necessidade de uma infra-estrutura metrológica básica e reconhecida em todos os países das Américas, de forma que haja um aumento da competitividade dos produtos comercializados, relações comerciais mais justas e

garantia da qualidade dos produtos e/ou serviços e dos aspectos relacionados à saúde e ao meio ambiente.

- A conscientização da importância de uma relação direta entre as referências metrológicas nacionais com os padrões internacionais de medição mantidos pelo BIPM. Tal processo de conscientização envolve etapas de como tal equivalência pode ser obtida, incluindo requisitos técnicos e de sistema de gestão da qualidade da Instituição, além de encorajar os países participantes do projeto a investir na sua estrutura metrológica de forma que atinja os requisitos técnicos do Acordo de Reconhecimento Mútuo no âmbito do CIPM (MRA).

- Ampliação do nível metrológico de, no mínimo, 10 países no que diz respeito à metrologia química, através de treinamentos e organização de ensaios de proficiência, estabelecendo as capacidades de medição consideradas uma das básicas medições necessárias à avaliação da conformidade (SIM, 2001).

3.4. A Direta Relação com os Organismos de Acreditação

Conforme já discutido, a redução de barreiras técnicas ao comércio envolve a negociação e implementação de sistemas de reconhecimento mútuo, cada um ligado a um distinto nível de rastreabilidade. O principal papel do MRA no âmbito do CIPM em reduzir as barreiras técnicas ao comércio é evidente, porém cabe salientar que a sua aplicação torna mais fácil o estabelecimento de reconhecimentos mútuos de procedimentos de avaliação da conformidade, garantindo a cadeia da rastreabilidade metrológica através de uma redução relevante de custos. De acordo com Soares (2004), os acordos firmados entre os organismos de avaliação da conformidade e organismos de acreditação, sejam estes governamentais ou não, estabelecem compromissos para seus signatários no que diz respeito ao reconhecimento dos resultados de calibração e de ensaios obtidos pelos laboratórios acreditados pelos signatários dos acordos. Além disso, permitem que as empresas nacionais possuam melhores condições competitivas e que produtos e/ou serviços externos ao mercado nacional, possam ser analisados e, caso necessário, removidos do mercado nacional por apresentarem baixa qualidade.

O Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) e a Cooperação Internacional de Acreditação de Laboratórios (*International Laboratory Accreditation Cooperation*, ILAC) reconheceram a necessidade de estabelecer uma estreita ligação entre a acreditação de laboratórios e o sistema metrológico internacional, viabilizando uma cooperação das ações relacionadas à infra-estrutura metrológica internacional. Portanto, em 2002 foi estabelecido o Memorando de Entendimento, onde ambas as organizações se comprometeram em disponibilizar informações de interesse comum, em harmonizar referências e futuras políticas estabelecidas no âmbito dos interesses das duas organizações, em propiciar representação mútua nos grupos de trabalho de ambas as organizações e, principalmente, em encorajar seus Estados-membros e organizações regionais a explorar os custos relativos aos acordos estabelecidos de forma a propiciar discussões efetivas do quanto impacta economicamente na realização de tais acordos para o mercado internacional (Göbel e Pierre, 2005 e BIPM, 2006).

A Figura 3.8 apresenta esquematicamente a relação entre o CIPM e a ILAC, além de apresentar os "atores" envolvidos em cada nível da cadeia de rastreabilidade, assim como a sua relação nos acordos de reconhecimento mútuo. Os acordos entre os organismos de acreditação já abordados no Capítulo 2 desta tese, representam um importante papel nas relações comerciais, porém a implantação do Memorando de Entendimento favorece ainda mais as relações comerciais internacionais, garantindo a rastreabilidade metrológica necessária a qualquer processo de medição.

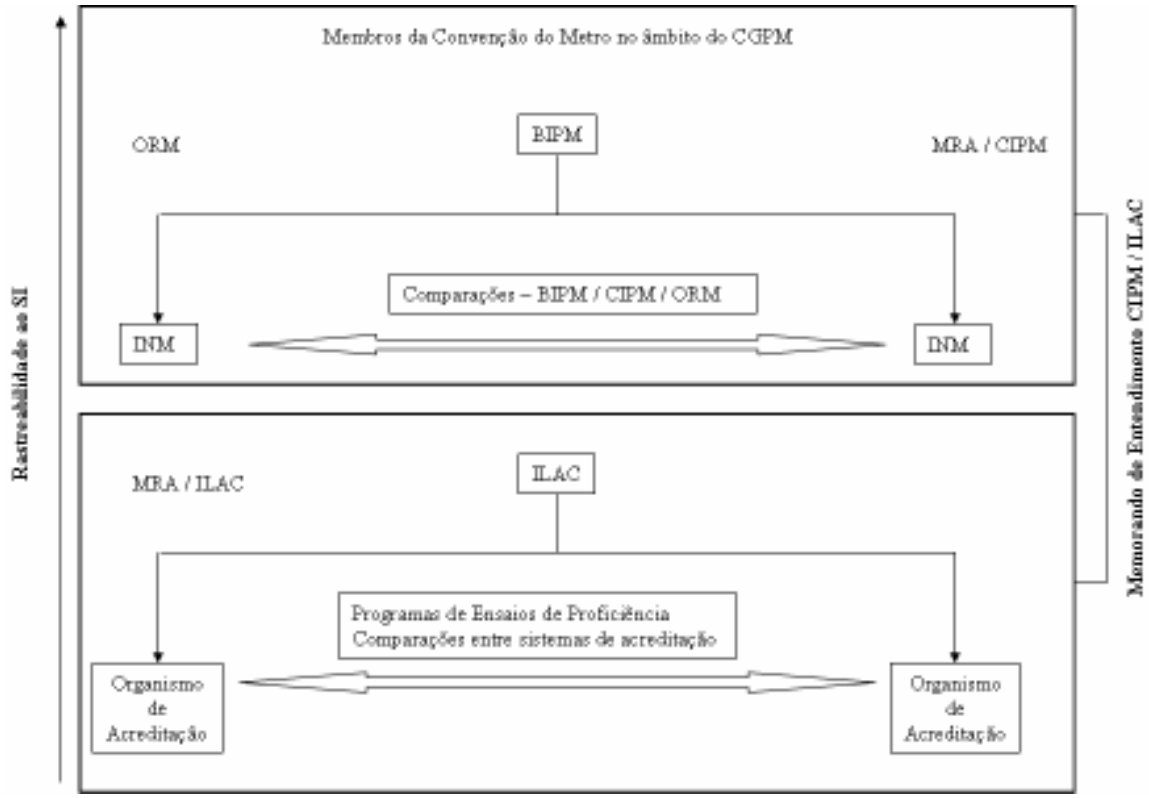


Figura 3.8. Esquema entre a relação entre o CIPM e a ILAC.

Fonte. Gobel e Pierre, 2005.

3.5. A Metrologia Química no Brasil

No Brasil, em 1940, foi criada a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), sociedade sem fins lucrativos responsável pela elaboração de normas técnicas, no âmbito nacional. As normas Brasileiras (NBR) são elaboradas pela própria ABNT, por meio dos seus Comitês Brasileiros (ABNT/CB) ou ainda por Organismos de Normalização Setorial, por ela acreditados (Brasil, 2001). A normalização tem adquirido importância crescente como instrumento fundamental para a competitividade e o desenvolvimento tecnológico, havendo uma tendência à crescente internacionalização. Cabe salientar que o Brasil possui um grande desafio no que tange sua capacitação em participar cada vez mais e melhor do processo de normalização internacional, além de disseminar as normas técnicas entre os agentes econômicos. Para

tanto, não basta uma estrutura metrológica adequada sem fomento e ações que apóiem a modernização da ABNT, incluindo a capacitação do quadro técnico envolvido na elaboração das normas técnicas e a sensibilização das empresas quanto à importância da normalização tanto para manutenção e conquista de mercados quanto para consolidação do conhecimento tecnológico.

Desta forma, como um projeto que visou agregar a metrologia, a normalização e a certificação da qualidade em uma só organização, foi instituído, pela Lei nº 5.966, de 11 de dezembro de 1973, o Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Sinmetro), com a finalidade de "formular e executar a política nacional de metrologia, normalização industrial e certificação de qualidade de produtos industriais". Como órgão normativo foi instituído o Conselho Nacional de Metrologia (Conmetro), a que foram atribuídas funções como "a formulação, coordenação e supervisão da política nacional de metrologia, normalização e qualidade industrial, prevendo mecanismos de consulta que harmonizassem os interesses públicos, assegurando a uniformidade e racionalização das unidades de medida." Além disso, ao Conmetro coube o estímulo à normalização voluntária, estabelecimento de normas referentes a materiais e produtos industriais, bem como a fixação de critérios e procedimentos para a certificação da qualidade de materiais e produtos (Dias, 1998). Integram o Conmetro, os Ministérios do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior; da Ciência e Tecnologia; da Saúde; do Trabalho e Emprego; do Meio Ambiente; das Relações Exteriores; da Justiça; da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; da Defesa; o Presidente do Inmetro e os Presidentes da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, da Confederação Nacional da Indústria - CNI e do Instituto de Defesa do Consumidor - IDEC.

No âmbito do Sinmetro, as atividades de metrologia científica e metrologia legal, avaliação da conformidade, acreditação de organismos e de laboratórios e normalização são tratadas de forma integrada. E o Instituto Nacional da Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) é o órgão executivo central do Sinmetro, sendo o gestor dos programas de avaliação da conformidade.

De acordo com o Planejamento Estratégico Institucional do Inmetro para o período de 2007 – 2014, o referido Instituto tem como missão "prover confiança à

sociedade brasileira nas medições e nos produtos, através da metrologia e da avaliação da conformidade, provendo a harmonização das relações de consumo, a inovação e a competitividade do País." Cabe salientar que o mesmo Planejamento realizado para o período 2002 – 2010 apontava como missão do Inmetro a promoção da qualidade de vida do cidadão e da competitividade da economia através da metrologia e da qualidade (Inmetro, 2007c). Pode-se observar pelas missões citadas em ambos os planejamentos que houve um amadurecimento da Instituição no que diz respeito à sua responsabilidade perante a sociedade. Não só o Inmetro deverá promover a competitividade, como prover ao País a confiabilidade metrológica necessária para qualquer relação comercial, além de atuar efetivamente na inovação tecnológica nacional.

Desta forma, pode-se compreender a visão de futuro expressa no Planejamento Estratégico 2007-2014, onde o Inmetro está inserido na sociedade brasileira como um órgão de Estado reconhecido como fundamental ao desenvolvimento socio-econômico do País, em função da relevância e da qualidade de seus serviços, por sua excelência técnica, científica e de gestão pelo apoio à inovação tecnológica, com amplo reconhecimento internacional (Brasil, 2007b).

Segundo o relatório elaborado e disponibilizado pelo Inmetro sobre o Prêmio Nacional da Gestão Pública (Inmetro, 2006), as principais competências do Inmetro são:

- Executar as políticas nacionais de metrologia e qualidade;
- Verificar a observância das normas técnicas e legais no que se refere às unidades de medida, métodos de medição, medidas materializadas, instrumentos de medição e produtos pré-medidos, em todo o território nacional;
- Manter e conservar os padrões das unidades de medida, assim como implantar e manter a cadeia de rastreabilidade dos padrões das unidades de medida no País, de forma a torná-las harmônicas no plano interno e, compatíveis no plano internacional, visando, em nível primário, à sua aceitação universal e, em nível secundário, à sua utilização como suporte ao setor produtivo, com vistas à qualidade de bens e serviços;

– Fortalecer a participação do País nas atividades internacionais relacionadas com metrologia e qualidade, além de promover o intercâmbio com entidades e organismos estrangeiros e internacionais;

– Prestar suporte técnico e administrativo ao Conmetro, assim como aos seus comitês de assessoramento, atuando como sua secretaria executiva;

– Fomentar a utilização da técnica de gestão da qualidade nas empresas brasileiras;

– Planejar e executar as atividades de acreditação de laboratórios de calibração e de ensaios, de provedores de ensaios de proficiência, de organismos de certificação, de inspeção, de treinamento e de outros, necessários ao desenvolvimento da infra-estrutura de serviços tecnológicos no País e

– Coordenar, no âmbito do Sinmetro, a avaliação da conformidade compulsória e voluntária de produtos, de processos, de serviços e de pessoal.

No Relatório de Atividades publicado em 2006 (Inmetro, 2006), alguns pontos mostram-se cruciais ao desenvolvimento do Instituto e, consequentemente, do Brasil. Consta a elaboração de um Programa de Metrologia e Qualidade Industrial que representa um importante fator para a reestruturação produtiva, exercendo uma referência para o aumento da qualidade do produto brasileiro, apoiando o aumento das exportações brasileiras e fortalecendo o controle sobre os produtos nacionais e importados no que se refere aos requisitos básicos de segurança. Além disso, com ações relacionadas à avaliação da conformidade, o Inmetro pretende implantar novos programas e ampliar a acreditação de laboratórios e organismos, visando a melhoria da qualidade e competitividade do produto brasileiro, e o aumento da proteção ao consumidor. Entre as principais atividades enumeradas pelo Instituto, pode-se destacar: a elaboração de regulamentos técnicos; a participação em fóruns internacionais na área de avaliação da conformidade; a criação de programas de avaliação da conformidade; a acreditação de laboratórios e organismos; a fiscalização e verificação de produtos regulamentados e a educação em avaliação da conformidade. Cada programa criado deverá seguir uma metodologia capaz de agregar informações pertinentes da sociedade

(órgãos de defesa do consumidor), agências reguladoras, setores produtivos, entre outros.

De acordo com o Decreto n 5.965 de 14 de novembro de 2006, houve um remanejamento de cargos em comissão do Grupo-Direção e Assessoramento Superiores e alteração do artigo 1º do Anexo I e o Anexo II ao Decreto nº 5.842, de 13 de julho de 2006, que aprova a Estrutura Regimental e o Quadro Demonstrativo dos Cargos em Comissão e das Funções Gratificadas do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. A nova estrutura regimental apresentada na Figura 3.9 evidencia a preocupação do Instituto em assegurar a criação de áreas estratégicas ao desenvolvimento como a Diretoria de Planejamento e Desenvolvimento e a Diretoria de Tecnologia e Inovação. Tais Diretorias ainda estão em fase de estruturação, cabendo a busca pelo que vem sendo desenvolvido em diferentes países no que tange o controle metrológico e estudos prospectivos visando um aprimoramento da capacidade laboratorial brasileira. Estes estudos poderiam seguir o modelo utilizado pelo NIST onde se dispõe de um setor voltado ao planejamento estratégico (*Office of Strategic Planning and Economic Analysis–SPEA*), capaz de proporcionar dados às políticas do governo, através de análise e avaliação das condições e tendências da ciência e da tecnologia, incluindo seus impactos sobre a metrologia (Tassey, 2003). Cabe ainda salientar que o fato do Inmetro instituir essas duas novas Diretorias também está ligado à abordagem do documento "Diretrizes Estratégicas para a Metrologia Brasileira 2003 – 2007" (CBM, 2003), onde pode-se observar que em países desenvolvidos, os respectivos Institutos de Metrologia não se limitam a um laboratório de metrologia primária, atuando também como instrumento fundamental de políticas públicas, principalmente nas áreas de indústria e comércio exterior, ciência e tecnologia, focando a saúde, o meio ambiente e a defesa da cidadania, estando comprometidos com o desenvolvimento e a competitividade da empresa nacional.

Nesta mesma estrutura consta a Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (DIMCI), que através do Decreto nº 4.039 de 03 de Dezembro de 2001, artigo 12, apresenta como objetivos planejar, dirigir, coordenar e supervisionar a execução das atividades no âmbito da metrologia básica, englobando a disseminação das unidades do Sistema Internacional de Unidades - SI, os seus múltiplos e submúltiplos, através de

metodologias adequadas; o provimento da rastreabilidade metrológica aos padrões dos diversos laboratórios nacionais; a coordenação das ações de reconhecimento internacional relacionadas à padronização das unidades do SI, dentre outros (Brasil, 2001).

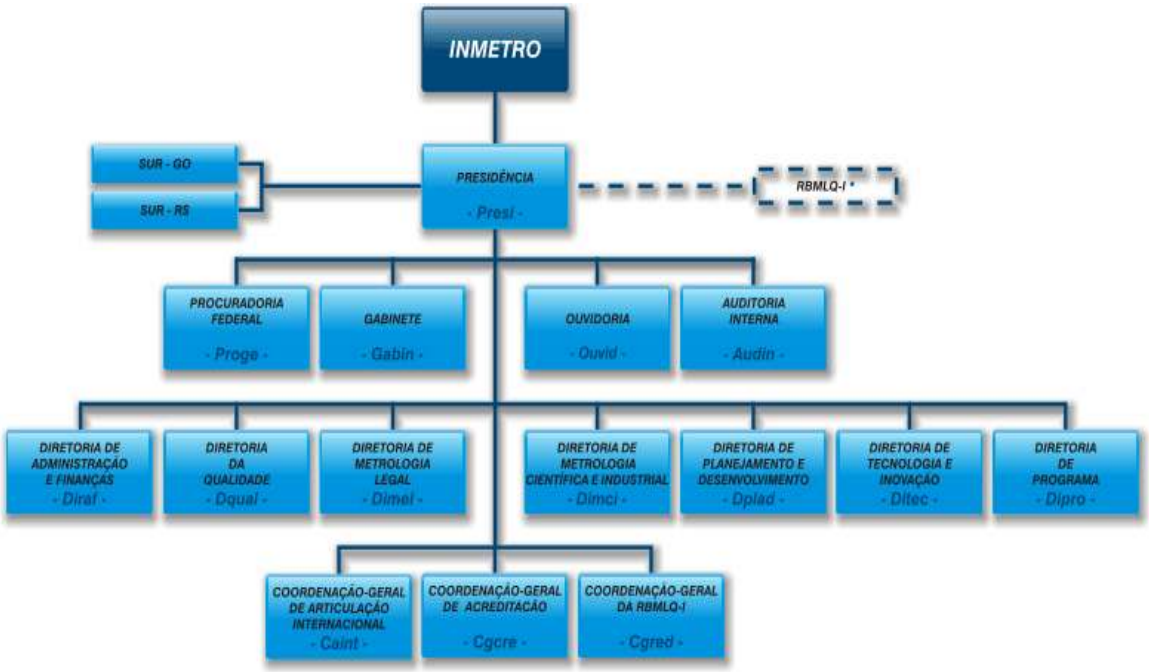


Figura 3.9. Estrutura regimental do Inmetro.

Fonte. Inmetro, 2006.

3.5.1. A Metrologia Química

Segundo a ABQUIM (2006), a indústria química é um dos mais importantes e dinâmicos setores da economia brasileira, representando, em 2006, o segundo maior setor em importância na formação do PIB industrial do País. O faturamento líquido do setor alcançou R$ 177,7 bilhões. Desta forma, existe uma preocupação e uma forte tendência por parte dos últimos governos brasileiros em investir na infra-estrutura de serviços tecnológicos, tendo em vista tornar os produtos e serviços nacionais mais competitivos no mercado internacional, visando um fortalecimento nas exportações. No período de 2001 a 2004 foram destinados R$ 22,6 milhões, provenientes dos Fundos

Setoriais[13], para apoio aos laboratórios do Inmetro, a projetos de pesquisa e desenvolvimento em metrologia e à implantação da metrologia química e de materiais (Brasil, 2005).

Reconhecendo essa área como de fundamental importância estratégica para a competitividade dos produtos e serviços brasileiros, o Inmetro criou em junho de 2000 a Divisão de Metrologia Química, no âmbito da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial, atuando nos campos da Eletroquímica, Química Orgânica, Química Inorgânica, Química do Estado Gasoso, Motores a Combustão, Combustíveis e Lubrificantes (Inmetro, 2001).

Como um dos principais objetivos da Divisão de Metrologia Química do Inmetro, consta o desenvolvimento e certificação de materiais de referência, provendo aos laboratórios secundários, industriais e universitários a confiabilidade e a rastreabilidade metrológica necessária às medições realizadas nos mais diferentes setores da indústria química.

As atividades de pesquisa e desenvolvimento da Divisão de Metrologia Química do Inmetro vêm sendo realizadas de forma contínua, uma vez que a Divisão vem adquirindo equipamentos e se adequando às práticas metrológicas internacionais, incluindo o treinamento de todo o corpo técnico envolvido. Segundo a base de dados mantida pelo BIPM (BIPM, 2007), no que diz respeito à área da quantidade de matéria, o Inmetro participou de diferentes comparações interlaboratoriais no âmbito internacional, conforme apresentado na Tabela 3.5, garantindo a cadeia de rastreabilidade e a comparabilidade de suas medições com diferentes Institutos de Metrologia.

[13] Fundos Setoriais constituem-se em recursos captados através de um conjunto de medidas baixadas pelo Presidente da República, para o financiamento de projetos e/ou programas de desenvolvimento científico e tecnológico de diversos setores da economia (MCT, 2007).

Tabela 3.5. Discriminação das comparações-chave com a participação do Brasil através do Inmetro no âmbito do BIPM na área da metrologia química.

Período	Comparação	Situação atual
2004 - 2005	Gás Natural Tipo I, CCQM-K23.a	Aprovado por equivalência, relatório disponível em www.bipm.fr (Apêndice B).
2004 - 2005	Gás Natural Tipo II, CCQM-K23.b	Relatório disponível sob a forma de *Draft* B no Apêndice B.
2004 - 2005	Gás Natural Tipo III, CCQM-K23.c	Aprovado por equivalência, relatório disponível em www.bipm.fr (Apêndice B).
2005	Condutividade eletrolítica, 0,5 S/m, CCQM-K36.a	Aprovado por equivalência, relatório disponível em www.bipm.fr (Apêndice B).
2005	Condutividade eletrolítica, 5 S/m, CCQM-K36.b	Aprovado por equivalência, relatório disponível em www.bipm.fr (Apêndice B).
2005	Mercúrio em salmão, CCQM-K43	Aprovado por equivalência, relatório disponível em www.bipm.fr (Apêndice B).
2006	pH, solução tampão carbonato, CCQM-K18	Relatório ainda não disponível.
2006	CO_2 em ar sintético, CCQM-K52	Relatório disponível sob a forma de *Draft* A no Apêndice B.
2006	Chumbo em amostra de vinho, CCQM-K30	Em andamento.
2006 - 2007	pH, solução tampão fosfato, CCQM-K9.2	Em andamento.
2007	Etanol em matriz aquosa, CCQM-K27.2	Em andamento.

Fonte. Elaboração própria a partir dos dados disponíveis no Apêndice B. Acesso em 04 de maio de 2007, www.bipm.fr.

O Brasil, através das atividades do Inmetro como Instituto Nacional de Metrologia, possui 6 CMCs, ou seja, 6 registros de reconhecimento da capacidade de calibração e de medição no âmbito do BIPM, sendo dois em medições de pH e quatro em medições de condutividade eletrolítica[14]. Tais CMC podem garantir ao Inmetro a produção e certificação de materiais de referência, já que foi garantida e reconhecida, em âmbito internacional, a capacidade de medição do Instituto para tais parâmetros. Cabe notar que, com os resultados satisfatórios nas comparações-chave apresentadas na Tabela 3.5, a Divisão de Metrologia Química vem produzindo e certificando materiais de referência para diferentes analitos em diversas matrizes, objetivando, no futuro, a comercialização dos mesmos.

3.6. Abordando a Necessidade de Controle Metrológico

Todo o esforço de um INM se deve ao fato da garantia da cadeia da rastreabilidade metrológica nacional. Desta forma, torna-se imprescindível que o Brasil disponha de uma bem estruturada rede de serviços tecnológicos, incluindo capacitação laboratorial não somente de laboratórios que realizam ensaios para a indústria de transformação, mas também para os demais setores da economia, com destaque para as atividades compreendidas nos segmentos onde o Estado exerce poder regulamentador (Brasil, 2005).

Segundo o DOQ-CGCRE-001 (Inmetro, 2007a), a acreditação oferece ao laboratório vantagens como a conquista de novos mercados, apenas disponíveis a laboratórios que já demonstraram sua credibilidade e competência técnica; o reconhecimento e aceitação de seus certificados e relatórios por clientes de outros países, em virtude dos acordos de reconhecimento mútuo assinados pela Cgcre/Inmetro; o aumento da confiança dos clientes nos resultados das calibrações ou ensaios

[14] Com o desenvolvimento desta tese, inúmeras consultas à base de dados foram realizadas. Com a tese já elaborada, pôde-se evidenciar que o Brasil obteve a aprovação em junho de 2007 de dois novos registros de CMC, sendo ambos referentes à matriz água e ao analito etanol.

oferecidos, sem necessidade de realizarem as suas próprias auditorias nos laboratórios; a evidência de que o laboratório foi avaliado por uma equipe de avaliadores independentes e competentes, especialistas nas áreas em que o laboratório atua; a redução do número de auditorias por parte dos clientes e outros organismos, reduzindo os custos do laboratório com estas atividades; a auto-avaliação e aprimoramento técnico, pela sua participação em auditorias de medição[15] promovidas pela Dicla[16]; divulgação e marketing dos serviços acreditados, oferecidos por intermédio do catálogo oficial, internet e de outras publicações produzidas pela Cgcre/ Inmetro.

Ainda segundo o documento orientativo elaborado no âmbito da Cgcre/Inmetro, DOQ-CGCRE-001, os custos para obtenção da acreditação de laboratórios podem ser classificados em dois tipos:

- Custos relacionados à adequação dos laboratórios aos requisitos da acreditação. São inerentes às próprias atividades dos laboratórios e podem envolver, entre outros:

  - contratação e treinamento de pessoal em sistema de gestão e na especialidade em que o laboratório atua;
  - aquisição e complementação de equipamentos;
  - melhorias das instalações do laboratório, caso pertinente;

[15] Segundo o ABNT ISO/IEC Guia 43-1 uma auditoria de medição consiste em um programa de comparação de medição no qual um item de ensaio a ser medido ou calibrado é enviado sucessivamente de um laboratório participante para o seguinte, observando-se que os valores designados para o item de ensaio são fornecidos por um laboratório de referência. No caso das auditorias de medição organizadas pela Dicla, os laboratórios de referência consistem nos laboratórios da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial do Inmetro. Segundo o DOQ-CGCRE-001 (Inmetro, 2007a), auditoria de medição consiste na comparação interlaboratorial realizada (ou uso do resultado de uma comparação interlaboratorial), com o objetivo de avaliar a competência de um laboratório de calibração, acreditado ou postulante à acreditação pela Cgcre/Inmetro, para realizar uma determinada calibração. Uma auditoria de medição pode ser realizada para laboratórios de ensaio ou calibração que realizam calibração interna.

[16] A Dicla constitui-se na Divisão de Credenciamento de Laboratórios pertencente à Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro (Cgcre/Inmetro). O termo "credenciamento" ainda é mantido até que haja a publicação da nova estrutura regimental do Inmetro.

- implantação do sistema de gestão, com a elaboração de Manual da Qualidade e documentação associada (procedimentos, manuais de equipamentos, registros etc);
- utilização de pessoal em consultoria, auditorias internas e análise crítica;
- calibração dos padrões de referência do laboratório e de instrumentos de medição que necessitam de calibração de terceiros;
- aquisição de materiais de referência certificados.

- Custos relacionados aos preços cobrados pela Cgcre/Inmetro: definidos em norma específica para a acreditação de laboratório de calibração e de ensaio, que reflete apenas parte das despesas da Cgcre/Inmetro no desenvolvimento de suas atividades como Organismo de Acreditação.

A Figura 3.10 apresenta o fluxo do processo de acreditação de laboratórios. A metodologia apresentada vem sendo aplicada na Cgcre/Inmetro, incluindo etapas extremamente importantes como a avaliação da documentação enviada pelo laboratório postulante à acreditação. Embora a Cgcre/Inmetro ofereça outros tipos de acreditação, nesta tese será abordada apenas a questão da acreditação de laboratórios segundo os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

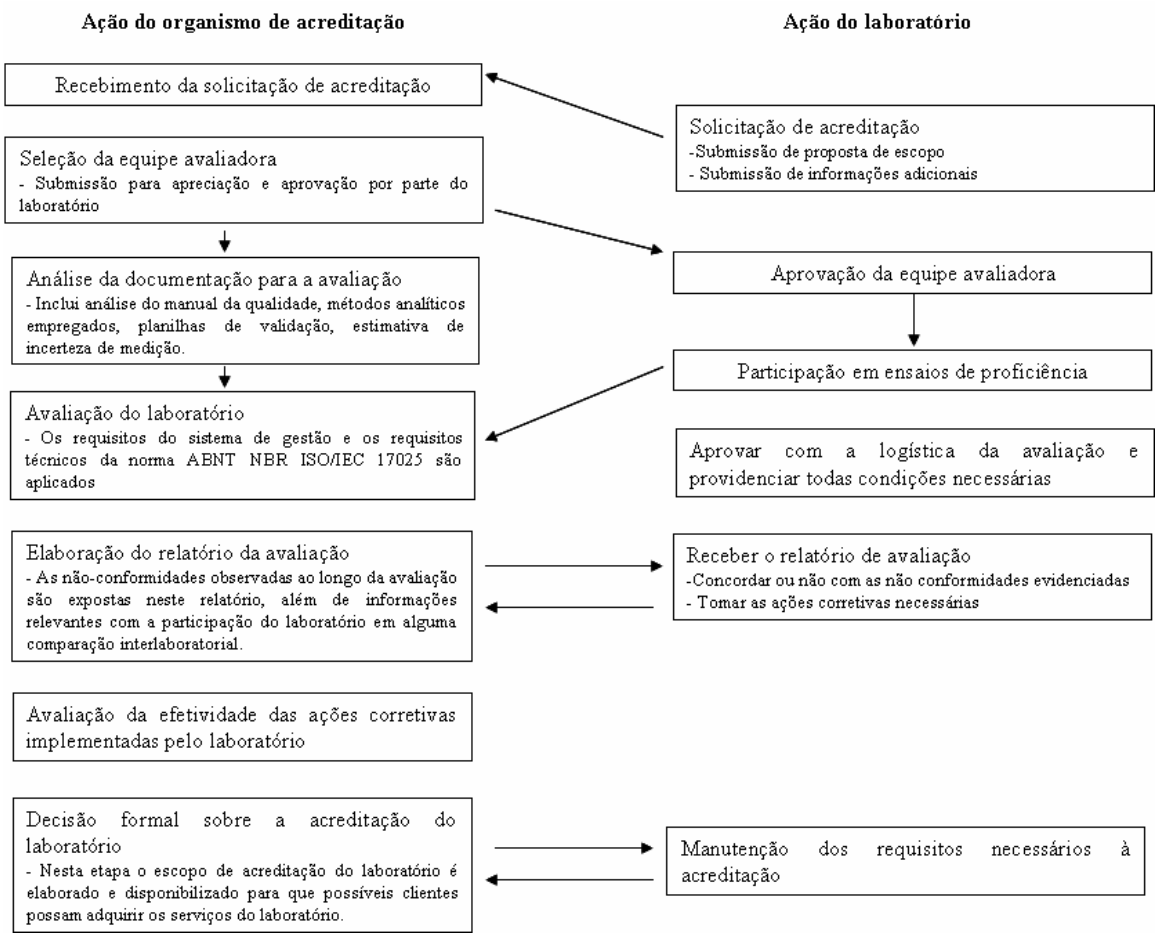


Figura 3.10. Esquema do processo de acreditação de laboratórios de ensaio e de calibração.

Fonte. UNIDO, 2003.

Analisando-se o esquema apresentado na Figura 3.10 e abordando o documento DOQ-CGCRE-001, pode-se salientar que a avaliação inicial consiste em uma visita da equipe de avaliação às instalações do laboratório, podendo incluir outros setores relevantes da organização à qual o laboratório pertence, com o objetivo de verificar, por meio de evidências objetivas, a implantação do sistema de gestão estabelecido no Manual da Qualidade e na documentação associada, que devem atender aos requisitos da acreditação e a competência técnica do laboratório para realizar os serviços para os quais solicitou a acreditação.

Durante a avaliação do laboratório, a equipe avaliadora examina registros referentes à auditoria interna e à análise crítica, ao treinamento do pessoal do

laboratório, ao tratamento de não-conformidades, de reclamações de clientes, ao controle da documentação e outros, verificando sua implantação. Além disso, são verificadas questões referentes às instalações e às condições ambientais do laboratório, analisando sua adequação aos ensaios e calibrações constantes no escopo da acreditação. Verifica-se a competência da equipe técnica e a implantação dos procedimentos técnicos, acompanhando calibrações e/ou ensaios, assim como registros sobre manutenção e condições dos equipamentos utilizados nos processos de medição. Os resultados de medições são avaliados, comparando resultados apresentados nos certificados/relatórios com o registro das medições e dados do controle da qualidade do laboratório, inclusive atentando-se para a capacidade do laboratório em realizar ensaios ou calibrações de acordo com métodos normalizados ou desenvolvidos pelo próprio laboratório ou outras organizações, além de capacidade do mesmo em garantir a rastreabilidade metrológica das suas medições (Inmetro, 2007a).

Com base no exposto, pretende-se abordar a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 de forma mais detalhada. Ao analisá-la, pode-se observar que a mesma é dividida em duas partes basicamente: a primeira referente aos requisitos da direção e a segunda relacionada aos requisitos técnicos.

No que diz respeito aos requisitos da direção, pode-se identificar o amplo espectro da norma, exigindo que o pessoal gerencial e técnico tenha autoridade e recursos necessários para o desempenho de suas tarefas, que o laboratório possua um sistema de gestão, com uma completa documentação de suas políticas, procedimentos e instruções técnicas, incluindo controle de todos os registros elaborados, assim como um sistema de análise crítica de pedidos, propostas e contratos, atendimento ao cliente e tratamento das reclamações existentes. Além disso, cabe ao laboratório realizar auditorias internas e prover análises críticas das mesmas, visando identificar possíveis não-conformidades e implantar as ações corretivas e preventivas necessárias.

Com relação aos requisitos técnicos, pode-se evidenciar que a norma trata de diversos fatores que determinam a confiabilidade dos ensaios e/ou calibrações

realizadas pelo laboratório. A Figura 3.11 apresenta esquematicamente os fatores abordados pela norma.

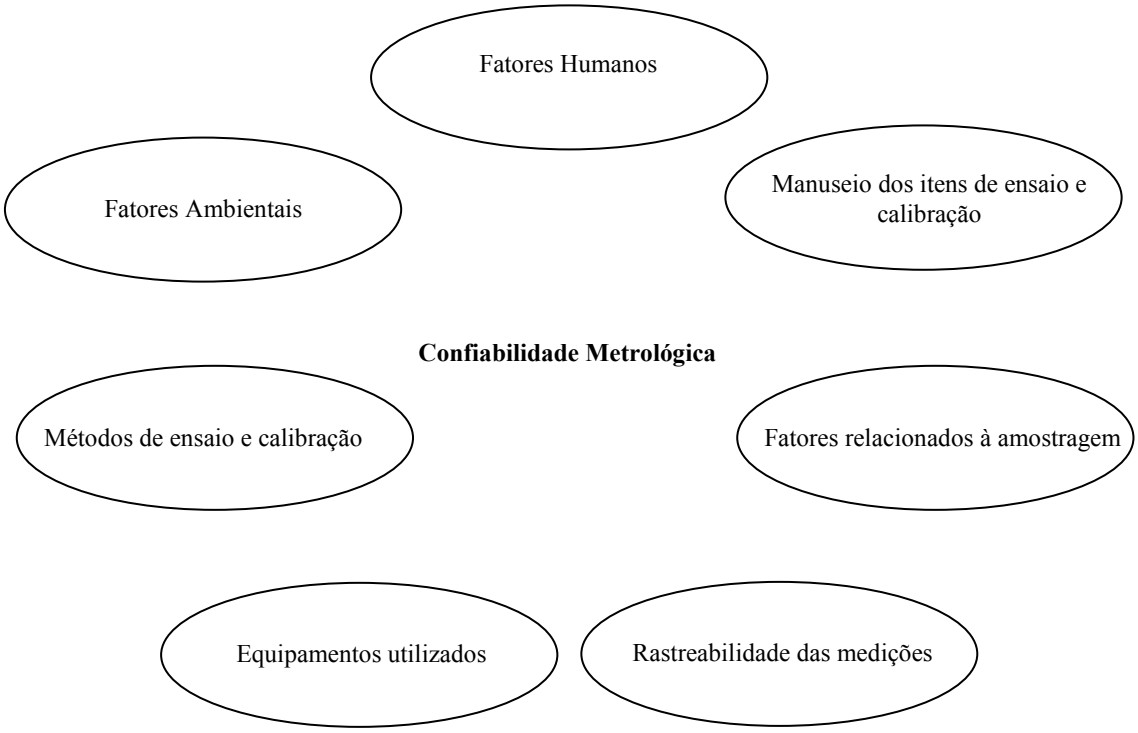


Figura 3.11. Esquema dos diversos fatores que determinam a confiabilidade metrológica em laboratórios de ensaio e de calibração.

Fonte. Elaboração própria a partir da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, 2007.

✓ Fator humano

Abordando a questão do fator humano como um dos fatores relevantes à obtenção da confiabilidade metrológica necessária aos laboratórios, pode-se notar que as Redes Metrológicas Estaduais e diferentes Institutos do país exercem um papel fundamental, garantindo treinamentos especializados em metrologia. A Tabela 3.6 apresenta alguns dos principais cursos[17], podendo-se notar a importância da correta

[17] Foram selecionados os principais treinamentos promovidos pelas Redes Metrológicas Estaduais estabelecidas no Brasil, além de treinamentos promovidos pelo Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP) e pelo Inmetro. O IBP foi escolhido, pois trata-se de um Instituto que disponibiliza treinamentos focando a área de interesse desta tese: combustíveis automotivos.

compreensão das técnicas estatísticas envolvidas no processo de validação de métodos analíticos e na estimativa da incerteza de medição.

A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 é bastante clara quanto à necessidade da direção do laboratório em estabelecer metas referentes à formação, treinamento e habilidades do pessoal envolvido no processo de medição, cabendo ainda a avaliação da eficácia das ações de treinamento tomadas.

Tabela 3.6. Alguns dos principais treinamentos promovidos por algumas das Redes Metrológicas Estaduais, pelo Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP) e pelo Inmetro.

Rede Estadual	Cursos Promovidos	Custo médio/pessoa
Rede Metrológica (RS)	Curso de Sistema de Gestão para Laboratórios de Calibração e de Ensaios ISO/IEC 17025:2005	R$ 500,00
Rede Metrológica (RS)	Curso tratamento de não-conformidades	R$ 200,00
Rede Metrológica (RS)	Curso de confiabilidade metrológica	R$ 200,00
Rede Metrológica (RS)	Curso sobre estatísticas aplicadas à incerteza de medição	R$ 400,00
Rede Metrológica (RS)	Curso sobre técnicas estatísticas de garantia da qualidade dos resultados	R$ 400,00
Rede Metrológica (RS)	Curso sobre validação de ensaios laboratoriais	R$ 400,00
Paraná Metrologia (PR)	Curso sobre auditoria interna da qualidade em laboratórios	R$ 450,00
Paraná Metrologia (PR)	Curso sobre incerteza de medições	R$ 450,00
Paraná Metrologia (PR)	Curso sobre validação de métodos analíticos	R$ 450,00
REMESP (SP)	Curso sobre auditoria Interna da Qualidade em Laboratórios	R$ 550,00
REMESP (SP)	Curso sobre controle Estatístico do Processo - CEP	R$ 550,00
REMESP (SP)	Curso sobre avaliação de Incerteza em Química Analítica	R$ 850,00
REMESP (SP)	Curso sobre validação de Métodos Analíticos	R$ 550,00
Rede Metrológica (MG)	Curso sobre Auditoria Interna de Laboratórios	R$ 400,00

Continuação da Tabela 3.6.

Rede Metrológica (MG)	Curso sobre conceitos fundamentais de estatística	R$ 300,00
Rede Metrológica (MG)	Curso sobre incerteza de medição segundo o EURACHEM	R$ 900,00
Rede Metrológica (MG)	Curso sobre de validação de métodos: ensaios químicos	R$ 400,00
Rede Metrológica (MG)	Curso sobre programas interlaboratoriais	R$ 400,00
Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis	Curso sobre Auditoria Interna de Laboratórios	R$ 1.200,00
Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis	Curso sobre estimativa da incerteza de medição na análise química quantitativa	R$ 1.200,00
Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis	Curso sobre a implantação da qualidade em laboratórios segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025	R$ 1.300,00
Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial	Curso sobre estatística e cálculo de incerteza de medição.	R$ 1.500,00

Fonte: Elaboração própria a partir das informações expostas nas *homepages* das redes Metrológicas em questão e dos Institutos pesquisados. Acesso em 30 de março de 2007.

No âmbito internacional, uma pesquisa foi realizada pelo Departamento de Comércio e Indústria como parte do Sistema Nacional de Medição da Inglaterra, englobando membros dos grupos de usuários de materiais de referência disponibilizados pelo VAM (*Valid Analytical Measurement*) nos setores de alimentos, de meio ambiente, de ensaios clínicos e industriais (Firth, 2005). A pesquisa também contou com a resposta de laboratórios que participaram de comparações interlaboratoriais promovidas pelo LGC (*Independent UK Chemical Analysis Laboratory*) com o objetivo de certificação de materiais de referência relacionados a matrizes como água doce e efluentes líquidos. Cabe salientar que 105 laboratórios receberam os questionários, porém apenas 23 laboratórios (21,9%) responderam efetivamente a pesquisa.

Os laboratórios foram divididos em cinco tipos: Laboratórios de agências reguladoras, laboratórios clínicos, laboratórios públicos, laboratórios particulares e laboratórios internos de uma determinada empresa. A Figura 3.12 apresenta a distribuição dos laboratórios de acordo com o tipo em foi classificado.

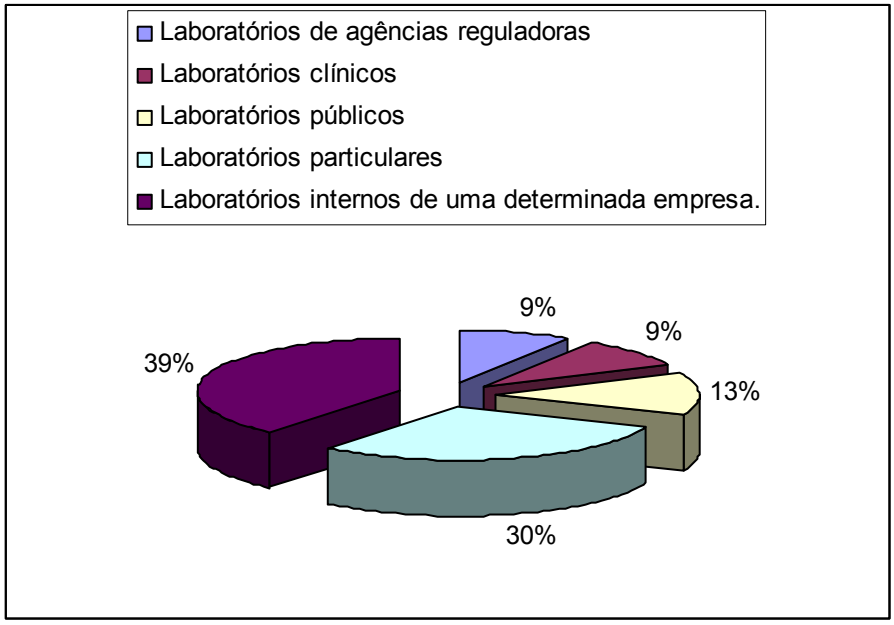


Figura 3.12. Distribuição dos laboratórios de acordo com a classificação.

Fonte: Firth, 2005

Ao questionar os laboratórios e usuários dos materiais de referência comercializados pelo VAM quanto aos principais aspectos que afetam a qualidade analítica dos resultados, a falta de materiais de referência disponíveis foi um problema identificado por todos, além de pessoal técnico qualificado e com experiência em aplicar os principais conceitos de confiabilidade e de rastreabilidade metrológica. Dando seqüência à pesquisa, os laboratórios responderam que treinamentos em sete diferentes áreas seriam importantes, tais como: validação de métodos analíticos, estabelecimento da rastreabilidade dos resultados, controle estatístico de processo, seleção e uso de materiais de referência, estimativa da incerteza de medição, estatística básica, amostragem, preparo de materiais de referência "in house", ou seja, nas próprias instalações do laboratório. Como resultado, o relatório mostrou que 60% dos laboratórios, independente da sua classificação, apresentaram total interesse em treinamentos referentes à validação de métodos analíticos e à estimativa de incerteza de medição. Tal fato é bastante relevante para esta tese, visto que um dos objetivos é a disponibilização de um aplicativo útil aos analistas no que diz respeito às técnicas estatísticas utilizadas internacionalmente com o objetivo da garantia da confiabilidade e da rastreabilidade metrológica.

O relatório enumerou onze etapas de um processo analítico e resumiu alguns dos fatores que mais poderiam contribuir para erros durante a medição. A Tabela 3.7 apresenta os principais fatores enumerados pela pesquisa realizada.

Tabela 3.7. Principais fatores que podem contribuir para erros em processos analíticos.

Etapa	Atividade	Fatores
1	Amostra recebida pelo laboratório	1. identificação da amostra 2. características da embalagem
2	Armazenamento da amostra antes do ensaio	1. condições de armazenamento 2. estabilidade da amostra 3. avaliação da contaminação
3	Pré-tratamento da amostra	1. avaliação da contaminação 2. homogeneidade da amostra 3. tamanho de partícula 4. condições ambientais
4	Obtenção de alíquota para realização do ensaio	1. homogeneidade da amostras 2. calibração das balanças 3. calibração de vidrarias 4. avaliação da contaminação.
5	Preparo da alíquota a ser analisada	1. pureza dos reagentes 2. calibração dos equipamentos 3. avaliação da contaminação
6	Extração do analito de interesse	1. concentração dos reagentes 2. pureza dos reagentes 3. condições da extração: temperatura, tempo 4. avaliação da contaminação

Continuação da Tabela 3.7.

7	Extração finalizada	1. avaliação de perdas durante a extração 2. avaliação de contaminação 3. calibração dos equipamentos
8	Etapas de diluição ou concentração	1. pureza dos reagentes 2. calibração dos equipamentos 3. avaliação da contaminação
9	Etapa de medição	1. adequação do instrumento utilizado 2. calibração dos equipamentos 3. materiais de referência não apropriados 4. interferentes
10	Cálculo da concentração do analito na amostra	1. modelo da curva analítica utilizada 2. fatores de correção 3. arredondamento de números 4. erros de cálculo
11	Relatório com os resultados obtidos	1. erros de transcrição

Fonte: Firth, 2005

Os autores ressaltaram que mesmo os laboratórios com seu campo de atividade bem desenvolvido e pessoal qualificado para a realização dos procedimentos analíticos, inclusive com competência técnica reconhecida através da acreditação segundo os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, apresentaram dúvidas e questionamentos quanto à validação de métodos e estimativa de incerteza de medição.

Uma outra pesquisa realizada no âmbito internacional (ILAC, 2003), reuniu a opinião de 51 países sobre os seus respectivos laboratórios acreditados no que diz respeito às principais áreas que demandam treinamento especializado. Esta pesquisa foi realizada pelo Comitê de Laboratórios da ILAC e contou com o recebimento de mais de 2.000 formulários. As principais áreas foram: estimativa de incerteza de medição, com 865 formulários indicando a necessidade de treinamento, seguida pela validação de métodos analíticos, com 350 formulários respondidos. Cabe salientar que a outra área

que apresentou um maior interesse em treinamento por parte dos participantes da pesquisa foi a de comparações interlaboratoriais com 111 formulários preenchidos.

Já com relação a uma pesquisa nacional, pode-se destacar o trabalho realizado por Silva (2006), onde foi investigada a sistemática de acreditação de laboratórios de vários países signatários do Acordo de Reconhecimento Mútuo da ILAC, objetivando como identificar os pontos de melhoria no processo de acreditação brasileiro. Foram utilizadas as informações dos seguintes Organismos de Acreditação: *Entidad Nacional de Acreditacion* (ENAC), *Standards Council of Canada* (SCC), *Deutscher Kalibrierdienst* (DKD), *South African National Accreditation System* (SANAS), *American Association for Laboratory Accreditation (A2LA), National Association of Testing Authorities, Australia* (NATA), *Hong Kong Accreditation Service* (HKAS) *e United Kingdom Accreditation Service* (UKAS). Na Tabela 3.8 é apresentado o resultado da pesquisa com relação às principais não-conformidades impeditivas para realizar a avaliação inicial dos laboratórios. Constituem-se como não-conformidades mais freqüentes a falta de políticas e procedimentos requeridos, a falta de rastreabilidade metrológica, procedimentos inadequados para calibração e ensaios bem como o cálculo da incerteza de medição. Além destas não-conformidades, a autora evidenciou através dos questionários submetidos aos diferentes organismos, alguns problemas como lacunas na documentação e falta de implantação do sistema de gestão da qualidade. Observa-se que estes itens que foram ressaltados refletem diretamente na adequação da documentação e na competência técnica do pessoal envolvido no processo de medição do laboratório. Pode-se notar que de forma similar ao observado na pesquisa internacional organizada pela ILAC, o cálculo da incerteza de medição constitui um problema aos laboratórios postulantes à acreditação.

Tabela 3.8 – Principais não-conformidades impeditivas à realização da avaliação do laboratório.

Não-conformidades observadas	%
Procedimentos inadequados de calibração e de ensaio	87,5
Procedimentos inadequados para o cálculo de incerteza de medição	87,5
Falta de políticas requeridas	75,0
Falta de rastreabilidade metrológica	75,0
Falta de procedimentos requeridos pelo organismo de acreditação	75,0
Políticas inadequadas (sistema de gestão)	62,5
Procedimentos inadequados (sistema de gestão)	50,0
Resultados insatisfatórios em Comparações interlaboratoriais	37,5

Fonte: Silva, 2006.

Ainda de acordo com a pesquisa apresentada acima, pôde-se observar que 84,6% dos organismos de acreditação pesquisados não organizam comparações interlaboratoriais. A maioria dos organismos de acreditação que responderam à pesquisa optou por não organizar estas comparações e utilizam os resultados obtidos por outros provedores e, portanto, tais provedores devem desenvolver as instruções necessárias à correta realização de uma comparação e garantir a análise estatística dos resultados emitidos pelos laboratórios participantes (Silva, 2006).

✓ Comparações interlaboratoriais

Retornando ao documento DOQ-CGCRE-001 (Inmetro, 2007a), pode-se observar que a participação do laboratório em comparações interlaboratoriais é uma das ferramentas utilizadas pela Cgcre/Inmetro para verificar a competência do laboratório para realizar calibrações e/ou ensaios para os quais está postulando a acreditação. Caso o laboratório apresente algum resultado insatisfatório, o laboratório deve analisá-lo criticamente visando identificar e eliminar as causas e, principalmente, deve buscar periodicamente a sua participação em comparações interlaboratoriais. De acordo com o documento, caso permaneçam insatisfatórios, os serviços relacionados à comparação

são retirados do escopo da acreditação solicitado. No caso do escopo da acreditação estar totalmente comprometido, o processo é arquivado.

Como as comparações interlaboratoriais consistem em peças fundamentais ao processo de acreditação, em 1996, 16 organizações européias se uniram de forma a estabelecer uma rede sob a coordenação da *European Co-operation for Accreditation* (EA), da Organização de Laboratórios Europeus (EURACHEM) e da *European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories* (EUROLAB). Os integrantes desta rede promoveram pesquisas sobre os ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais[18] existentes e, em 2000, uma base de dados foi estabelecida e disponibilizada na internet sob a coordenação do *BAM Federal Institute for Materials Research and Testing*, localizado na Alemanha. Tal base foi nomeada como EPTIS – ***E**uropean **P**roficiency **T**esting **I**nformation **S**ystem.* A União Européia forneceu o suporte financeiro à criação do EPTIS sob o valor de 360.000,00 Euros, fato justificado pelos representantes do bloco econômico como extremamente importante ao reconhecimento da competência técnica dos laboratórios e ferramenta à remoção de barreiras técnicas ao comércio.

Após a formalização da cooperação em 2001, um comitê técnico foi estabelecido com o propósito de coordenar a inserção dos dados dos programas de ensaio de proficiência organizados em âmbito internacional. Neste mesmo ano a ILAC se tornou uma das organizações responsáveis pelo suporte técnico e econômico ao EPTIS, seguida pela IAAC e pelo IRMM em 2004. Novos integrantes foram aderidos ao EPTIS como a Eslovênia, os EUA e a América Latina em 2004 e a República Tcheca, em 2005. Atualmente, a base de dados EPTIS possui mais de 800 ensaios de proficiência cadastrados e provê informações relevantes quanto ao analito, concentração, matriz e, desde 2006, disponibiliza aos interessados quanto à adequação do provedor quanto ao ABNT NBR ISO Guia 43-1.

---

[18] O ABNT NBR ISO Guia 43-1define ensaios de proficiência como o uso de comparações interlaboratoriais para a determinação do desempenho dos laboratórios. A participação em ensaios de proficiência fornece aos laboratórios um meio objetivo de avaliar e demonstrar a confiabilidade dos dados que estejam produzindo.

Ao analisar a base de dados EPTIS, pode-se notar que o Brasil possui registros de 25 ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais. Como será discutido no Capítulo 4 desta tese, combustíveis automotivos serão utilizados como estudo de caso e posterior desenvolvimento dos Capítulos 5 e 6. Portanto, ao avaliar o número de ensaios de proficiência organizados para petróleo e derivados, pode-se notar que existem 58 registros, sendo apenas um único Instituto com a sua competência reconhecida para prover ensaios de proficiência. Tal competência foi avaliada pelo organismo de acreditação holandês (*Raad voor Accreditatie*, RvA), garantindo ao *Institute for Interlaboratory Studies* (iis) um diferencial perante os demais provedores. Este Instituto promove ensaios de proficiência periódicos tendo como matrizes gasolina, óleo diesel, biodiesel, querosene de aviação, óleo cru, entre outros. O custo para participação nas comparações organizadas por este Instituto é de aproximadamente 200 Euros por rodada. Com relação ao Brasil, consta no EPTIS o registro da Associação Rede de Metrologia e Ensaios do Rio Grande do Sul, envolvendo comparação de diferentes parâmetros em óleo diesel (EPTIS, 2007).

Entretanto, existem provedores de ensaios de proficiência nacionais que não disponibilizaram seus dados no EPTIS, podendo ser devido à falta de divulgação de informação sobre o que é o EPTIS, à falta de interesse por parte dos provedores ou ainda à dificuldade de adequação da documentação necessária à inserção dos dados no EPTIS.

A Tabela 3.9 apresenta o custo dos ensaios de proficiência disponíveis no País para a matriz petróleo e derivados. Cabe ressaltar que os ensaios providos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis não são disponibilizados amplamente, sendo restritos aos laboratórios participantes do programa de monitoramento da qualidade de combustíveis organizado pela referida Agência.

Tabela 3.9. Custo para a participação em comparações interlaboratoriais nacionais.

Provedor	Descrição	Investimento
Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis	Participação em duas rodadas por ano para a análise de parâmetros em óleo diesel.	R$ 1.600,00 (labs. de todo território nacional)
Associação Rede de Metrologia e Ensaios do Rio Grande do Sul	Participação em três rodadas por ano para a análise de parâmetros em oleo diesel.	R$ 1.705,00 (labs. das regiões Sul e Sudeste) R$ 1.765,00 (labs. da região Centro-Oeste) R$ 1.705,00 (labs. das regiões Sul e Sudeste) R$ 1.810,00 (labs. da regiões Norte e Nordeste)
Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis	-	-

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados disponibilizados pelos provedores nacionais. Acesso em 20 de maio de 2007

✓ Rastreabilidade Metrológica

Abordando ainda a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, a mesma enfatiza que os laboratórios devem utilizar métodos de ensaio e/ou calibração apropriados, que atendam às necessidades dos clientes. Caso o laboratório utilize métodos desenvolvidos no próprio laboratório ou métodos não normalizados, estes devem ser devidamente validados de forma apropriada, antes de serem utilizados. O item 5.4.5 da referida norma define validação como "a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atingidos". Através deste requisito técnico o laboratório deve ter os dados de validação da metodologia analítica registrados, que podem incluir a faixa e a exatidão dos valores obtidos, os limites de detecção e de quantificação, os limites de repetitividade e de

reprodutibilidade, assim como estudos de avaliação intermediária. Em seqüência a este requisito, tem-se o 5.4.6 que aborda a necessidade do laboratório possuir e aplicar um procedimento para a estimativa da incerteza de medição.

A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 através do requisito 5.4.5.2, que trata sobre a validação de métodos, apresenta como uma das possibilidades para a determinação do desempenho de um método empregado no laboratório, ou a combinação com outras técnicas, a participação em comparações laboratoriais. Com relação ao requisito 5.9 da referida norma, a questão da garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração pode ser obtida através do uso regular de materiais de referência certificados e/ou controle interno da qualidade, através da utilização de materiais de referência secundários; da participação em programas de comparações interlaboratoriais; da realização de ensaios ou calibrações replicadas, utilizando-se os mesmos métodos ou métodos diferentes; do reensaio ou recalibração de itens retidos e da correlação de resultados de características diferentes de um item. Cabe notar que este monitoramento deve ser planejado e analisado criticamente e pode incluir, mas não estar limitado, ao exposto acima.

Conforme também abordado nas pesquisas citadas neste Capítulo, a garantia da rastreabilidade metrológica das medições realizadas nos laboratórios é um fator fundamental e difícil de ser evidenciada. Tal dificuldade se deve ao fato de que os laboratórios deverão, segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, possuir procedimentos e programas para a calibração de seus padrões de referência em organismos capazes de prover a rastreabilidade. Além disso, os laboratórios deverão possuir materiais de referência que garantam o controle interno da qualidade. A Figura 3.13 apresenta um resumo do controle necessário à garantia da qualidade de qualquer laboratório de ensaio, incluindo a participação do laboratório em ensaios de proficiência com o propósito da avaliação e controle externo do seu processo de medição (Leiva-Guzmán, 2006).

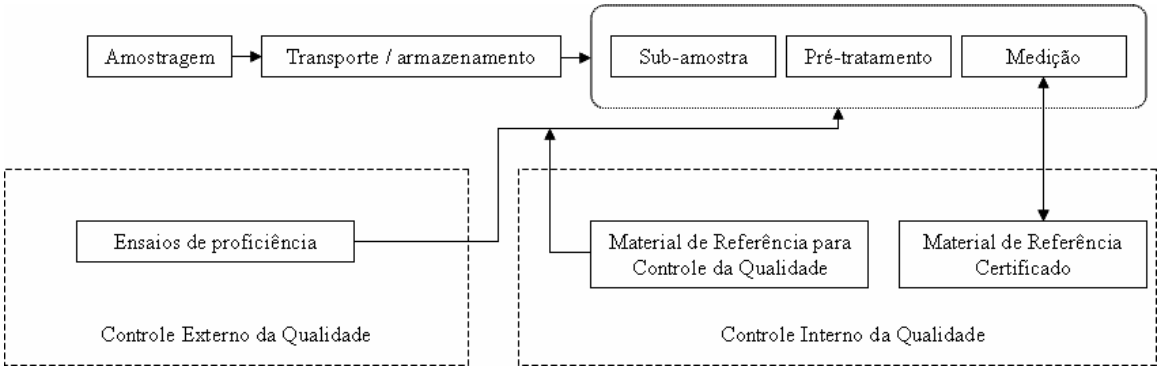


Figura 3.13. Utilização de materiais de referência e de ensaios de proficiência para a garantia da qualidade do laboratório.

Fonte: Leiva-Guzmán, 2006.

Com relação aos materiais de referência certificados disponíveis em âmbito internacional, pode-se destacar uma outra base de dados de grande importância à comunidade metrológica. Na década de 1970, o *Laboratoire National d'Essais* (LNE), organização correspondente ao Inmetro na França, propôs uma base de dados denominada ***Co**de d'Indexation des **Ma**teriaux de **R**éference* (COMAR). Posteriormente à apresentação de tal base ao Comitê da ISO responsável pela normalização e harmonização dos conceitos sobre materiais de referência (REMCO), houve uma ampliação do sistema de informação. Na década de 1980, outras duas importantes organizações aderiram ao projeto, o *National Physical Laboratory* (NPL), representando a Inglaterra e o BAM, a Alemanha. Nesta ocasião, 3.000 materiais de referência certificados encontravam-se registrados no COMAR. Até 2003, a inserção de dados sobre o material de referência produzido era cobrada, assim como a sua consulta, porém a partir deste ano tal inserção se tornou gratuita garantindo a ampliação dos materiais disponíveis para acesso aos mais diferentes laboratórios. Atualmente, a base de dados COMAR conta com o registro de 11.097 materiais de referência certificados divididos em diversos campos de aplicação, conforme apresentado na Figura 3.14.

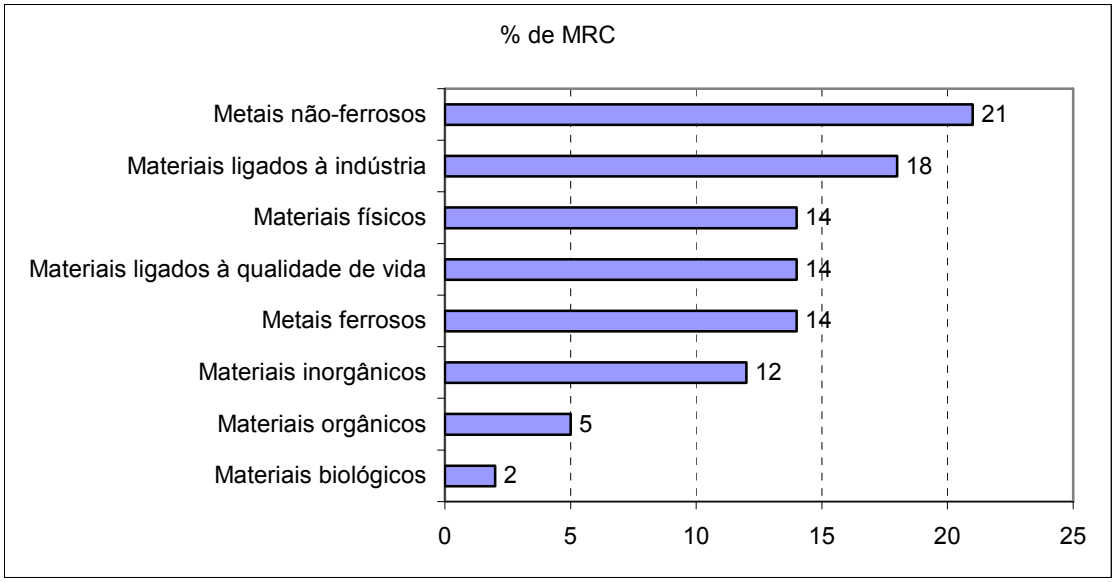


Figura 3.14. Distribuição dos MRC registrados no COMAR de acordo com os campos de aplicação.

Fonte: COMAR, 2007.

Ao se realizar uma busca na base de dados COMAR pode-se evidenciar que a Inglaterra é o país que mais possui registros de materiais de referência produzidos, correspondendo a 20,31% do total de MRC disponíveis.

Tabela 3.11. Número de materiais de referência certificados (MRC) segundo os países produtores.

Países	Número de registros de MRC	%
França	1.056	9,52%
EUA	1.044	9,41%
Alemanha	702	6,33%
Bélgica	704	6,34%
Canadá	356	3,21%
Japão	1.090	9,82%
China	1.062	9,57%
Inglaterra	2.254	20,31%
Holanda	96	0,87%
Austrália	172	1,55%
Áustria	85	0,77%
Bulgária	53	0,48%
República Tcheca	338	3,05%
Índia	51	0,46%
Coréia	52	0,47%
México	36	0,32%
Mongólia	34	0,31%
Polônia	703	6,34%
Rússia	671	6,05%
Eslováquia	123	1,11%
África do Sul	63	0,57%
Suécia	51	0,46%
Suíça	200	1,80%
Brasil	101	0,91%

Fonte: Elaboração própria a partir de busca na base de dados COMAR. Acesso em 04 de maio de 2007, em www.comar.bam.de.

Ao analisar a base de dados COMAR, pode-se notar que o Brasil possui registros de 101 materiais de referência certificados, sendo todos produzidos pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), compreendendo, em sua maioria, materiais de metais e ligas metálicas e, 10 materiais de referência certificados, relacionados à matriz petróleo e derivados. Como os combustíveis automotivos serão utilizados como estudo de caso ao longo desta tese, ao avaliar o número de materiais de referência certificados tendo como matriz petróleo e derivados, pode-se notar que existem 118 registros, representando apenas 1,08% dos materiais disponíveis na base COMAR, sendo a distribuição apresentada na Tabela 3.12.

Tabela 3.12. Distribuição dos MRC da base COMAR tendo como matriz petróleo e derivados.

Países	Número de registros de MRC (Petróleo e derivados)
França	9
EUA	37
Alemanha	2
Bélgica	12
Canadá	9
Japão	4
China	22
Reino Unido	6
Holanda	2
Rússia	5
Brasil	10
Total	118

Fonte: Elaboração própria a partir de busca na base de dados COMAR. Acesso em 04 de maio de 2007, em www.comar.bam.de.

Como vem sendo discutido, a correta utilização de materiais de referência certificados (MRC) é essencial à garantia da rastreabilidade metrológica das medições realizadas e, para isso, a aquisição de tais materiais pode ser um fator de impacto no balanço financeiro de um determinado laboratório. A Tabela 3.13 apresenta o custo de alguns materiais de referência certificados comercializados internacionalmente e produzidos por reconhecidos Institutos de Metrologia. Para a realização de tal pesquisa e, considerando o número de registros de materiais de referência certificados disponibilizados na base de dados COMAR, foi direcionada a busca por MRC referentes a analitos em matrizes como gasolina, óleo diesel, óleo combustível e álcool.

Tabela 3.13. Custos relacionados à aquisição de materiais de referência certificados.

Produtor	Identificação	Analito/Matriz	Custo[19]	Quantidade
NIST	SRM 2286	Etanol/Gasolina	R$ 560,00	02 ampolas de 20 mL
NIST	SRM 2297	10%Etanol/Gasolina	R$ 834,00	02 ampolas de 20 mL
NIST	SRM 2294	MTBE/Gasolina	R$ 852,00	02 ampolas de 20 mL
NIST	SRM 2296	ETBE/Gasolina	R$ 716,00	02 ampolas de 20 mL
NIST	SRM 2298	Enxofre/Gasolina	R$ 414,00	05 ampolas de 20 mL
NIST	SRM 2723a	Enxofre/Óleo diesel	R$ 446,00	10 ampolas de 10 mL
NIST	SRM 1624d	Enxofre/Óleo diesel	R$ 428,00	100 mL
NIST	SRM 1634c	Elementos traço (arsênio, cobalto, níquel, selênio e vanádio)/Óleo combustível	R$ 688,00	100 mL
IRMM	ERM-EF211	Enxofre/Gasolina	R$ 313,20	01 ampola de 19 mL
IRMM	BCR-105	Enxofre/ Óleo diesel	R$ 417,60	01 ampola de 25 mL
IRMM	BCR-106	Enxofre/ Óleo diesel	R$ 417,60	01 ampola de 25 mL
IRMM	BCR-107	Enxofre/ Óleo diesel	R$ 417,60	01 ampola de 25 mL
IRMM	ERM-EF104	Enxofre/Óleo diesel	R$ 430,65	01 ampola de 8 mL

Fonte: Elaboração própria a partir de busca nos catálogos disponibilizados pelo NIST e pelo IRMM. Acesso em 06 de maio de 2007, em http://www.nist.gov e em http://www.irmm.jrc.be/html/homepage.htm.

Cabe enfatizar que os dois Institutos selecionados para a pesquisa, o NIST e o IRMM, são reconhecidos pela comunidade metrológica internacional, em especial, no que diz respeito à produção e certificação de materiais de referência. O NIST registrou a marca *Standard Reference Material* (SRM®) com o objetivo de caracterizar o seu produto no mercado internacional e o IRMM por estar localizado na Bélgica, país integrante da União Européia, comercializa materiais produzidos nas suas próprias instalações, materiais produzidos pelo BCR® *certified reference materials* (marca

[19] Para cada valor informado foi feita a seguinte conversão: 1 US$ igual a R$ 2,00 e 1Euro igual a R$ 2,61.

registrada Comissão Européia) e materiais produzidos pela organização formada por produrores europeus com o *Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung* (BAM) e o LGC, registrada sob o nome de *European Reference Materials* (ERM®).

Desta forma, pode-se notar que não é disponível por tais Institutos uma vasta gama de materiais de referência certificados, sendo tais materiais produzidos e comercializados em pequenas quantidades para um número restrito de parâmetros certificados em cada matriz de interesse. Tais materiais de referência são certificados através de técnicas analíticas sofisticadas ou contando com a colaboração entre diferentes organizações de forma a se realizar uma comparação interlaboratorial e se estabelecer o valor designado e a respectiva incerteza de medição do analito na matriz de estudo. Tais procedimentos podem aumentar os custos de produção e certificação, impactando diretamente o custo final disponibilizado ao cliente, ou seja, o responsável pelo laboratório localizado no Brasil com interesse em garantir a rastreabilidade metrológica das suas medições de enxofre em amostras de óleo diesel, por exemplo.

Segundo Daroda (2006), o laboratório da ISATEC, uma Empresa Ipiranga, que presta serviços para todos os segmentos de produção, conferindo suporte tecnológico ao desenvolvimento de ações de monitoramento ambiental, análise de combustíveis, ensaios em motores e controle de efluentes, buscou a acreditação através da Cgcre/Inmetro visando garantir o controle da qualidade dos combustíveis comercializados pela empresa. Além disso, o processo de acreditação foi iniciado para otimizar os recursos disponíveis na empresa, garantir condições de trabalho com qualidade, fornecer e disponibilizar treinamento aos funcionários, procurar superar as expectativas dos clientes, oferecendo um serviço de garantia e qualidade.

Como fatores primordiais à obtenção da acreditação do laboratório, o autor evidenciou a motivação da equipe, treinamento intenso no sistema de gestão do laboratório e nos métodos analíticos utilizados, investimento em equipamentos, condições ambientais e calibrações necessárias e aquisição de materiais de referência certificados visando garantir a rastreabilidade metrológica necessária às medições do laboratório. Daroda ainda detalhou o custo de implantação da acreditação do

laboratório, conforme apresentado na Tabela 3.13. É válido ressaltar que após várias buscas na literatura este foi o único laboratório brasileiro acreditado que disponibilizou o custo de sua acreditação.

Tabela 3.13. Custos de implantação da acreditação do Laboratório ISATEC.

Etapas	Custo
Calibrações: temperatura, pressão, vidraria, fluxos, balanças, densímetros, cronômetros, equipamentos em geral.	R$ 70.000,00
Treinamento: cursos de sistema, auditores, métodos, equipamentos.	R$ 25.000,00
Manutenção: equipamentos (adaptação para calibração).	R$ 50.000,00
Auditorias: equipes oficiais, auditores externos.	R$ 30.000,00
Total	R$ 175.000,00

Fonte: Daroda, 2006.

Como conseqüência a todo o processo, Daroda enfatizou que as Empresas Petróleo Ipiranga passaram a garantir produtos com qualidade, analisados por uma equipe motivada e qualificada às análises de combustíveis, além de possuir equipamentos confiáveis e materiais de referência que garantam a rastreabilidade metrológica das medições realizadas no Laboratório ISATEC.

Cabe enfatizar que o custo envolvido no processo de acreditação pode ser elevado para a grande maioria dos laboratórios, podendo ser um fator responsável pela baixa relação entre laboratórios de ensaio e de calibração no Brasil (0,71, Tabela 2.3). Os laboratórios de ensaio são comumente encontrados em centros de pesquisa e universidades, dependentes da submissão e da aprovação de projetos pelos órgãos de fomento nacionais, limitando a agilidade dos seus responsáveis em solicitar a acreditação, cumprindo todos os requisitos técnicos e de gestão necessários.

No capítulo seguinte será apresentado o estudo de caso selecionado para o desenvolvimento da tese em questão. Em seguida, baseando-se no cenário da comercialização de combustíveis automotivos e da necessidade da confiabilidade e da rastreabilidade metrológica neste setor, propõe-se duas ferramentas computacionais a serem disponibilizadas aos laboratórios nacionais.

CAPÍTULO 4

4. Estudo de Caso - A Questão dos Combustíveis Automotivos

A estrutura desta tese vem sendo estabelecida de forma a mostrar a relação do comércio internacional com a utilização da metrologia como ferramenta às práticas comerciais tanto no âmbito regional como nacional. Neste Capítulo, torna-se necessário uma abordagem inicial da Organização Mundial do Comércio (OMC) no que tange a comercialização de combustíveis automotivos e, consequentemente, a representação de tais produtos na matriz energética nacional.

Em 1996, no âmbito da OMC, o primeiro caso sobre barreiras técnicas foi registrado tendo como "atores" o Brasil, a Venezuela e os EUA. Este caso envolveu barreiras técnicas impostas pelos EUA à importação de gasolina brasileira e venezuelana. Com o estabelecimento do *Clean Air Act* em 1963 (Lei do Ar Puro), os EUA visaram à prevenção e ao controle da poluição atmosférica, fato este que levou, em 1990, a uma emenda nesta lei, determinando que a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (*Environmental Protection Agency*, EPA) estabelecesse novos padrões para a gasolina automotiva comercializada nos EUA com o propósito de melhorar a qualidade atmosférica. Com isso, foi criada a *Gasoline Rule*, onde se estabeleceu que uma gasolina reformulada fosse utilizada em áreas onde a poluição atmosférica era considerada crítica e, nas demais regiões do país, seria comercializada a gasolina convencional. Nesta mesma regra para comercialização de gasolina automotiva norte-americana, foi estabelecido que, devido à necessidade de se estabelecer os padrões da gasolina convencional, a mesma deveria seguir as especificações da gasolina comercializada em 1990. Entretanto, para se determinar a especificação de tal "padrão de gasolina de 1990" houve a necessidade de se avaliar as emissões da combustão da gasolina convencional vendida pelas refinarias nacionais, das misturas produzidas com diferentes aditivos e das gasolinas importadas pelo país. De acordo com a *Gasoline Rule*, o "padrão de gasolina de 1990" poderia ser definido por três métodos distintos (métodos I, II, III), que poderiam ser aplicados pelas próprias refinarias nacionais a partir das informações relativas à qualidade da gasolina que produziam. As

importadoras, entretanto, só poderiam utilizar o método I de determinação de "base individual", caracterizando um tratamento discriminatório (Nogueira, 1996). De acordo com Prazeres (2003), a própria Agência de Proteção Ambiental dos EUA entendia que o nível de base individual era impraticável para as importadoras, de modo que ao bem importado era sempre imposto um nível de base regulamentar mais exigente quanto à qualidade do produto que o nível de base individual aplicável aos produtos nacionais. Tal tratamento discriminatório desencadeou esta controvérsia apresentada ao Órgão de Solução de Controvérsias da OMC. Por parte dos EUA houve desconfiança quanto as informações de qualidade do produtor estrangeiro e alegação quanto a possíveis dificuldades à verificação das informações prestadas pelos produtores externos aos EUA.

Conforme citado no Capítulo 2 desta tese, a Rodada Uruguai foi a mais ambiciosa das rodadas de negociações, culminando com a criação da Organização Mundial de Comércio. Um dos mais importantes fatores de inovação estabelecidos pela Rodada Uruguai foi, sem dúvida, o sistema de solução de controvérsias hoje existente na OMC, contemplado no Anexo 2[20] do Tratado de Marrakesch (Tratado constitutivo da OMC). Tais atributos não eram suficientemente presentes no GATT – Acordo Geral sobre Tarifas e Comércio –, já que nesse sistema não havia um corpo sólido de regras e procedimentos no qual pudesse se apoiar um Estado que julgasse estar sendo prejudicado pelas políticas comerciais adotadas por qualquer outro. Com isso, foi instituído o Órgão de Solução de Controvérsias (OSC), responsável pela fiscalização e pela execução das recomendações e autorização da suspensão de concessões e outras obrigações decorrentes dos acordos abrangidos. Sob sua coordenação foram estabelecidos os grupos especiais – GE, criados para o julgamento, em primeira instância, de uma disputa comercial, assim como o Órgão de Apelação – AO.

[20] O entendimento relativo às normas e procedimentos pelos quais se regem a solução de controvérsias, acordo contido no Anexo 2 do Tratado Constitutivo da OMC, é aquele que determina o modo pelo qual as divergências comerciais entre os Membros devem ser resolvidas, como se fosse uma espécie de código processual, no qual estão fixadas as regras e os procedimentos que devem ser levados a efeito no julgamento de uma disputa comercial (Thorstensen, 2005).

Desta forma, no âmbito do OSC foi apontado o caráter protecionista da medida norte-americana, havendo a apelação dos EUA, questionando a decisão, porém não em relação ao tratamento discriminatório à gasolina importada. Os EUA basearam sua apelação nas exceções gerais do GATT (1994). Tal apelação não foi aceita e o relatório final concluiu que a utilização de um nível de base regulamentar constituía uma discriminação injustificada e uma restrição disfarçada ao comércio internacional. Como resultado mais relevante, pode-se destacar que os EUA adequaram sua legislação interna às recomendações do OSC e, dezenove meses após a decisão final, Brasil e Venezuela voltaram a exportar gasolina aos EUA, com as mesmas condições estabelecidas ao produtor nacional.

Diante destas considerações e tendo em vista a importância dos combustíveis automotivos para qualquer economia, o presente Capítulo busca apresentar o papel de tais produtos na matriz energética e, no final, demonstrar como a metrologia se constitui em ferramenta aos laboratórios brasileiros responsáveis pelas análises dos combustíveis automotivos.

4.1. A Matriz Energética Brasileira com Ênfase em Combustíveis Automotivos

O conhecimento da matriz energética brasileira é necessário para que as necessidades da sociedade em geral sejam atendidas, movimentando a indústria, o transporte, o comércio e demais setores econômicos do País. A correta quantificação da produção e do consumo dos diferentes energéticos nos variados setores é primordial, dependendo diretamente da qualidade das informações recebidas.

Desta forma, com o objetivo de dar o suporte técnico necessário ao Ministério de Minas e Energia (MME), em 2004, o governo sancionou a Lei 10.847/2004, que estabeleceu a criação da Empresa de Pesquisa Energética (EPE). A EPE ficou vinculada ao MME e tem como objetivo a prestação de serviços na área de estudos e pesquisas destinadas a subsidiar o planejamento do setor energético, tais como energia elétrica, petróleo e gás natural e seus derivados, carvão mineral, fontes energéticas renováveis e

eficiência energética, dentre outras (MME, 2006). A criação de uma empresa como esta, torna-se um passo estratégico para o país, podendo subsidiá-lo com estudos sobre o setor energético, inclusive direcionando áreas de fomento e de ação de agências reguladoras, visando à qualidade dos combustíveis automotivos comercializados no Brasil. O Balanço Energético Nacional, publicado regularmente há mais de 30 anos pelo Ministério de Minas e Energia – MME, em 2006, passou a ser integralmente de responsabilidade da EPE.

De acordo com dados do Relatório Final do Balanço Energético Nacional (MME, 2006), a produção média de petróleo e líquido de gás natural (LGN), em 2005, foi de 1.718 mil bbl/dia (barris por dia), superando a produção de 2004 em 11,5%. Com relação à produção de derivados de petróleo, pôde-se observar um aumento de 0,6%, com destaque para o aumento da produção de gás liquefeito de petróleo (11,2%) e gasolina (3,9%), contrastando com reduções de 5,6% na produção de óleo combustível e de 3,4% na de nafta.

Ainda de acordo com o referido relatório, o balanço de produção e consumo dos principais derivados de petróleo indica ainda a necessidade de importação de óleo diesel e de nafta da ordem de 4,8% e 35,2%, respectivamente, do consumo total destes insumos. A Figura 4.1 apresenta a estrutura de consumo dos principais derivados de petróleo em 2005. Pode-se notar que o óleo diesel (38,7%) seguido da gasolina (16,3%) representa os derivados de maior consumo nacional.

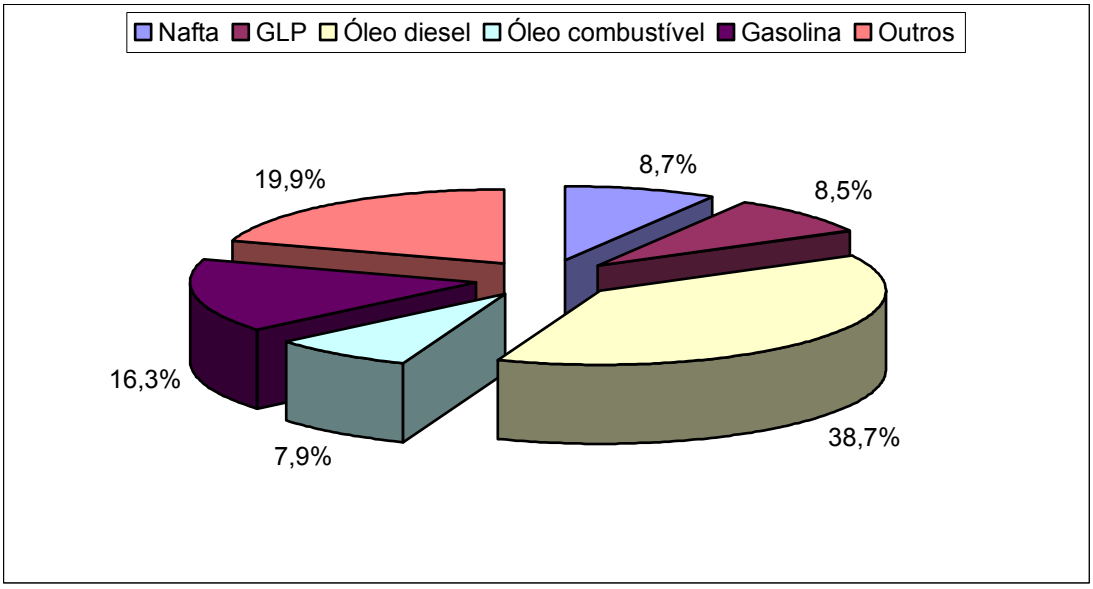


Figura 4.1. Estrutura de consumo dos principais derivados de petróleo em 2005.

Fonte: Balanço Energético Nacional, MME (2006).

A Figura 4.2 apresenta o consumo setorial de derivados de petróleo, onde o consumo final energético corresponde a 83% do total de derivados de petróleo produzidos no País. Este consumo está diretamente relacionado a diferentes setores da economia como o setor residencial, o comercial, o público, o de transportes, o agropecuário e o industrial.

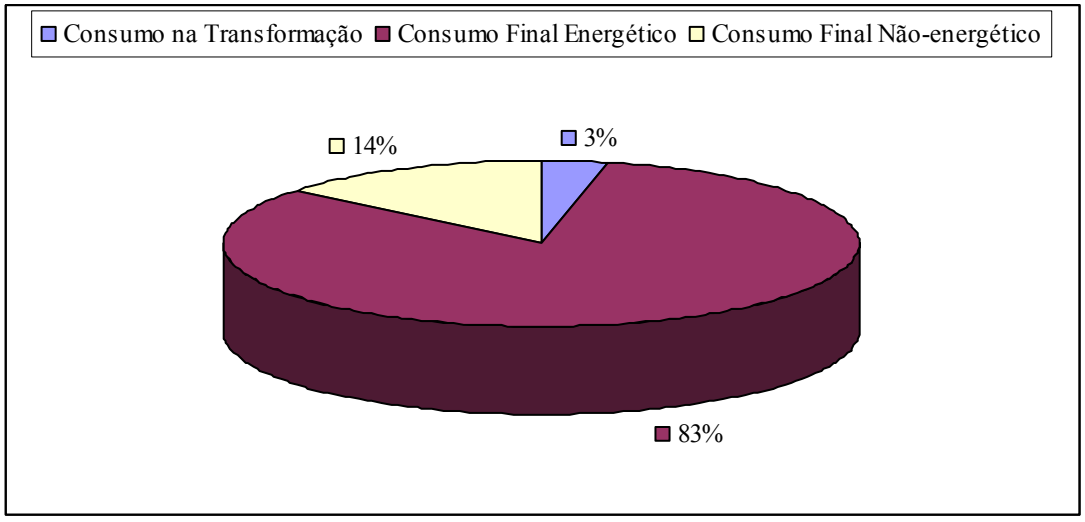


Figura 4.2. Composição setorial do consumo total de derivados de petróleo.

Fonte: Balanço Energético Nacional, MME (2006).

A Figura 4.3. apresenta o percentual de consumo dos derivados de petróleo nos diferentes setores da economia em que são utilizados para fins energéticos. O destaque é para o setor de transporte, representando 60% do total de consumo de derivados de petróleo. O setor industrial consome 16% do total de derivados comercializados no País. Analisando-se quais derivados de petróleo teriam maior expressão na economia brasileira, nota-se a importância da produção e comercialização de óleo diesel. Por seu intenso uso na matriz energética brasileira, o óleo diesel merece uma avaliação do seu consumo pelos diferentes setores. As principais utilizações do óleo diesel estão no transporte rodoviário (77,9% do consumo total), seguido do uso agropecuário (13,8%) e geração de eletricidade (5,5%) (MME, 2006).

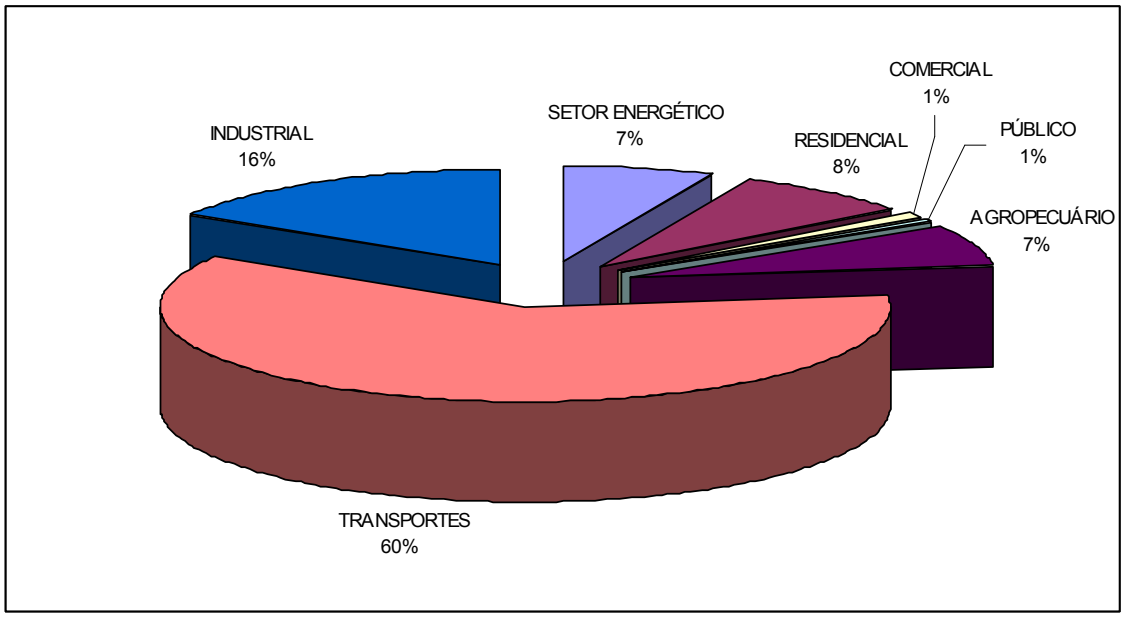


Figura 4.3. Consumo final energético por setor da economia.

Fonte: Balanço Energético Nacional, MME (2006).

Além disso, um estudo realizado por Nogueira (2002), permitiu analisar as projeções da demanda de energia até 2020, enfatizando o setor de transportes como o principal consumidor de combustíveis líquidos, foco do estudo em questão. As projeções foram construídas a partir de um "cenário de referência", contemplando a tendência histórica, corrigida pelas expectativas presentes com relação ao futuro e pelas

políticas públicas estabelecidas no ano da realização das projeções. O autor apresentou dados de 2000 em que 88,5% do consumo de energia no setor transportes era provido pelos derivados de petróleo, e o restante dividido entre gás natural (0,6%), eletricidade (0,7%) e álcool (10,2%). Cabe salientar que este montante de álcool etílico inclui álcool etílico hidratado combustível e álcool etílico anidro, adicionado à gasolina A para a elaboração da gasolina automotiva C. De acordo com as projeções realizadas neste estudo, em 2020, este setor apresentará um crescimento absoluto de 135% em relação ao observado em 2000 e a participação dos derivados aumentará para 92% do total demandado. A Tabela 4.1 apresenta a demanda total de petróleo, dividida por seus principais derivados e álcool etílico, nos centros de transformação, essencialmente geração elétrica, e nos usos finais, subdivididos nos principais setores que o compõe: transportes, industrial, comercial, residencial e outros. As projeções foram desenvolvidas assumindo taxas de crescimento do PIB (Produto Interno Bruto) que podem eventualmente não mais condizer com a realidade, em virtude dos acontecimentos recentes na economia brasileira.

Tabela 4.1 – Demanda prevista de derivados de petróleo e álcool etílico (hidratado e anidro) (mil bep)

Ano / setor	**2000**	**2005**	**2010**	**2020**
Gasolina				
Transporte	102.226	130.297	164.950	244.149
Demanda Total	102.226	130.297	164.950	244.149
GLP				
Industrial	5.511	3.604	4.455	8.248
Comercial	1.332	1.674	2.024	3.050
Residencial	45.544	51.244	56.944	66.641
Outros	2.519	3.072	3.713	5.555
Demanda Total	55.161	59.842	67.398	83.771
Óleo Diesel				
Geração termelétrica	14.531	11.597	11.597	9.646
Industrial	3.589	4.783	6.101	10.571
Comercial	517	626	786	1.289
Transporte	172.594	211.040	260.733	393.804
Outros	37.798	47.218	60.519	100.988
Demanda Total	230.055	276.436	340.981	517.637
Óleo Combustível				
Geração termelétrica	14.167	12.456	12.776	12.951
Industrial	49.562	49.744	66.153	115.388
Comercial	2.410	3.094	3.822	4.659

Continuação da Tabela 4.1.

Transporte	5.715	7.331	9.515	16.860
Outros	12.317	12.696	14.735	20.086
Demanda Total	84.550	85.977	107.649	170.148
Querosene de Aviação				
Transporte	27.300	37.019	50.654	97.297
Demanda Total	27.300	37.019	50.654	97.297
Álcool Etílico				
Transporte	35.505	31.704	33.998	46.395
Outros	4.375	4.827	5.278	6.297
Demanda Total	40.280	36.953	39.705	53.269

Fonte: Horta Nogueira, 2002.

Segundo dados publicados no Anuário da Indústria Automobilística Brasileira (Anfavea, 2007), a representação da indústria automobilística em relação ao PIB atingiu, em 2005, 11,5%. A Tabela 4.2 apresenta o faturamento líquido da indústria entre 1993 e 2005, permitindo observar que o faturamento chegou a mais de US$ 32 bilhões.

Tabela 4.2. Representação da indústria automobilística.

Ano	Faturamento líquido (milhões de dólares)			Participação % no PIB
	Veículos	Máquinas agrícolas	Total	
1993	19.896	2.343	22.239	10,4
1994	23.807	3.278	27.085	11,9
1995	23.944	1.668	25.612	11,0
1996	25.865	1.527	27.392	11,4
1997	28.360	1.888	30.248	12,0
1998	27.199	2.472	29.671	11,0
1999	22.599	2.161	24.760	10,2
2000	24.609	2.285	26.894	10,5
2001	25.019	2.627	27.646	10,9
2002	23.698	3.238	26.936	10,3
2003	22.953	3.492	26.445	10,2
2004	28.398	4.917	33.315	12,0
2005	28.977	3.659	32.636	11,5

Fonte Anuário da Indústria Automobilística Brasileira, Anfavea, 2007.

A Figura 4.4 apresenta a frota estimada de veículos, onde os automóveis representam 79,8% dos veículos comercializados no Brasil.

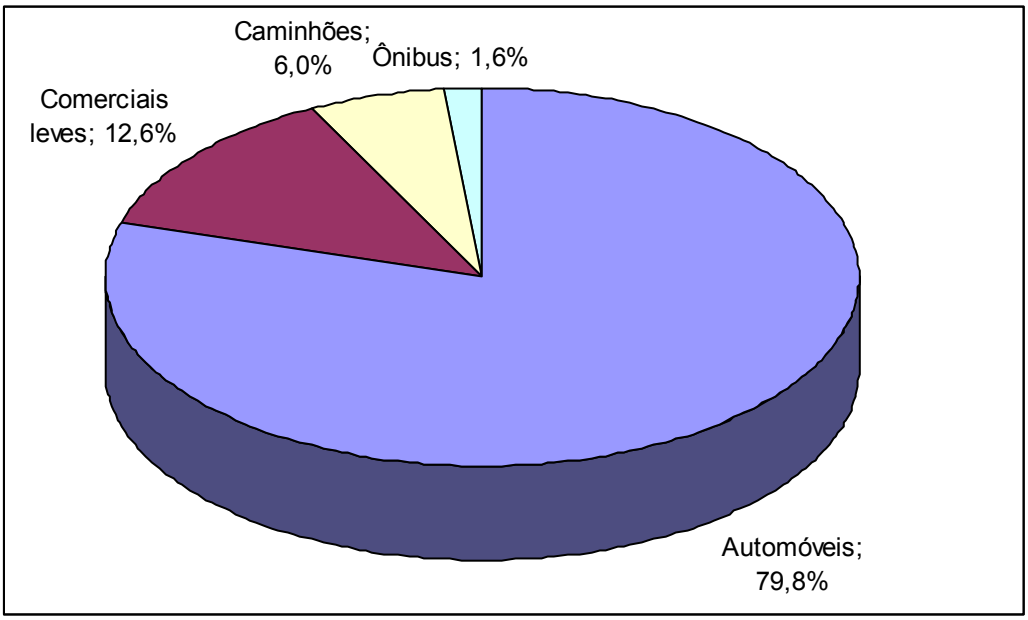


Figura 4.4. Frota estimada de veículos no Brasil.

Fonte Anuário da Indústria Automobilística Brasileira, Anfavea, 2007.

Como pôde-se observar, a comercialização de derivados de petróleo influencia diferentes setores, em especial o de transportes, podendo garantir a excelência dos serviços prestados ou a completa insuficiência de crescimento econômico. Tal afirmação pode ser facilmente percebida ao se analisar o ano de 1973, período em que os países pertencentes à OPEP (Organização dos Países Produtores de Petróleo) fizeram do petróleo uma arma política e aumentaram excessivamente o seu preço, causando uma profunda crise internacional. Segundo Souza (2006), a referida crise ocorreu em um momento de grande consumo de derivados de petróleo e de constatação da possibilidade de esgotamento das jazidas de petróleo em um futuro próximo. Houve, então, a necessidade de estudos visando à utilização de combustíveis alternativos para automóveis. Os principais combustíveis alternativos estudados foram os oxigenados (álcoois, éteres, etc.), os óleos vegetais, os combustíveis gasosos e os sintéticos derivados do carvão. Alguns países passaram a utilizar o metanol como fonte alternativa, porém em pequena escala. No Brasil, criou-se o Programa Nacional do Álcool, o Proálcool, cujo objetivo foi a substituição da gasolina usada como combustível pelos veículos automotivos por álcool etílico combustível.

Como conseqüência ao Proálcool, entre 1977 e 1979, houve uma expansão da produção de álcool proveniente da cana-de-açúcar, já que este foi o vegetal escolhido para produção de álcool no Brasil, devido às facilidades territoriais, ao clima propício para a cultura da cana-de-açúcar e ao domínio brasileiro da tecnologia.

Com uma nova crise internacional em 1978, gerada como conseqüência a um novo aumento no preço do petróleo, provocou-se no Brasil um aquecimento no mercado de veículos movidos a álcool e uma queda nas vendas dos veículos a gasolina. Entretanto, devido aos problemas de manutenção dos veículos seguidos das dificuldades de funcionamento e partida a frio, em 1980, a comercialização dos veículos praticamente se manteve no mesmo patamar. A partir de 1982, o governo brasileiro investiu no sentido de aumentar as vendas dos veículos a álcool, criando facilidades de financiamento e incentivos fiscais. A Tabela 4.2 apresenta a participação dos diferentes combustíveis automotivos nos automóveis comercializados no Brasil, onde pode-se observar que do início de 1983 até o final de 1988, as vendas chegaram a atingir mais de 63% do mercado. No entanto, em 1989 as vendas passaram a declinar, até representarem apenas 0,1% em 1998, chegando a 3,16% em 2002. Em 2003, com o licenciamento de automóveis *flex fuel*[21], obteve-se 39% do total de unidades licenciadas em 2005. (Anfavea, 2007).

[21] Entende-se por veículos *flex fuel* aqueles que podem ser operados de forma flexível, ou seja, o motor do veículo é capaz de trabalhar com álcool ou gasolina, ou qualquer mistura dos dois combustíveis. Os estudos iniciaram-se no início dos anos 1990, sendo o primeiro automóvel *flex fuel* lançado em março de 2003 pela Volkswagen, utilizando um sistema desenvolvido pela Bosch.

Tabela 4.2. Produção de automóveis por combustível automotivo.

Ano	Automóveis (Unidades)			
	Gasolina	Álcool	*Flex Fuel*	Óleo diesel
1978	871.170	-	-	-
1979	908.690	3.328	-	-
1980	693.901	239.251	-	-
1981	464.900	120.934	-	-
1982	407.859	214.406	-	50.324
1983	181.755	549.550	-	17.066
1984	174.052	496.653	-	8.681
1985	181.600	573.383	-	4.158
1986	191.042	619.854	-	4.256
1987	271.051	388.321	-	24.008
1988	288.419	492.967	-	1.025
1989	383.152	345.605	-	2.235
1990	590.764	71.523	-	797
1991	575.755	128.857	-	691
1992	647.941	163.127	-	4.891
1993	863.477	227.684	-	9.117
1994	1.120.755	120.177	-	7.841
1995	1.259.940	32.628	-	4.899
1996	1.444.604	6.373	-	7.599
1997	1.657.527	1.075	-	19.256
1998	1.220.123	1.188	-	32.705
1999	1.068.791	10.197	-	30.521
2000	1.315.885	9.428	-	36.408
2001	1.466.375	15.406	-	19.805
2002	1.456.354	48.022	-	15.909
2003	1.416.324	31.728	39.853	17.234
2004	1.499.118	49.796	282.706	31.160
2005	1.151.704	26.685	789.758	41.347

Fonte Adaptação a partir dos dados do Anuário da Indústria Automobilística Brasileira, Anfavea, 2007.

Com base no exposto e considerando-se a flexibilização do monopólio do petróleo regulamentada pela Lei nº 9.478, publicada em 06 de agosto de 1997 (Lei do Petróleo), onde qualquer empresa, independente da origem do seu capital, pôde realizar atividades de exploração, produção, transporte, refino, importação e exportação de petróleo, cabe uma breve avaliação das importações e exportações de derivados de petróleo registradas pela Secretaria de Comércio Exterior (SECEX) do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio. A Figura 4.5 apresenta a evolução das importações e exportações brasileiras no que tange os derivados de petróleo. Segundo

dados publicados pela Unica[22] (2007), a utilização de álcool etílico combustível permitiu, até o ano de 2005, uma economia efetiva acumulada de 778 milhões de barris de óleo equivalente (bep) e de US$ 52 bilhões, apenas no atendimento ao mercado de veículos automotivos. Ainda segundo a publicação da União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, a safra brasileira 2006/2007 processou 425 milhões de toneladas de cana, produzindo 29,8 milhões de toneladas de açúcar e 17,7 bilhões de litros de álcool. A projeção para o referido setor, para a safra 2012/2013, corresponde a uma área ocupada com cana-de-açúcar destinada à produção de açúcar e álcool da ordem de 8,8 milhões de hectares, que deverão gerar uma produção de 727,8 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Para garantir tais projeções de produção, a Unica pretende investir cerca de US$ 17 bilhões para a construção e expansão de novas unidades produtoras.

[22] A União da Agroindústria Canavieira de São Paulo (Unica) surgiu em 1997 da necessidade de organização do setor de açúcar e álcool, diante da desregulamentação ocorrida no final dos anos 90. O fim da interferência do governo marcou o início da adaptação do segmento ao mercado livre, o que levou à profissionalização da entidade, em 2000, com a criação de toda a estrutura da organização. Atualmente, representa mais de 100 unidades produtoras, agrupadas em dois sindicatos - o da Indústria da Fabricação de Álcool no Estado de São Paulo (Sifaesp) e o da Indústria do Açúcar no Estado de São Paulo (Siaesp). É a representante dos produtores de cana-de-açúcar, álcool e açúcar no Estado de São Paulo, contando, entre suas unidades industriais associadas, com as que fabricam açúcar e álcool; as que se dedicam apenas à produção de álcool e as que se concentram na produção de açúcar (Unica, 2007a).

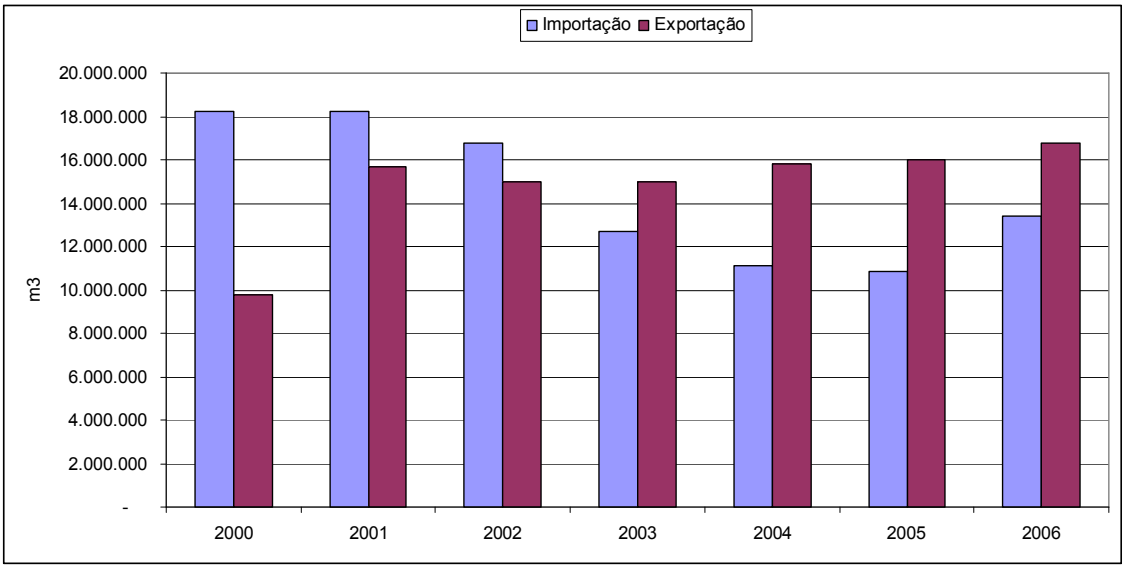


Figura 4.5. Perfil de importações e exportações de derivados de petróleo.

Fonte: MME, 2006.

Analisando-se a Figura 4.5, pode-se observar que há uma tendência na igualdade de volume importado e exportado, fato que propicia uma melhor estabilidade dos diferentes setores da economia brasileira que são passíveis de interferência direta em relação à disponibilidade de derivados de petróleo. Analisando-se o último Anuário Estatístico publicado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2006), pode-se notar que as importações de derivados de petróleo estão divididas da seguinte forma: 19% provenientes da América do Norte, representados praticamente pelas importações dos EUA, 32% das Américas Central e do Sul, sendo a Argentina o país de maior representatividade, 11% provenientes da União Européia e da ex-União Soviética, 6% do Oriente Médio, 17% da África e 15% da Ásia-Pacífico. Já com relação às exportações brasileiras de derivados foram destinadas, em sua grande maioria, às Américas Central e do Sul (34% do total), seguida pelas exportações à América do Norte (16% do total sendo que 98% destas exportações foram destinadas aos EUA).

Segundo o Relatório de Gestão publicado pela ANP em 2007, o consumo dos combustíveis derivados de petróleo cresceu 1,9% no Brasil, em decorrência do aumento da atividade econômica em 2006. As vendas pelas distribuidoras dos derivados de

petróleo foram maiores nas regiões Norte (5,9%), Nordeste (4,48%) e Sudeste (2,16%), e menores nas regiões Centro-Oeste (-1,37%) e no Sul (-0,8%). O mesmo relatório enfatiza que houve um incremento da exportação dos derivados de petróleo da ordem de 34% em relação a 2005, ano base para a elaboração do último Anuário Estatístico publicado pela ANP. Tal aumento gerou uma receita de exportação de derivados de petróleo de US$ 6,41 bilhões, tendo apresentado aumento de 22,3% em relação a 2005 (ANP, 2007).

Entretanto, segundo as perspectivas apresentadas na Tabela 4.1, há uma tendência no crescimento do consumo de derivados. Nogueira afirma que estudos realizados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) indicam que a demanda total de derivados deverá evoluir para o nível de 145 milhões m^3/ano, no ano de 2010. Do total deste volume, 60% representarão em 2010 a demanda de óleo diesel e gasolina, 11% a demanda de gás liquefeito de petróleo, enquanto que 45% representarão a demanda total de derivados de petróleo prevista para a região Sudeste do País.

Portanto, para que o Brasil consiga suprir o seu mercado interno de combustíveis automotivos e ampliar as suas exportações, há a necessidade de se intensificar o investimento na obtenção de derivados de petróleo compatíveis com os comercializados internacionalmente, com especificações de qualidade adequadas à saúde do cidadão e ao meio ambiente. Tais investimentos promoverão um impacto direto na rede laboratorial nacional capaz de realizar as análises físico-químicas dos combustíveis automotivos. Tais laboratórios deverão buscar a adequação quanto aos critérios metrológicos necessários para garantir a confiabilidade e a rastreabilidade das medições, visto que as concentrações de determinados parâmetros presentes nos derivados de petróleo irão diminuir, podendo inclusive onerar os laboratórios com a necessidade de aquisição de equipamentos capazes de detectar os compostos a um nível de concentração mais baixo que o obtido atualmente.

Além disso, esforços deverão ser realizados com o objetivo de harmonizar as normas técnicas nacionais e adequá-las às normas internacionais, visando à exportação

dos combustíveis, incluindo o álcool etílico combustível. Segundo Silva Júnior (2006), considerando o comércio internacional, existem diferentes especificações para álcool etílico anidro em diferentes países, como pode ser observado na Tabela 4.3. De acordo com o autor, para cada parâmetro a ser analisado com o objetivo de observar a especificação do combustível, existem diferentes métodos analíticos expostos em diferentes normas técnicas. Além disso, nenhuma das normas apresentadas pelo autor, disponibiliza dados sobre a repetitividade e a reprodutibilidade dos métodos, assim como não há disponível uma comparação entre as metodologias analíticas de forma que se avalie a relação custo/benefício, ou seja, a determinação da metodologia que permite maior precisão e exatidão com um menor custo ao laboratório que a executa.

Tabela 4.3. Diferentes normas técnicas para análise de parâmetros em álcool etílico anidro.

Parâmetros	EUA (ASTM)[23]	NYBOT[24]	Suécia	Europa	Brasil (ANP[25])
Massa Específica			D4052 / ISO 12185		NBR 5992 / D4052
Teor de água	E203	E203	E1064/ISO 12937	prEN 15489	
Acidez total	D1613-06	D1613-06	D1613-06	prEN 15491	NBR 9866 / D1613-06
Condutividade eletrolítica			D2624 / ISO 6297		NBR 10547
pH	D6423	D6423	D6423	prEN 15490	
Cobre	D1688A	D1688A	D1688A	prEN 15488	NBR 10893
Cloreto	D512-04	D512-04	D4929B	prEN 15484 / prEN 15492	D512-04
Aspecto	Visual	Visual	Visual	Visual	Visual
Cor	Visual	Visual	Visual	Visual	Visual
Teor de hidrocarbonetos	D5501	D5501	D5501	EC2870 / EN 13132 / EN1601	NBR 13993
Metanol	D5501	D5501	D5501	EC2870 / EN 13132 / EN1601	
Enxofre			D5453	prEN 15485	
Fósforo				prEN 15487	
Material não-volátil				EC2870	

Fonte: Silva Júnior, 2006.

4.2. Uma análise sobre a garantia da qualidade dos combustíveis automotivos no Brasil

Em 1997, a Lei nº 9.748 foi estabelecida e denominada Lei do Petróleo, dispondo sobre a política energética nacional, instituindo o Conselho Nacional de

[23] ASTM, em ingles, *American Society for Testing and Materials*.

[24] Nybot, em inglês, *New York Board of Trade*.

[25] É válido enfatizar que o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é responsável pelo monitoramento e elaboração do Balanço Nacional da Cana-de-Açúcar e Agroenergia, enquanto que a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis é responsável pelo estabelecimento das especificações dos combustíveis, incluindo o álcool etílico combustível, comercializado no Brasil.

Política Energética e a Agência Nacional de Petróleo (ANP). Em 2005, a Lei nº 11.097 alterou a Lei do Petróleo, com o objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, ampliando as atribuições da Agência, para nelas incluir os biocombustíveis. O artigo 8º da referida lei passou a vigorar com a seguinte redação:

> "A ANP terá como finalidade promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis (...)."

Com a lei publicada em 2005, a denominação da autarquia foi alterada para Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, porém a sigla ANP foi mantida. Além disso, como atribuições da Agência podem-se destacar a preservação do interesse nacional; a promoção do desenvolvimento, ampliação do mercado de trabalho e valorização dos recursos energéticos; a proteção dos interesses do consumidor quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos; a proteção do meio ambiente e conservação de energia; a garantia do fornecimento de derivados de petróleo em todo o território nacional, além do incremento, em bases econômicas, sociais e ambientais, da participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional.

De acordo com o último relatório de gestão publicado pela ANP (ANP, 2007), tão importante quanto o marco legal que fundamenta a ação da ANP são as dimensões do mercado que ela tem por atribuição regular. A medida dessa importância pode ser avaliada pela participação do setor no PIB, que em 1997 era de 2,75% e atingiu, em 2004, 9,05%. Com isso, ao analisarmos os dados referentes à indústria automobilística nacional, representando 11,5% do PIB, em 2005, conforme apresentado na Tabela 4.2 e, consequentemente, a participação do setor de petróleo, gás natural e biocombustíveis no PIB de 2004, pode-se constatar que o estudo de caso escolhido para o desenvolvimento deste trabalho é bastante representativo para a economia nacional.

Desta forma, segue uma análise sobre as atividades da ANP relacionadas à garantia da qualidade dos combustíveis automotivos, focando, em seguida, a questão relativa ao controle metrológico existente no País.

Atualmente, a ANP está organizada como uma diretoria geral, seguida por outras quatro diretorias, onde a atuação das diferentes Superintendências estabelecidas é primordial ao bom funcionamento do processo de regulação do setor. A Superintendência do Abastecimento (SAB) está diretamente subordinada à diretoria geral, possuindo como atribuições a proposição de regulamentações relativas às atividades relacionadas com o abastecimento de derivados de petróleo e biocombustíveis, cabendo-lhe fazer cumprir os objetivos estabelecidos na Lei do Petróleo, como a maximização da quantidade de produto ofertado no território nacional, a manutenção da qualidade dos produtos especificados, o estímulo à competição eficiente, a promoção do suprimento em áreas remotas, a segurança e preservação do meio ambiente, o uso racional dos insumos energéticos, o monitoramento do mercado e o suprimento de informações ao mercado e à sociedade (ANP, 2007).

Assim como a Superintendência do Abastecimento representa um setor estratégico da Agência, pode-se também notar a importância da Superintendência de Qualidade de Produtos, subordinada à Diretoria IV segundo o organograma de 2006 da Agência (ANP, 2007). De acordo com o Regimento Interno da ANP publicado em 02 de agosto de 2004, através da Portaria nº 160, as atribuições da Superintendência de Qualidade de Produtos são as apresentadas a seguir:

- gerir as atividades relacionadas com a especificação e o controle da qualidade do petróleo, de seus derivados, do gás natural, de álcoois combustíveis, de óleo de xisto e seus derivados e de outros combustíveis;
- coordenar o processo de acompanhamento do mercado nacional e internacional de petróleo e derivados através dos monitoramentos de preços e qualidade, observando a evolução das especificações internacionais;
- dotar a ANP de conhecimento analítico laboratorial de modo a garantir a confiabilidade dos resultados das análises de petróleo, combustíveis e lubrificantes;
- subsidiar contatos da Diretoria com o Conselho Nacional de Política Energética e com o Ministério de Minas e Energia de modo a contribuir com as

definições das políticas do setor do petróleo relativas ao parque de refino, meio ambiente e indústria automobilística;

- proceder ao registro de graxas lubrificantes, óleos lubrificantes, óleos lubrificantes de qualquer origem e aditivos e gerenciar os contratos de monitoramento de qualidade e de marcação de solventes;
- acompanhar estudos e pesquisas sobre processos de produção de derivados de petróleo, xisto e seus derivados e gás natural e, propor a celebração de contratos e convênios com universidades e entidades de pesquisa, na área de qualidade de combustíveis e lubrificantes;
- monitorar preços e margens de petróleo e principais derivados, bem como a qualidade dos produtos de petróleo e seus derivados em todos os elos da cadeia de comercialização, desde o produtor/importador até o consumidor final;
- participar de ações de fiscalização, em conjunto com a Superintendência de Fiscalização, nos municípios que apresentem distorções no comportamento de preços, apurados nos levantamentos semanais, ou sempre que houver necessidade;
- elaborar estudos comparativos relativos a preços, margens e tributação de combustíveis;
- acompanhar Atos e Resoluções Econômicas com o objetivo de subsidiar o cálculo de tributos nos combustíveis (ANP, 2004).

Como conseqüência às atribuições das unidades integrantes da estrutura organizacional da ANP aprovada pela Portaria n.º 160, tem-se o Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas[26], vinculado à Superintendência de Qualidade de Produtos cujo papel é fundamental para as atividades de monitoramento da qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil. Suas atribuições estão relacionadas ao monitoramento da qualidade de combustíveis, graxas e óleos lubrificantes; ao desenvolvimento de operações conjuntas com a fiscalização e com os programas interlaboratoriais; à realização de análises de aditivos para combustíveis e lubrificantes para fins de registro e manutenção de cadastro; à realização de análises de petróleos objetivando sua classificação para atender a legislação da ANP relativa à fixação de

[26] Este Centro está localizado em Brasília, Distrito Federal.

seus preços mínimos; ao desenvolver pesquisas, na área de petróleo e derivados, de interesse da ANP e ao assessoramento à Superintendência de Qualidade de Produtos (ANP, 2007).

Ainda segundo o último relatório de gestão publicado pela ANP, ao considerar a necessidade de um procedimento capaz de viabilizar o acompanhamento da qualidade e conformidade às especificações dos combustíveis disponibilizados em território nacional, foi publicada, em 26 de outubro de 2006, a Resolução ANP nº 29 que regulamenta o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC). O Artigo 3º da referida resolução explicita que a coleta das amostras de combustíveis automotivos deverá ser realizada por instituições contratadas nos agentes econômicos indicados pela ANP e, que a Agência poderá, a qualquer momento, submeter às instituições contratadas a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução. Baseando-se neste Artigo pode-se notar o quanto a ANP vem buscando garantir a confiabilidade dos resultados de medição dos laboratórios das instituições responsáveis pelas análises dos combustíveis e pela excelência do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis.

A partir dos dados do Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Automotivos Brasileiros (ANP, 2006), pode-se observar a estimativa do número de postos revendedores, as instituições contratadas, além da respectiva região geográfica que se localiza, e o número aproximado de amostras/ano que deverão ser coletadas e analisadas no âmbito de cada contrato. A Tabela 4.4 apresenta a relação entre o número de amostras a serem analisadas no período de um ano e o número de postos atendidos pelo programa de monitoramento. Cabe salientar que, ao totalizar 149.696 amostras por ano, obtém-se uma razão de 4,38 amostras por posto avaliado, dado referente ao valor médio demonstrado na Figura 4.6.

Tabela 4.4. Distribuição do número de postos, as instituições contratadas e o número aproximado de amostras/ano no âmbito do PMQC.

Estado	Região	Número de Postos	Instituição	Amostras por ano	nº de amostras / posto
DF	Centro-oeste	302	CPT	1.303	4,31
GO	Centro-oeste	1.246	CPT	6.137	4,93
MS	Centro-oeste	556	UFMS	3.564	6,41
MT	Centro-oeste	795	UFMT	4.884	6,14
TO	Centro-oeste	260	CPT	1.200	4,62
AL	Nordeste	386	UFPE	1.920	4,97
BA	Nordeste	1.829	UNIFACS	5.760	3,15
CE	Nordeste	1012	UFC	4.080	4,03
MA	Nordeste	687	UFMA	2.160	3,14
PB	Nordeste	624	UFRN	2.158	3,46
PE	Nordeste	1143	UFPE	4.560	3,99
PI	Nordeste	531	UFPI	1.680	3,16
RN	Nordeste	508	UFRN	1922	3,78
SE	Nordeste	217	UNIFACS	872	4,02
AC	Norte	111	UNIR	258	2,32
AM	Norte	390	UFAM	1.763	4,52
AP	Norte	89	UFPA	333	3,74
PA	Norte	716	UFPA	2.835	3,96
RO	Norte	367	UNIR	1.986	5,41
RR	Norte	88	UFAM	481	5,47
ES	Sudeste	645	PUC-RJ	2.880	4,47
MG	Sudeste	3.954	CETEC	17.280	4,37
RJ	Sudeste	2.063	UFRJ	9.360	4,54
SP	Sudeste	8404	IPT/SP	39.360	4,68
PR	Sul	2.597	UFPR	12.240	4,71
RS	Sul	2773	UFRGS	11.520	4,15
SC	Sul	1888	FURB/IPT	7.200	3,81
TOTAL		34.181		149.696	4,38

Fonte: Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Automotivos Brasileiros, ANP, 2006.

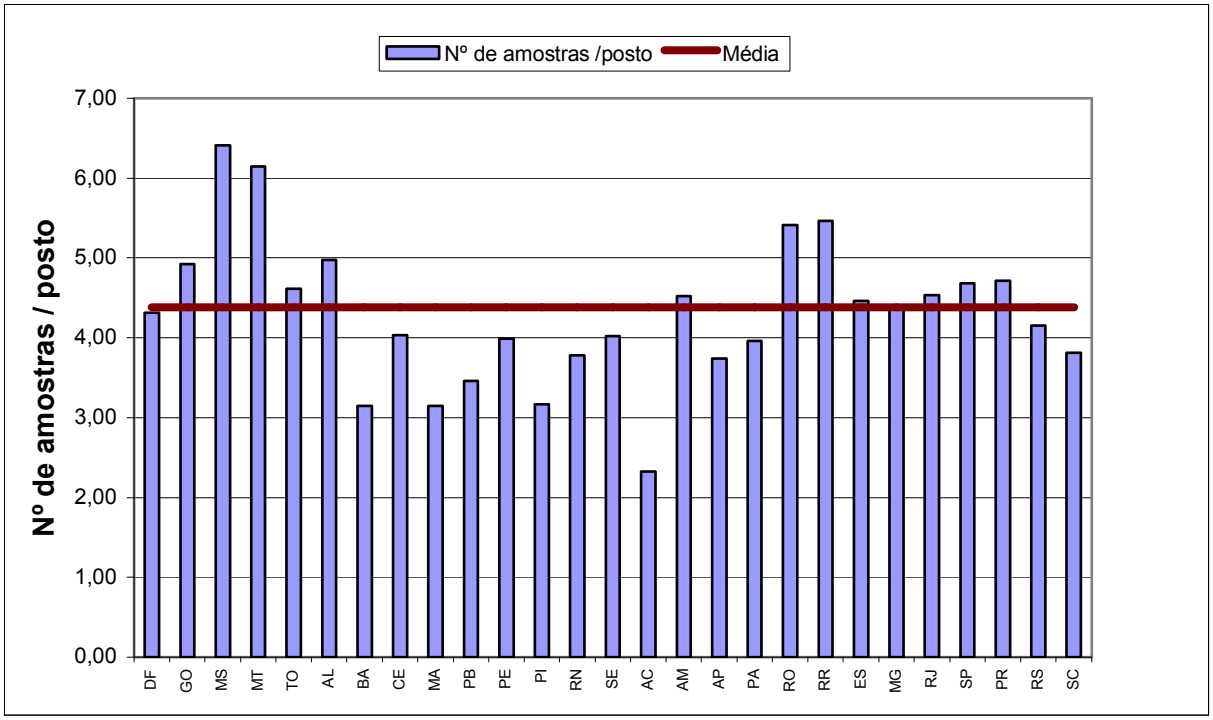


Figura 4.6. Razão entre número de amostras por posto avaliado.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados do Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Automotivos Brasileiros, ANP, 2006.

Cabe ressaltar que o PMQC foi criado em 1999 apresentando como objetivos principais a avaliação sistemática da qualidade dos combustíveis (gasolina, óleo diesel e álcool hidratado) comercializados no País e a identificação de eventuais focos de não-conformidade, visando orientar e aperfeiçoar a atuação da Superintendência de Fiscalização do Abastecimento, além de disseminar a cultura da qualidade, bem como a formação de pessoal técnico especializado em análises de combustíveis automotivos. No Artigo 2º da Resolução ANP n º 29 consta que os serviços para a coleta e análise das amostras de combustíveis automotivos deverão ser contratados por meio de processo de licitação. Este Artigo visa contornar a impossibilidade logística de avaliar a qualidade dos combustíveis num único laboratório, devido às dimensões do território nacional. Desta forma, a ANP estabeleceu contratos de prestação de serviços técnicos com 23 instituições, que atuam em 26 estados e no Distrito Federal, conforme já apresentado na Tabela 4.4.

Como relatado anteriormente, o estabelecimento das especificações dos combustíveis é responsabilidade da ANP, tendo em vista o disposto na Lei nº 9.478 e na Lei n° 11.097. Em 2006, algumas especificações dos combustíveis automotivos comercializados em território nacional sofreram alterações. Pode-se destacar a elaboração e aprovação da Resolução ANP n° 15 publicada em 17 de julho de 2006, onde se estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2[27] de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto. Com relação à especificação de biocombustíveis pode-se observar que a ANP publicou em 06 de dezembro de 2005 a Resolução ANP n° 36 que tornou obrigatória a adição de corante laranja ao álcool etílico anidro combustível comercializado a partir de 06 de janeiro de 2006. Tal Resolução foi estabelecida devido à informação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) submetida à ANP sobre a ocorrência de grande quantidade de defeitos nos novos veículos *flexfuel*. Segundo o último relatório de gestão da ANP, estes defeitos foram atribuídos à má qualidade do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) comercializado nos postos revendedores de combustíveis. Através do Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis (PMQC), a ANP pôde analisar os índices de não-conformidade do AEHC provavelmente decorrentes da adição ilegal de água ao Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), produto que se convencionou denominar de "álcool molhado". A questão tributária foi relevante na análise do problema do "álcool molhado" que, apesar de não ser área de atuação direta da ANP, foi considerada como um componente na condução do problema de adulteração do AEAC. A Agência considerou a adição de corante ao AEAC comercializado no País uma medida eficaz, de rápida implantação, baixo custo e fácil operação para coibir a fraude do "álcool molhado". O PMQC demonstrou um índice de 3,6% de não-conformidade nas amostras de AEHC analisadas no ano de 2006, que se comparado ao índice de 6,5% apurado no ano de 2005, houve um considerável aumento da qualidade do AEHC comercializado no País. Para

[27] Segundo a Resolução ANP n° 15, no Art. 3º, o óleo diesel comercializado poderá conter 2% em volume de biodiesel e assim será denominado Mistura óleo diesel/biodiesel – B2, devendo atender à especificação do tipo de óleo diesel base da mistura (Metropolitano ou Interior) consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico da ANP nº 2/2006, parte integrante desta Resolução.

operacionalizar a adição de corante ao AEAC comercializado internamente pelos produtores (usinas e destilarias anexas), dispensada a adição de corante ao AEAC destinado à exportação em razão de limitações contratuais com clientes, fez-se necessário revisar a legislação vigente na época que estabelecia as especificações dos álcoois combustíveis e definia as obrigações dos agentes no controle da qualidade do produto.

Com relação à comercialização de biocombustíveis, a ANP vem buscando aprimorar o mecanismo de controle e de acompanhamento do volume de álcool etílico combustível comercializado. Com a edição da Resolução nº 5 em 2006, houve a regulamentação dos requisitos para cadastramento de fornecedor, comercialização e envio de dados de álcool etílico combustível para fins automotivos com o propósito de identificar e acompanhar as movimentações das pessoas jurídicas, integrantes do sistema de abastecimento nacional de combustíveis, fornecedoras de álcool etílico combustível aos distribuidores e consumidores finais.

Como discutido no Capítulo 2, a revisão e adequação das normas técnicas nacionais também é um fator importante para a comercialização de qualquer produto, tornando competitivo em qualquer mercado. Desta forma, também com relação aos biocombustíveis, foi criada junto à Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) uma Comissão de Estudo Especial Temporária (CEET), por solicitação da ANP com o objetivo de atualizar as normas brasileiras que tratam dos métodos de ensaio que avaliam a qualidade do álcool etílico combustível previsto na sua especificação. Em 2006, foram publicadas as normas técnicas referentes aos métodos de pH, condutividade eletrolítica e acidez (ANP, 2007).

4.2.1. Controle Metrológico na Análise dos Combustíveis Automotivos

Analisando-se os dados reportados pela ANP e confrontando com o abordado no Capítulo 3 desta tese, cabe enfatizar que a Agência vem disponibilizando um Programa Interlaboratorial de Combustíveis (PIC), organizado pelo Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT). Tal programa já está na sua 14ª edição, sendo

reconhecido como ferramenta relevante para o aprimoramento do PMQC. Em 2006, novas metodologias de tratamento de dados foram implantadas, tais como, solicitação de repetitividade de resultados, com o objetivo de melhor aproveitar as informações enviadas pelos laboratórios participantes do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis. Com o objetivo de aperfeiçoar as ações no âmbito do PMQC, foram estabelecidos programas de calibração de equipamentos portáteis dos laboratórios contratados e de programas de visitas técnicas a essas instituições, em especial, àquelas que obtiveram resultados insatisfatórios nos programas de comparação interlaboratorial organizados pela Agência. Além disso, um outro fator de extrema importância à garantia da qualidade dos resultados de medição emitidos pelo CPT consiste no processo de implantação do sistema de gestão da qualidade, incluindo o desenvolvimento, em 2006, dos Procedimentos Operacionais Padrão (POP) de diversos ensaios e, consequentemente, o treinamento dos analistas envolvidos no processo de medição. Tais atividades visam culminar com um processo de solicitação de acreditação junto à Cgcre/Inmetro, seguindo os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ANP, 2007).

Ao abordar a importância dos requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 para a ANP, cabe uma avaliação dos laboratórios nacionais, visando identificar quais deles buscaram o reconhecimento da sua competência técnica para as matrizes de interesse, combustíveis automotivos. Através de uma busca na base de dados do Inmetro, podê-se constatar que atualmente existem 09 laboratórios de ensaios acreditados, envolvendo análise de combustíveis automotivos. A Tabela 4.5 apresenta os laboratórios acreditados para análise de álcool etílico combustível e a unidade da federação correspondente.

Tabela 4.5. Laboratórios acreditados pela Cgcre/Inmetro para análise de álcool etílico combustível.

Laboratórios	UF
UNICAMP	SP
ISATEC	RS
CIENTEC	RS
CETEC/LEC	MG
SENAI/CETIND	BA
LABCOM/UFRJ	RJ
IPT/CMQ	SP
CTC	SP
UFScar	SP

Fonte: Elaboração própria a partir da base de dados do Inmetro. Acesso em 30 de março de 2007.

A Figura 4.7 apresenta os ensaios para os quais os laboratórios são acreditados para análise de álcool etílico combustível.

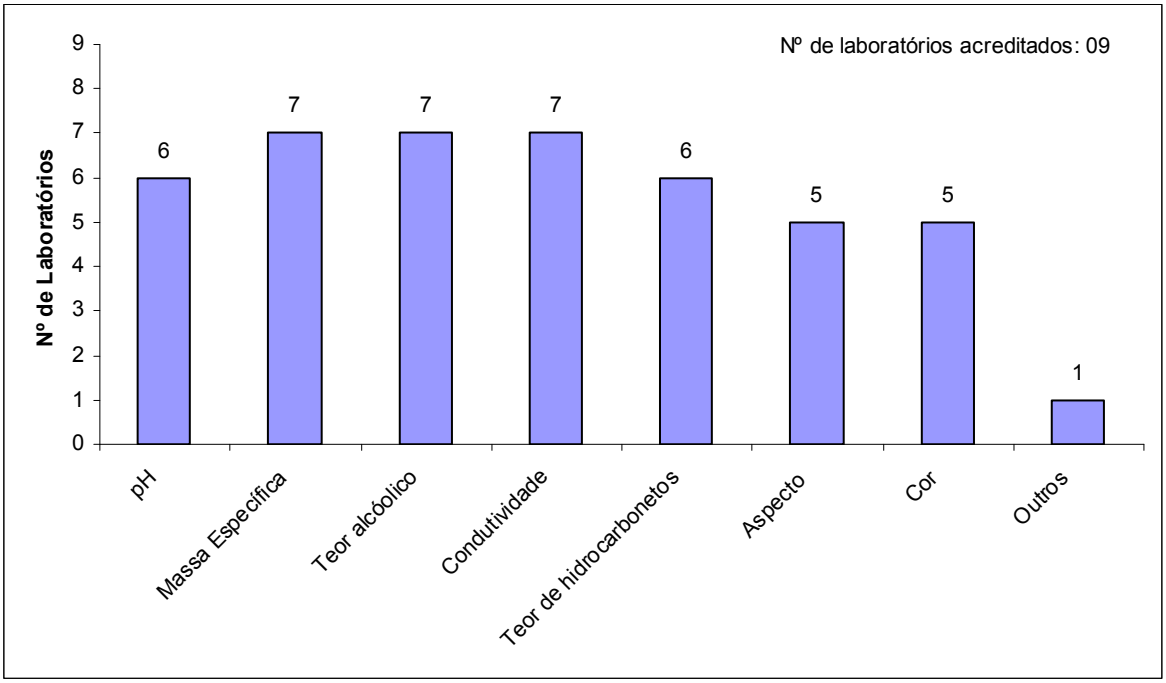


Figura 4.7. Distribuição dos ensaios acreditados para análise de álcool etílico combustível.

Fonte: Elaboração própria a partir da base de dados do Inmetro. Acesso em 30 de março de 2007.

Cabe salientar que apenas o Laboratório do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) tem a competência técnica reconhecida para a análise de parâmetros como acidez total, sódio, ferro, cobre, cloreto e sulfato, agrupados na Figura 4.4 como "outros" e pertencentes à especificação da ANP para tal combustível. A especificação da ANP está exposta na Resolução ANP nº 36, cabendo a necessidade de análise dos seguintes parâmetros para se avaliar a especificação dos álcoois combustíveis comercializados no País: aspecto, cor, acidez total, condutividade eletrolítica, massa específica, pH, resíduo por evaporação, teor de hidrocarbonetos, teor de etanol, concentração dos íons cloreto e sulfato e concentração de ferro, sódio e cobre[28].

A Tabela 4.6 apresenta os laboratórios acreditados para análise de gasolina e óleo diesel e a unidade da federação correspondente, diferindo da Tabela 4.5 apenas pelo Laboratório do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), cuja especialidade é a análise de álcool etílico combustível.

Tabela 4.6. Laboratórios acreditados pela Cgcre/Inmetro para análise de gasolina e óleo diesel automotivo.

Laboratórios	UF
UNICAMP	SP
ISATEC	RS
CIENTEC	RS
CETEC/LEC	MG
SENAI/CETIND	BA
LABCOM/UFRJ	RJ
IPT/CMQ	SP
UFScar	SP

Fonte: Elaboração própria a partir da base de dados do Inmetro. Acesso em 30 de março de 2007.

[28] Cabe ressaltar que após a conclusão das pesquisas realizadas para a elaboração deste Capítulo, um outro laboratório finalizou seu processo de acreditação. Trata-se do Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco. A acreditação do referido laboratório foi concedida em 29 de maio de 2007 sob o número de acreditação CRL 0260.

A Figura 4.8 apresenta os ensaios para os quais os laboratórios são acreditados para análise de gasolina automotiva. Para o caso da gasolina automotiva, a ANP através da Portaria nº 309 de 27 de dezembro de 2001, estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto (ANP, 2001). Nesta Portaria constam os parâmetros para se avaliar a especificação da gasolina automotiva comercializada no Brasil, incluindo cor, aspecto, teor de álcool etílico, massa específica, 10%, 50% e 90% de produto destilado, ponto final da destilação e resíduo, número de octano (MON), índice antidetonante (IAD), pressão de vapor, goma atual lavada, período de indução, corrosividade ao cobre, concentração de enxofre, de benzeno, de chumbo, de aditivos e de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos.

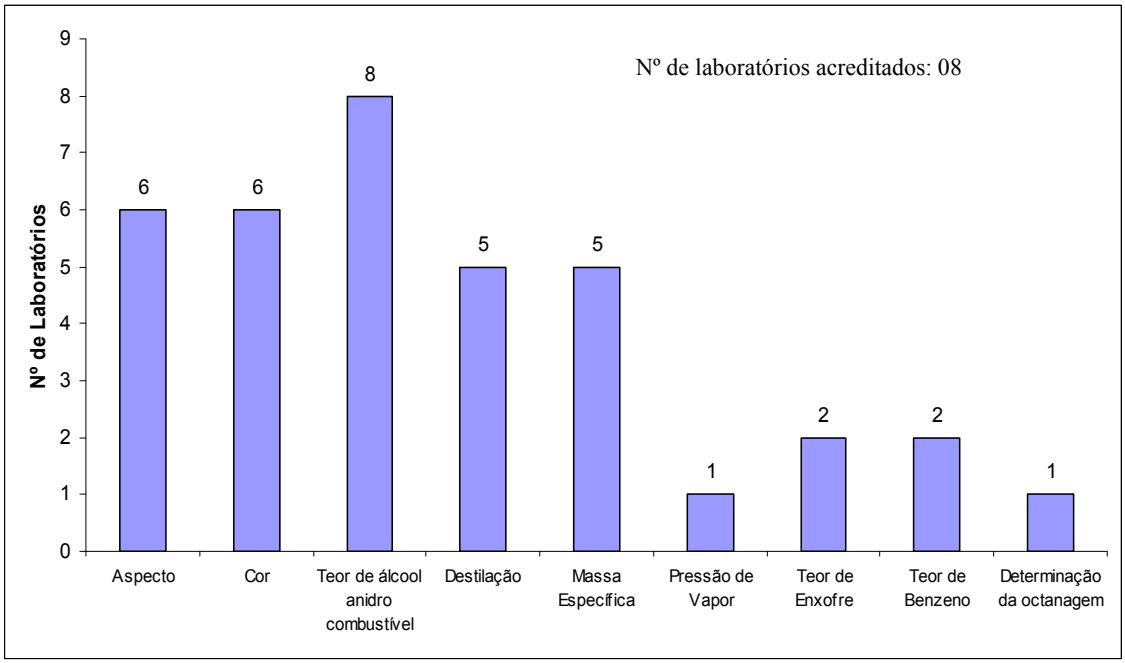


Figura 4.8. Distribuição dos ensaios acreditados para análise de gasolina automotiva.

Fonte: Elaboração própria a partir da base de dados do Inmetro. Acesso em 30 de março de 2007.

Analisando-se os dados expostos, pode-se notar que não existem laboratórios no Brasil acreditados para a análise de, por exemplo, goma total lavada, período de indução a 100°C, corrosividade ao cobre e teor de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos.

A Figura 4.9 apresenta os ensaios para os quais os laboratórios são acreditados para análise de óleo diesel automotivo.

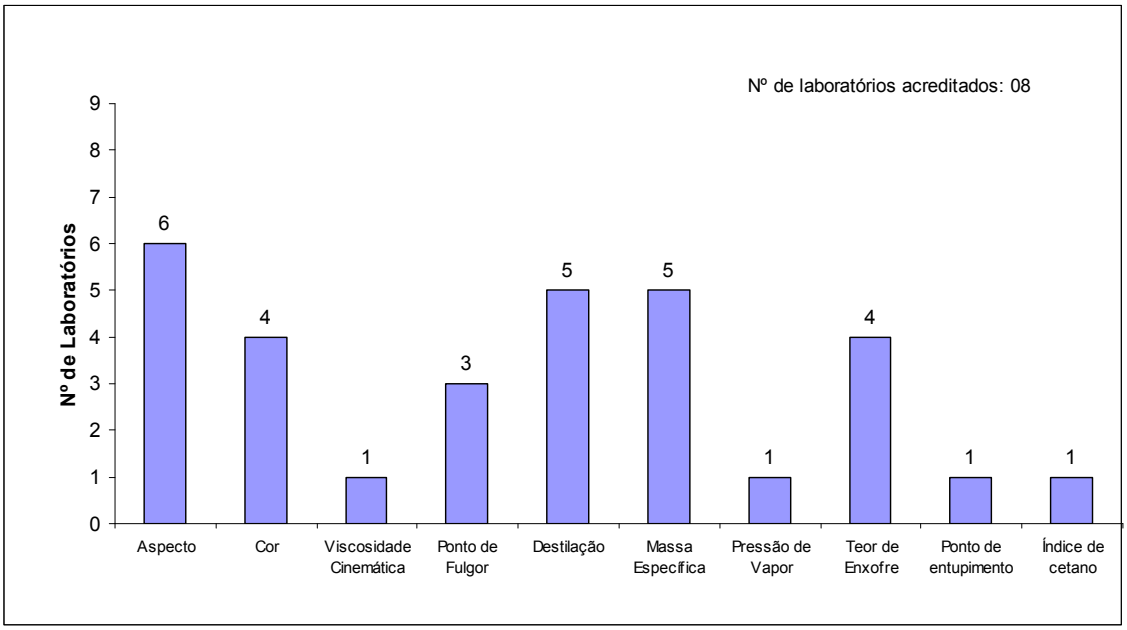


Figura 4.9. Distribuição dos ensaios acreditados para análise de óleo diesel automotivo.

Fonte: Elaboração própria a partir da base de dados do Inmetro. Acesso em 30 de março de 2007.

Para o caso do óleo diesel e mistura diesel/biodiesel automotivo comercializado no Brasil, conforme já abordado neste Capítulo, a ANP através da Resolução nº 15, estabeleceu as suas especificações em todo o território nacional e definiu as obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Nesta Resolução são especificados os limites para cor, aspecto, teor de biodiesel, teor de enxofre, 10%, 50%, 85% e 90% de produto destilado, resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, massa específica, ponto de fulgor, viscosidade, ponto de entupimento de filtro a frio, número de cetano, cinzas, corrosividade ao cobre e água e sedimentos.

Analisando-se os dados expostos na Figura 4.9, pode-se observar que não existem laboratórios no Brasil acreditados para a análise de, por exemplo, teor de biodiesel, cinzas, corrosividade ao cobre e água e sedimentos. Além disso, para parâmetros extremamente importantes para a especificação do óleo diesel automotivo como o número de cetano e o ponto de entupimento de filtro a frio, só existe um

laboratório capaz de realizar as análises com sua competência técnica reconhecida através de um processo de acreditação.

Ao se analisar os laboratórios acreditados para análise de combustíveis automotivos, cabe uma breve relação com resultados internacionais que direcionam a garantia da cadeia da rastreabilidade metrológica nesta área do conhecimento. A Figura 4.10 apresenta os registros de CMC obtidos para a matriz – combustíveis. Apenas a título de informação, conforme discutido no Capítulo 3, a capacidade de medição e de calibração (*calibration and measurement capabilities*, CMC) é refletida no reconhecimento da capacidade de determinados Institutos Nacionais de Metrologia em produzirem e certificarem determinados materiais de referência e, por conseqüência, disponibilizá-los à comunidade tecnológica para utilização. Com relação à Figura 4.10, pode-se salientar que os EUA obtiveram a maioria dos registros de CMC relativos a combustíveis, apresentando diferentes materiais de referência certificados em matrizes distintas, como carvão e coque, gasolina, querosene e derivados de petróleo de forma geral. Tal fato pode levar a um direcionamento do foco dos investimentos referentes à produção e certificação dos materiais de referência brasileiros, especificamente no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro). Como pôde ser observado ao longo deste Capítulo, a condição nacional favorece projetos de ampliação da produção de biocombustíveis, em especial o álcool etílico combustível. O progressivo reconhecimento de todo o mundo das conseqüências ambientais relacionadas ao aquecimento global e sua correlação com o consumo de combustíveis fósseis, faz com que alternativas sejam buscadas no intuito de minimizar os impactos causados ao meio ambiente. Sendo o Brasil o segundo maior produtor de álcool etílico combustível (BP, 2007), ultrapassado apenas pelos EUA, com os custos de produção do álcool através da cana-de-açúcar caindo sistematicamente, em torno da metade do preço médio do petróleo no mercado internacional (UNICAMP, 2005), caberia ao País instituir a confiabilidade e a rastreabilidade metrológica necessária às medições realizadas pelos laboratórios nacionais no que diz respeito à especificação do produto, visando colocá-lo cada vez mais no mercado externo, de forma competitiva e sem custos adicionais quanto à reensaios, além de minimizar qualquer barreira técnica

possível de ser instituída para a comercialização de biocombustíveis no âmbito internacional.

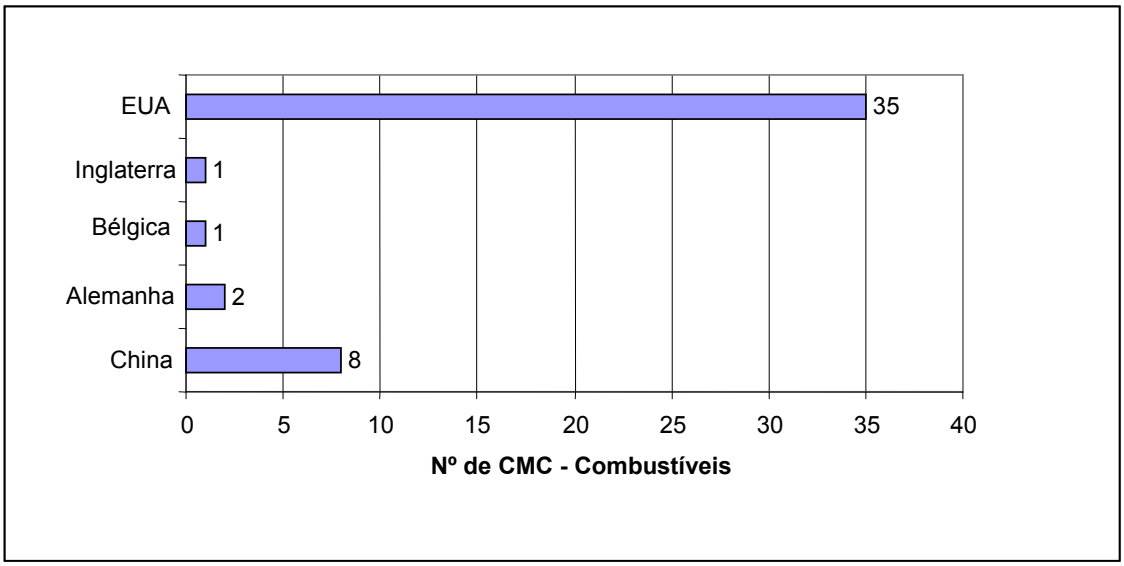


Figura 4.10. Distribuição do número de CMC (Capacidade de medição e de calibração) para a matriz combustível.

Fonte: Elaboração própria a partir da base de dados do BIPM. Acesso em 27 de março de 2007.

A Tabela 4.8 apresenta cada um dos materiais de referência produzidos e reconhecidos pelo BIPM, incluindo as faixas dos valores certificados, as incertezas de medição associadas e os analitos certificados.

Tabela 4.8. Materiais de referência produzidos e reconhecidos pelo BIPM para a matriz combustível.

País	Instituição	Matriz	Analito	Faixa dos valores certificados nos materiais de referencia	Incerteza Expandida (k=2, 95 %)
Alemanha	BAM	produtos de petróleo	Enxofre	5 - 1000 ug.g^{-1}	2 - 5 %
Alemanha	BAM	óleo diesel	Enxofre	10 - 4000 mg.kg^{-1}	0,3 - 6 mg.kg^{-1}
China	NIM	produtos de petróleo	Ferro	7,7 - 19,5 mg.kg^{-1}	0,4 - 1,6 mg.kg^{-1}
China	NIM	produtos de petróleo	Níquel	15,4 - 99 mg.kg^{-1}	1,2 - 6 mg.kg^{-1}
China	NIM	produtos de petróleo	Manganês	2,69 mg.kg^{-1}	0,16 mg.kg^{-1}
China	NIM	produtos de petróleo	Magnésio	1,39 mg.kg^{-1}	0,06 mg.kg^{-1}
China	NIM	produtos de petróleo	Sódio	11,2 mg.kg^{-1}	1,5 mg.kg^{-1}
China	NIM	produtos de petróleo	Cobalto	4,87 mg.kg^{-1}	0,30 mg.kg^{-1}
China	NIM	produtos de petróleo	Cálcio	2,57 mg.kg^{-1}	0,30 mg.kg^{-1}
China	NIM	produtos de petróleo	Vanádio	2,28 mg.kg^{-1}	0,12 mg.kg^{-1}
Inglaterra	LGC	produtos de petróleo	Enxofre	52.4 mg.kg^{-1}	2,5%
Bélgica	IRMM	óleo diesel	Enxofre	0,006 - 0,03 mol.kg^{-1}	1 - 3 %
EUA	NIST	coque	Alumínio	16,5 - 58,9 mg.kg^{-1}	1,8 - 5,7 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	coque	Cálcio	57,7 - 174 mg.kg^{-1}	4,4 - 15 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Antimônio	0,461 mg.kg^{-1}	0,029 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Bário	41,1 mg.kg^{-1}	1,6 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Cloro	1,139 mg.g^{-1}	0,041 mg.g^{-1}
EUA	NIST	carvão	Cromo	2,5 mg.kg^{-1}	0,3 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Cobalto	3,48 mg.kg^{-1}	0,20 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Cobre	3,6 mg.kg^{-1}	0,3 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Fluoreto	25,9 mg.kg^{-1}	3,3 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Hidrogênio	0,511 mg.g^{-1}	0,012 mg.g^{-1}
EUA	NIST	carvão	Chumbo	1,9 mg.kg^{-1}	0,2 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Manganês	13,04 - 21,4 mg.kg^{-1}	0,53 - 1,5 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Mercúrio	0,0109- 0,146 mg.kg^{-1}	0,0010 - 0,0106 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Potássio	0,01100 mg.g^{-1}	0,00033 mg.g^{-1}
EUA	NIST	carvão	Rubídio	7,52 mg.kg^{-1}	0,33 mg.kg-1
EUA	NIST	carvão	Selênio	0,9 - 1,326 mg.kg^{-1}	0,071 - 0,3 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Sódio	0,2988 - 10,9 g.kg^{-1}	0,0048 - 0,5 g.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Estrôncio	63,8 mg.kg^{-1}	1,4 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Torium	0,62 - 1,4 mg.kg^{-1}	0,03 - 0,04 mg.kg^{-1}
EUA	NIST	carvão	Urânio	0,24 mg.kg^{-1}	0,02 mg.kg^{-1}

Continuação da Tabela 4.8.

EUA	NIST	carvão	Vanádio	5,2 - 302 $mg.kg^{-1}$	0,5 - 10 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	carvão	Zinco	4,7 - 12,1 $mg.kg^{-1}$	0,5 - 1,3 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	carvão e coque	Ferro	201,6 - 2390 $mg.kg^{-1}$	5,4 - 50 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	carvão e coque	Níquel	1,74 - 204 $mg.kg^{-1}$	0,10 - 12 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	carvão e coque	Enxofre	3,616 - 47,3 $g.kg^{-1}$	0,01 - 0,7 $g.kg^{-1}$
EUA	NIST	gasolina	Enxofre	40 - 308 $mg.kg^{-1}$	0,4 - 2 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	óleo diesel	Vanádio	423,1 $\mu g.g^{-1}$	3,4 $\mu g.g^{-1}$
EUA	NIST	óleo diesel	Níquel	75,2 $\mu g.g^{-1}$	0,4 $\mu g.g^{-1}$
EUA	NIST	querosene	Enxofre	0,1462- 1,7307 $g.kg^{-1}$	0,0018- 0,0034 $g.kg^{-1}$
EUA	NIST	óleo diesel	Arsênio	0,1426 $mg.kg^{-1}$	0,0064 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	óleo diesel	Cobalto	0,1510 $mg.kg^{-1}$	0,0051 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	óleo diesel	Níquel	17,54 $mg.kg^{-1}$	0,21 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	óleo diesel	Selênio	0,1020 $mg.kg^{-1}$	0,0038 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	óleo diesel	Vanádio	28,19 $mg.kg^{-1}$	0,40 $mg.kg^{-1}$
EUA	NIST	óleo diesel	Enxofre	0,4282 - 45,61 $mg.g^{-1}$	0,0015- 0,15 $mg.g^{-1}$

Fonte: Elaboração própria a partir da base de dados do BIPM. Acesso em 27 de março de 2007.

De acordo com Silva Júnior (2006), para que o mercado internacional de álcool combustível possa evoluir, há a necessidade de desenvolvimento e certificação de materiais de referência que garantam a rastreabilidade metrológica necessária às medições realizadas pelos laboratórios nacionais. Além disso, o autor apresenta os dados de repetitividade e reprodutibilidade dos métodos analíticos utilizados pelos laboratórios participantes dos programas interlaboratoriais realizados pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) entre 1992 e 2000. Cabe enfatizar que, ao avaliar as normas técnicas elaboradas no âmbito da ABNT, tais limites de repetitividade e de reprodutibilidade não constam nas respectivas normas, podendo servir como uma primeira etapa para avaliação dos laboratórios nacionais e estabelecimento de uma forma de comparação dos resultados obtidos pelos mesmos.

4.3. A Importância da Acreditação pelos Governos

No que diz respeito à exigência de análises em laboratórios acreditados, um trabalho publicado pelo governo australiano, mostra a extrema relevância que é dada à acreditação de laboratórios de ensaio e de calibração no País. Neste relatório é evidenciado que alguns departamentos do governo australiano exigem que os ensaios

sejam realizados por laboratórios acreditados, visando garantir a confiabilidade metrológica necessária à comercialização de qualquer produto. Tal fato ocorre com o *Department of Environmental and Heritage*, responsável pela qualidade de todo o combustível comercializado em território australiano (Australian Government, 2006).

Um caso bastante similar ocorre em território brasileiro, através da Resolução SMA publicada em 30 de agosto de 2006 que dispõe sobre os requisitos dos resultados analíticos submetidos aos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais - SEAQUA. O Secretário de Estado do Meio Ambiente, considerando as funções públicas relacionadas ao controle e preservação do meio ambiente, desempenhadas pelos órgãos integrantes do SEAQUA e do compromisso que estes têm em fazê-lo da maneira mais eficiente possível, resolve, através da referida Resolução:

> "- Regulamentar as exigências para os resultados analíticos, objetos de apreciação pelos órgãos integrantes SEAQUA e que subsidiam o exercício de suas atribuições legais do controle, monitoramento e a fiscalização das atividades efetiva ou potencialmente poluidoras ou daquelas que, sob qualquer forma, possam causar degradação ambiental.
>
> - Todos os laudos analíticos submetidos à apreciação dos órgãos integrantes do SEAQUA, seja para o licenciamento ambiental de atividades, em decorrência de processos de imposição de penalidades ou em qualquer outra situação, deverão atender ao seguinte:
> a) resultados de ensaios físicos, químicos orgânicos e inorgânicos, microbiológicos, biológicos e toxicológicos somente serão aceitos quando realizados por laboratórios de ensaio acreditados, nos parâmetros determinados, segundo a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO, ou outro organismo reconhecido por ele, quando houver laboratórios nestas condições no Brasil;

b) quando não houver laboratórios que atendam a alínea "a" do artigo 2º, os ensaios deverão ser realizados por laboratório que possua outros parâmetros acreditados, de acordo com critérios da CETESB e

c) os resultados deverão ser apresentados em um relatório, ou qualquer outro documento análogo, em sua versão original, devidamente aprovados e assinados por profissional habilitado e com o selo da Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio (RBLE) ou outra instituição reconhecida pelo INMETRO" (Brasil, 2006).

Uma outra iniciativa nacional, abordando a matriz água, foi realizada pela Agência Nacional de Águas (ANA). Foi instituído o Programa Nacional de Acreditação de Laboratórios em Análises da Qualidade da Água (PROLAB) com o objetivo da implantação, em parceria com o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO, de uma Rede de Laboratórios Acreditados que dê suporte legal às ações de regulação do uso da água e de monitoramento da qualidade das águas interiores em todo território nacional no âmbito do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH). A ANA possui atribuições como a implantação da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e a coordenação do SINGREH, portanto, cabe à Agência criar ferramentas para viabilizar a gestão sistemática dos recursos hídricos, sem dissociação dos aspectos de quantidade e qualidade, inclusive com competência para disciplinar, em caráter normativo, a implementação, a operacionalização, o controle e a avaliação dos instrumentos da PNRH, dentre os quais se inclui o enquadramento dos corpos d'água. Como os resultados emitidos nos certificados de análises disponibilizados pelos laboratórios poderão, inclusive, subsidiar multas e a decisão sobre pedidos de outorga de lançamento de efluentes, é fundamental e necessário que tais laboratórios tenham sua capacidade técnica comprovada, por meio de acreditação junto ao órgão responsável. Essa acreditação deverá, ainda, orientar os laboratórios que já realizam análises de água para a adoção de sistemas de controle de qualidade analítica e organização laboratorial.

Para a realização do Programa Nacional de Acreditação de Laboratórios em Análises da Qualidade da Água foi realizado, em 2004, um seminário nacional sobre o

tema, com finalidade de informar os laboratórios públicos e privados que executam análises de água, sobre a importância de proceder à sua acreditação, como forma de validar, formalmente, relatórios e resultados das análises de interesse da ANA e dos demais integrantes do SINGREH. Como resultado direto do evento, houve um aumento na procura pelos serviços de acreditação da Cgcre/Inmetro, onde 10 novos laboratórios buscaram a acreditação para o produto água no 2º semestre de 2004.

Em seguida, foi estabelecida a divulgação do PROLAB em todo o País e a realização de seminários regionais para incentivar os laboratórios dessas regiões a integrarem a rede de laboratórios acreditados. Em 2005, com o objetivo de formalizar a parceria entre a ANA e o Inmetro foi firmado um Termo de Cooperação Técnica para implantação do PROLAB (ANA, 2005).

Através de uma pesquisa na base de dados do Inmetro, pode-se avaliar a distribuição dos laboratórios acreditados para análise químicas e biológicas em solução aquosa. O resultado da pesquisa encontra-se na Tabela 4.7. Em 2005, a Agência contava com 20 laboratórios acreditados para a realização de análises de água em todo território nacional. Atualmente, existem 35 laboratórios acreditados pela Cgcre/Inmetro, ou seja, houve um aumento significativo de 75%. Entretanto, pode-se observar que a maioria dos laboratórios (77%) encontra-se na Região Sudeste, cabendo à ANA uma avaliação da disseminação do PROLAB e, talvez, um melhor direcionamento dos investimentos realizados pela Agência no intuito de viabilizar a acreditação de novos laboratórios nas demais regiões do País.

Tabela 4.7. Distribuição dos laboratórios acreditados para análise do produto água.

Laboratório[29]	Localização
CTC- Núcleo de controle da qualidade	RS
SFDK	SP
SABESP - Lab. da Div. De Controle Sanitário	SP
Consórcio de Alumínio do Maranhão	MA
CETREL	BA
SABESP – RGOC	SP
CETESB - Departamento de análises ambientais	SP
CETESB - Unidade II	SP
Senai-CETIND	BA
CETESB- Setor de Laboratório de Ribeirão Preto	SP
SENAI-MQA	SP
SABESP-RAOC	SP
ITEP/LABTOX	PE
CORSAN	RS
TASQA - Unidade I	SP
TASQA - Unidade II	SP
Nova Ambi	SP
ECOLABOR	SP
Companhia de Saneamento de Jundiaí	SP
Analytical Solutions	RJ
INCQS/FIOCRUZ	RJ
Senai/CETAL	MG
CETEC – Laboratório de Água e Efluentes	MG
Senai – Laboratório de Efluentes e Resíduos Industriais	SP
Tecma – Tecnologia em Meio Ambiente Ltda	RJ
Quimiclean Consultoria e Serviços	RJ
Bioagri Laboratórios	SP
Analytical Technology Serviços Analíticos e Ambientais	SP
CORPLAB Brasil	SP
Qualitex Engenharia e Serviços Ltda	AL
LABCRIS Análises, Meio ambiente e Serviços	SP
Bioensaios - Análises e Consultoria ambiental	RS
Inst. Superior de educação Santa Cecília	SP
Analytical Solutions	SP
CEIMIC - Análises ambientais	SP

Fonte: Elaboração própria a partir da base de dados do Inmetro. Acesso em 27 de março de 2007.

[29] Para a elaboração da Tabela 4.7 foram observados os escopos de acreditação de cada laboratório.

4.4. A Questão da Exportação de Álcool Etílico Combustível

A necessidade de se atuar com biocombustíveis visando o menor impacto ao meio ambiente leva a uma ponderação extremamente relevante para um Instituto Nacional de Metrologia. Desta forma, no final de 2006, o Inmetro e o APLA (Arranjo Produtivo Local do Álcool da Região de Piracicaba) assinaram um protocolo de intenções com o objetivo de desenvolver padrões e materiais de referência com rastreabilidade internacional para a produção de álcool etílico combustível no Brasil. Tal documento prevê, sobretudo, o desenvolvimento de padrões capazes de transferir ao álcool etílico produzido no Brasil a condição de *commodity* internacional. Neste contexto, o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), um dos idealizadores do projeto, atuará como órgão consultivo responsável pela realização de estudos e análises técnicas que definirão os padrões de qualidade do combustível brasileiro.

Como conseqüência ao protocolo de intenções, foi firmado um acordo com a APEX (Agência de Promoção de Exportações e Investimentos), visando a promoção internacional de produtos, equipamentos e tecnologias produzidas pelo setor sucroalcooleiro nacional. Já em 09 de março de 2007 foi assinado um memorando de entendimento entre os governos do Brasil e dos EUA com o objetivo de se alinhar e maximizar a cooperação em biocombustíveis. Tal memorando foi estabelecido, pois ambos os países reconhecem os interesses mútuos com relação ao desenvolvimento de recursos energéticos limpos e sustentáveis. Este memorando de entendimento expressou a intenção de cooperação no desenvolvimento e difusão dos biocombustíveis numa estratégia de três níveis, como pode ser visualizado abaixo (MRE, 2007).

> "I. Bilateral: Os Participantes pretendem avançar na pesquisa e desenvolvimento de tecnologia para biocombustíveis de nova geração, potencializando, sempre que possível, o trabalho em andamento no âmbito do Mecanismo de Consultas entre o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio do Brasil e o Departamento de Comércio dos Estados Unidos (Diálogo Comercial Brasil - EUA); do Comitê Consultivo Agrícola (2003); do Mecanismo de Consultas sobre Cooperação na Área de Energia (2003); da Agenda Comum Brasil -

Estados Unidos sobre Meio Ambiente (1995); e da Comissão Mista Brasil - Estados Unidos de Cooperação Científica e Tecnológica (1984, emendada e ampliada pelo Protocolo assinado em 21 de março de 1994).

II. Terceiros Países: Os Participantes tencionam trabalhar conjuntamente para levar os benefícios dos biocombustíveis a terceiros países selecionados por meio de estudos de viabilidade e assistência técnica que visem a estimular o setor privado a investir em biocombustíveis. Os países tencionam começar a trabalhar na América Central e no Caribe encorajando a produção local e o consumo de biocombustíveis, com vistas a trabalhar conjuntamente em regiões-chave do globo.

III. Global: Os Participantes desejam expandir o mercado de biocombustíveis por meio da cooperação para o estabelecimento de padrões uniformes e normas. Para atingir esse objetivo, os Participantes tencionam cooperar no âmbito do Fórum Internacional de Biocombustíveis (FIB), levando em conta o trabalho realizado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade do Brasil (INMETRO) e o Instituto Norte-Americano de Padrões e Tecnologia (NIST), bem como coordenando posições em fóruns internacionais complementares."

Conforme exposto na segunda parte deste Capítulo, o país deverá ofertar 30,5 milhões de toneladas de açúcar e 17,5 milhões de metros cúbicos de álcool, obtidos pela moagem de cerca de 425 milhões de toneladas de cana. As exportações potenciais estão estimadas em 19,6 milhões de toneladas e em pouco mais de 3 milhões de metros cúbicos, de açúcar e de álcool, respectivamente (Unica, 2007). A Tabela 4.8 apresenta os países para os quais o Brasil exportou álcool etílico em 2006, onde os EUA representaram mais de 50% do total de álcool exportado.

Tabela 4.8. Países para os quais o Brasil exportou álcool etílico em 2006.

Países	Volume de álcool (m^3)	Participação em relação ao total de álcool exportado
África do Sul	2.006	0,06%
Alemanha	1	0,00%
Angola	3.178	0,09%
Argentina	180	0,01%
Bolívia	1	0,00%
Canadá	18.855	0,55%
Chile	1.324	0,04%
Colômbia	10.320	0,30%
Congo	400	0,01%
Coréia, Rep. Sul	92.273	2,69%
Costa do Marfim	127	0,00%
Costa Rica	91.265	2,66%
El Salvador	181.143	5,28%
Equador	1.646	0,05%
Espanha	173	0,01%
EUA	1.767.060	51,53%
França	8.900	0,26%
Gana	6.075	0,18%
Índia	10.074	0,29%
Jamaica	131.543	3,84%
Japão	225.403	6,57%
México	50.241	1,47%
Nicarágua	2.785	0,08%
Nigéria	42.680	1,24%
Holanda	346.615	10,11%
Paraguai	12	0,00%
Porto Rico	10.371	0,30%
Inglaterra	29.005	0,85%
Senegal	417	0,01%
Serra Leoa	648	0,02%
Síria	48	0,00%
Suécia	204.614	5,97%
Trinidad e Tobago	71.579	2,09%
Turquia	12.856	0,37%
Uruguai	440	0,01%
Venezuela	104.605	3,05%

Fonte: MAPA, 2007.

Iniciativas externas de produção e uso de etanol como substituto do combustível fóssil tem sido crescentes, abrindo-se perspectivas de interesse também para os nossos produtores, os mais competitivos em termos de custos de produção em escala. A Tabela

4.9 apresenta um resumo do estudo realizado pelo Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético da Universidade Estadual de Campinas, onde são levantadas as principais políticas de apoio ao uso do álcool etílico como biocombustível.

Tabela 4.9. Políticas de apoio ao uso álcool etílico como biocombustível.

País	Principais características apontadas
Austrália	- lei permitindo o uso de etanol misturado à gasolina em até 10% (E10), - isenção de impostos sobre bio-energéticos até 2011, - obrigação das companhias de energia em produzir 10% do valor energético dos seus produtos com recursos renováveis.
China	- em algumas províncias é obrigatória a mistura de 10% de etanol à gasolina.
Colômbia	- para cidades com mais de 500 mil habitantes, existe uma lei que permite a adição de 10% de etanol à gasolina, - isenção de impostos no etanol dos combustíveis oxigenados e na importação de máquinas necessárias para a montagem de destilarias, - estrutura de preços para a gasolina oxigenada que assegura estabilidade para os produtores de etanol.
EUA	- isenção percentual de imposto federal para combustíveis com 10% e com 85% de etanol, - proibição do uso de MTBE na Califórnia desde 2004, - através do *Renewable fuels standards* do *Energy Policy Act of 2005*, condições são impostas para que o uso do etanol combustível chegue a 28,35 bilhões de litros em 2012.
Índia	- legislação federal tornando obrigatória a adição de 5% de etanol à gasolina.
Japão	- permitida a adição de 3% de etanol à gasolina a partir de 2005.

Continuação da Tabela 4.9.

Peru	- lei que promove o mercado de biocombustíveis autorizou a adição de 7,80% de etanol à gasolina. Tal adição se iniciou em 2006 em algumas regiões e deverá se estender a todo o País até 2010.
Tailândia	- desde 2002 o etanol puro ou misturado à gasolina possui isenção de impostos.
União Européia	- foi estabelecido que 5,75% do consumo de combustíveis será representado por biocombustíveis até 2010.

Fonte Elaboração própria a partir do Relatório Final da Unicamp (2005).

4.5. A Questão Ambiental e a Direta Relação com os Investimentos para a Qualidade dos Combustíveis Automotivos

Durante as últimas três décadas têm aumentado o interesse da comunidade científica e das agências reguladoras em relação à detecção, conhecimento e controle sobre os agentes ambientais responsáveis por danos à saúde humana e à manutenção dos ecossistemas. O crescimento da população humana e de suas atividades associadas com a agricultura, com a produção industrial e com as relações comerciais contribui para a alteração da biodiversidade e variabilidade genética, tendo como conseqüência extrema a extinção de muitas espécies (Willians, 2004).

Segundo Bailey e Solomon (2004), a exposição às emissões provenientes dos motores dos veículos tem sido considerada preocupante pelos seus efeitos à saúde humana. Os autores indicam que nos grandes centros urbanos, os automóveis são responsáveis por mais da metade da poluição do ar, já que os gases produzidos pelos motores, através da combustão, contém poluentes como óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO_x), hidrocarbonetos (HC) e seus derivados, bem como materiais particulados. A presença de metais como cádmio, cromo, cobre, níquel, vanádio, zinco e chumbo na composição dos diferentes combustíveis automotivos também contribuem para os efeitos tóxicos à saúde humana.

A Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos EUA (*Environmental Protection Agency* – EPA, 1994) atribui às substâncias tóxicas emitidas pelos automóveis metade dos casos de câncer causados por substâncias presentes no ar. A característica dos gases e materiais particulados emitidos pelos automóveis depende da eficiência do motor na queima do combustível e da qualidade dos combustíveis automotivos. Segundo Kalligeros (2005), programas para controle da qualidade do ar devem estar diretamente ligados às modificações da qualidade dos combustíveis e em novas tecnologias na engenharia dos veículos.

No Brasil, em 1986, foi institucionalizado o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) através da Resolução CONAMA nº 18, onde foram estabelecidos os limites para as emissões de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), hidrocarbonetos totais (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), aldeídos totais e emissões evaporativas. Foram instituídas diferentes fases do programa, nas quais eram estabelecidos limites cada vez mais rígidos de emissão de gases da queima dos combustíveis automotivos. Como o órgão técnico conveniado pelo IBAMA para assuntos de homologação de veículos em âmbito nacional, a CETESB tem a responsabilidade pela implantação e operacionalização do PROCONVE. Assim, todos os novos modelos de veículos e motores nacionais e importados devem ser submetidos obrigatoriamente à homologação quanto à emissão de poluentes. Para tal, são analisados os parâmetros de engenharia do motor e do veículo relevantes à emissão de poluentes, sendo também submetidos a rígidos ensaios de laboratório, onde as emissões de escapamento são quantificadas e comparadas aos limites máximos em vigor. Segundo dados emitidos pela própria CETESB (Cetesb, 2006), desde que foi implantado, em 1986, o Programa reduziu a emissão de poluentes de veículos novos em aproximadamente 97%, por meio da limitação progressiva da emissão de poluentes, através da introdução de tecnologias como catalisador, injeção eletrônica de combustível e melhorias nos combustíveis automotivos.

O PROCONVE considera a qualidade do combustível e a concepção tecnológica do motor como os principais fatores da emissão dos poluentes. Para obter a menor emissão possível, é necessário dispor de tecnologias avançadas de combustão e de

dispositivos de controle de emissão, bem como de combustíveis com baixo potencial poluidor. Com isso, o fato de ter adicionado álcool etílico à gasolina, garantiu ao Brasil um patamar favorável no que tange a questão ambiental.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME, 2006), a previsão para o total de emissões de CO_2 chega a 46,7 bilhões de toneladas em 2030, com crescimento anual médio de 2,3% no período de 2003 a 2030. O relatório final do Balanço Energético Nacional indica que o Brasil apresentará uma taxa de crescimento projetada igual à mundial, sendo o valor previsto para 2030, igual a 610 milhões de toneladas de CO_2, valor significativamente inferior ao projetado para o restante do mundo, com 1,41 toneladas de CO_2 por toneladas equivalentes de petróleo (tep), enquanto que a média mundial seria de 2,40 toneladas de CO_2/tep. Desta forma, o Brasil chegaria em 2030 consumindo 2,4% da energia mundial, mas com apenas 1,4% das emissões totais de CO_2. Pode-se afirmar que tal situação decorre, principalmente, da manutenção da participação das energias renováveis na matriz energética brasileira. Tal fato é de extrema relevância para o governo brasileiro, podendo o mesmo ampliar esforços no sentido de maximizar a produção brasileira de biocombustíveis, colocando o país em uma posição bastante satisfatória no que diz respeito à emissão de CO_2.

O setor sucroalcooleiro do Brasil tem um diferencial ambiental positivo, representado pela produção do álcool etílico, combustível limpo e renovável, oriundo da cana-de açúcar. A utilização extensiva do álcool etílico como combustível automotivo no Brasil, seja em mistura de 25% com a gasolina, como combustível dos veículos equipados com motor a álcool ou, ainda, nos recentemente lançados veículos com tecnologia *flex fuel* que operam com gasolina, álcool ou qualquer mistura desses combustíveis, confere ao País liderança no cenário internacional quanto ao seqüestro de carbono e à mitigação do efeito estufa (Macedo *et al.*, 2004).

Ainda com relação a este tema, Carvalho (2007) afirma que o uso do álcool etílico combustível reduziu as emissões de gases poluentes, preservou as reservas brasileiras de petróleo e economizou divisas pela redução das importações. O autor enfatiza que com o uso do etanol nos veículos brasileiros, seja pela adição na gasolina

ou pelo uso direto, o Brasil conseguiu economizar em 20 anos, cerca de US$ 185,96 bilhões, levando-se em conta os juros da dívida interna evitados, deixando de importar petróleo. Além disso, para cada 100 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, podem-se evitar as emissões de 12,6 milhões de toneladas de CO_2, equacionando a produção de etanol bagaço e geração de energia elétrica excedente.

Cabe salientar que os novos limites de emissão estabelecidos na Resolução CONAMA 315, publicada em 2002, a serem cumpridos pelas montadoras e importadoras exigem adequação dos combustíveis automotivos. Nesse contexto, houve uma ação altamente positiva da Petrobrás, como introduzir o óleo diesel S500 (com 500 $mg.kg^{-1}$ de enxofre - Resolução ANP 12/2005) nas principais regiões metropolitanas do país, substituindo o diesel metropolitano com 2000 $mg.kg^{-1}$ de enxofre, reduzindo, portanto, 75% do teor de enxofre contido no óleo diesel e propiciando um efeito de redução de emissão de fumaça preta em toda a frota de veículos à diesel. O processo de modernização e otimização das refinarias da Petrobrás, custou US$ 750 milhões em investimentos realizados pela empresa (Petrobrás, 2006).

De acordo com o último relatório anual publicado pela empresa (Petrobrás, 2006), foi dado seguimento à implantação de unidades de hidrotratamento (HDTs) em nove refinarias, como parte da estratégia de melhoria da qualidade dos combustíveis. O tratamento com hidrogênio, que reduz o teor de enxofre dos derivados, atende às especificações ambientais mais rigorosas vigentes a partir de 2009 e, ao mesmo tempo, amplia os mercados de exportação, fazendo com que possa exportar para os EUA e países da União Européia. O ano de 2006 também foi marcado pelo lançamento do diesel podium e o desenvolvimento do H-Bio[30], marcos de qualidade e proteção

[30] O H-Bio, processo pioneiro da Petrobras, associa óleo vegetal às frações do petróleo para a fabricação de diesel. O CENPES, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras, tem a missão de prover e antecipar soluções tecnológicas que suportem o sistema Petrobras e a tecnologia H-Bio é um processo inovador que foi desenvolvido como um dos projetos da carteira do PROTER, o Programa de Tecnologias Estratégicas de Refino. Até o 2° semestre de 2007, a Petrobras considera a possibilidade de implantar a tecnologia H-Bio em três refinarias, alcançando um consumo de óleo vegetal da ordem de 256.000 m^3 por ano, o que equivale à cerca de 10% do óleo vegetal exportado pelo Brasil em 2005. Para 2008 está prevista a implantação do processo H-Bio em mais duas refinarias, o que deverá elevar o

ambiental, oferecendo melhor desempenho, menos desgaste do motor e menor teor de enxofre. A Companhia também ampliou a oferta do diesel S500 a oito regiões metropolitanas – Curitiba, Salvador, Recife, Fortaleza, Belém, Vitória, Aracaju e Porto Alegre.

Segundo o Plano Estratégico 2015 elaborado pela Petrobrás (Azevedo, 2004), a empresa possui como missão "atuar de forma segura e rentável, com responsabilidade social e ambiental, nas atividades da indústria de óleo, gás e energia, nos mercados nacional e internacional, fornecendo produtos e serviços adequados às necessidades dos seus clientes e contribuindo para o desenvolvimento do Brasil e dos países onde atua". Como visão para 2015, a empresa pretende ter forte presença internacional e ser líder na América Latina, atuando com foco na rentabilidade e na responsabilidade social e ambiental. Tal planejamento foi realizado em 2004, porém em 2006 um novo plano estratégico foi estabelecido pela empresa, redimensionando o plano de investimento e ajustando a estratégia corporativa. Cabe salientar que a empresa fez uma nova reavaliação, onde o seu posicionamento estratégico no que se refere à sua missão não foi alterado, porém a estratégia corporativa passou a dar maior visibilidade e foco no posicionamento em energias renováveis, expandindo a participação no mercado de biocombustíveis, liderando a produção nacional de biodiesel e ampliando a participação no negócio de álcool etílico.

De acordo com o Plano estratégico 2007 – 2011 (Azevedo, 2006), a empresa projeta um aumento do mercado de derivados de petróleo no Brasil de 3,1% ao ano até 2011, conforme apresentado na Tabela 4.10.

---

processamento de óleo vegetal para cerca de 425.000 m^3 por ano. A tecnologia H-Bio da Petrobras introduz uma nova rota para a produção de biocombustíveis complementar ao Programa Brasileiro de Biodiesel, em pleno desenvolvimento. (Petrobrás, 2006).

Tabela 4.10. Mercado de derivados de petróleo no Brasil.

Derivados de petróleo	mil barris por dia	
	2005	2011
GLP	201	224
Gasolina	315	368
Nafta	237	282
Diesel + Querosene de Aviação + Biodiesel	777	935
Óleo Combustível	108	97
Coque e outros	128	211

Fonte Plano de Negócios 2007 – 2011 (Azevedo, 2006).

A empresa pretendia investir US$ 53,6 bilhões até 2010, representando um investimento médio anual de US$ 6,6 bilhões no mercado interno e US$ 1,1 bilhão no externo. Com a reestruturação do seu plano de investimentos, a empresa visa investir no período entre 2007 a 2011, US$ 87,1 bilhões.

Como empresa de energia, a Petrobras atua em várias áreas desse setor, desde a exploração de gás e petróleo, refino, abastecimento até a distribuição. De acordo com as estratégias de negócios de abastecimento, incluindo a distribuição de combustíveis automotivos, a empresa visa expandir as atividades de refino e comercialização, no país e no exterior, em sintonia com o crescimento dos mercados, além de ganhar eficiência em toda cadeia logística até o cliente final, enfatizando custo competitivo, qualidade do produto e confiabilidade na entrega do mesmo. A Figura 4.11 apresenta a distribuição dos investimentos da empresa, projetados para 2015, nos diferentes negócios em que atua.

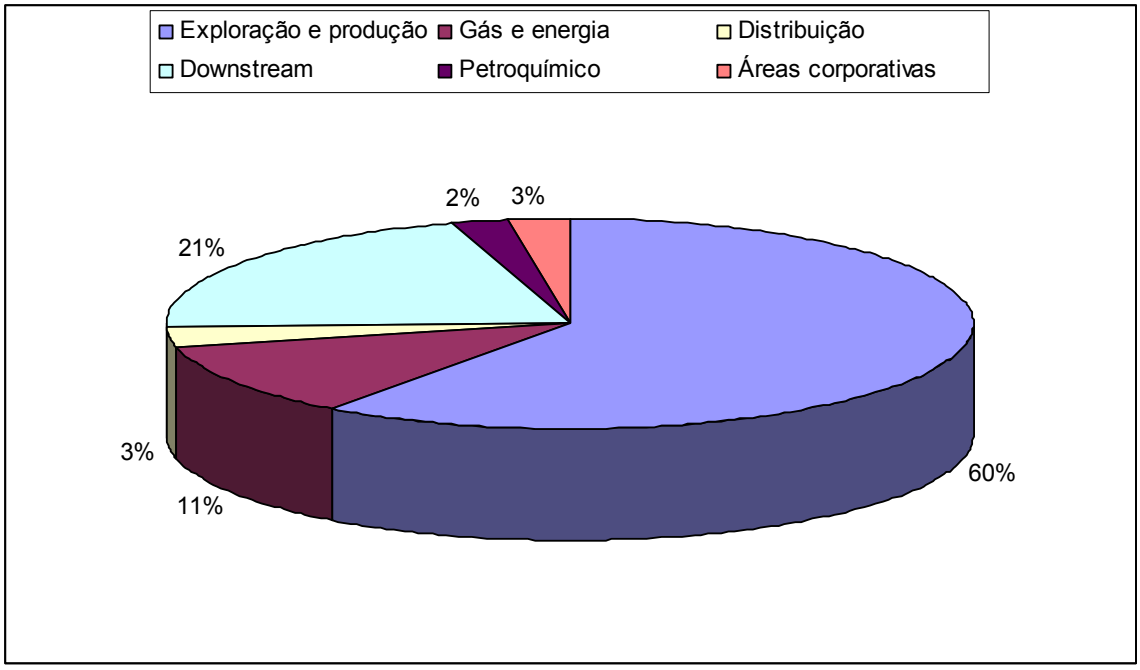


Figura 4.11. Distribuição dos investimentos até 2015 em diferentes negócios da Petrobrás.

Fonte Plano Estratégico 2015, acesso em 30 de março de 2007 (www.petrobras.com.br). Azevedo (2004).

A projeção para 2010 no custo de refino é de US$ 1,58 por barril de petróleo, um aumento de 14,5 % em relação ao ano de 2004 cujo valor era de US$ 1,38 por barril de petróleo. O aumento do custo de refino reflete maiores custos de operação de unidades mais complexas e sofisticação na qualidade dos produtos. Este último tópico poderia, certamente, ser observado não só como sofisticação, mas sim como a adequação da empresa aos produtos que vêm sendo comercializados internacionalmente, inclusive com relação às especificações necessárias às reduções de emissões de CO_2, CO, NO_x, hidrocarbonetos totais, materiais particulados, dentre outros. Os investimentos da empresa, projetados até 2011, na área de abastecimento, são de US$ 23,1 bilhões, sendo US$ 14,2 bilhões de investimento em refino, ou seja, 61% de todo o investimento destinado a uma das áreas mais importantes da empresa, impactando na qualidade de diferentes produtos e melhora de alguns setores da empresa, incluindo saúde, meio ambiente e segurança.

Em seu Planejamento Estratégico 2004-2015, ficou estabelecido que a Companhia deverá atuar seletivamente no mercado de renováveis, aplicando até 0,5%

dos investimentos totais em fontes renováveis de energia. Segundo dados do plano de negócios 2007 – 2011, a Petrobrás visa exportar, até o fim de 2007, cerca de 850 milhões de litros de álcool etílico e 3,5 bilhões de litros até 2011.

Com base no exposto é de extrema relevância um trabalho bem estruturado focando a garantia da confiabilidade metrológica das medições dos laboratórios nacionais no que diz respeito às análises de combustíveis automotivos. Pôde-se notar que o mercado de combustíveis está cada vez mais exigente, havendo a necessidade das grandes empresas e inúmeros laboratórios localizados em território nacional atuarem de forma sistemática visando a confiabilidade e a rastreabilidade das medições, evitando possíveis barreiras não-tarifárias impostas aos produtos nacionais.

Segundo Couto (2006), o resultado de medição consiste em um parâmetro do processo de transferência de custódia ou comercialização do produto. O autor ainda enfatiza que o resultado de uma medição pode ser aplicado à inspeção de produtos em relação às suas especificações ou limites determinados por uma norma específica, objetivando um padrão de qualidade na área de comércio; ao apoio a muitas decisões nas mais diferentes áreas da economia, incluindo decisões judiciais; ao auxílio na especificação dos parâmetros que definem um determinado produto, subsidiando a elaboração de pesquisas científicas e tecnológicas; à garantia da continuidade das atividades de reconhecimento mútuo entre sistemas metrológicos; além de ser aplicado ao controle da qualidade de um produto.

Com isso, nos dois Capítulos subseqüentes serão apresentadas duas ferramentas computacionais que visam facilitar o controle metrológico necessário aos laboratórios envolvidos com as análises dos combustíveis automotivos comercializados no Brasil.

CAPÍTULO 5

5. A Estimativa da Incerteza de Medição como um Instrumento de Confiabilidade aos Laboratórios Nacionais

Como mencionado nos capítulos anteriores, a globalização como um conceito de integração entre diferentes economias, traz o aumento da concorrência, havendo a necessidade de empresas se engajarem no fornecimento de produtos com um nível de qualidade capaz de atingir mercados cada vez mais exigentes. Com isso, a **qualidade**[31] se torna cada vez mais um fator de competitividade.

Como discutido no Capítulo 3, pesquisas realizadas em âmbito internacional enfatizam que países desenvolvidos que possuem laboratórios com seu campo de atividade bem estabelecido e pessoal qualificado para a realização dos procedimentos analíticos, inclusive com competência técnica reconhecida através da acreditação segundo os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, ainda assim apresentam dúvidas e questionamentos quanto à validação de métodos e à estimativa de incerteza de medição.

Ao se abordar a questão do cálculo da incerteza de medição, cabe uma breve explanação sobre o assunto, visando identificar os principais documentos que norteiam o assunto e, em seguida, apresentar uma proposta que se torne uma ferramenta aos laboratórios responsáveis pelas análises de combustíveis automotivos no Brasil.

O Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM) através de uma solicitação do Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM), iniciou em 1977 uma pesquisa

[31] A qualidade é hoje uma das principais estratégias competitivas nas diversas empresas e nos diversos setores. A qualidade está intimamente ligada à produtividade, a melhoria de resultados e aumento de lucros, através de redução de perdas e do desperdício, do envolvimento de todos na empresa e conseqüente motivação. Segundo Montgomery (2004) existem várias maneiras de se definir qualidade, porém a definição tradicional seria a de que qualidade significa adequação para uso, sendo inversamente proporcional à variabilidade. Desta forma, segundo o autor, a melhoria da qualidade é a redução da variabilidade nos processos e produtos.

com 32 Institutos Nacionais de Metrologia (INM) visando identificar se havia ou não a necessidade de elaboração de um documento de abrangência internacional que disponibilizasse uma metodologia para a estimativa da incerteza de medição. Tal pesquisa durou dois anos e contou com a resposta de 21 INM, porém apesar de haver um consenso sobre a necessidade de elaboração de tal documento, não houve uma harmonização de como tal estimativa deveria ser realizada. Desta forma, foi instituído um Grupo de Trabalho sobre a Declaração de Incerteza no âmbito do BIPM e, como conseqüência, em 1980, foi estabelecida a recomendação INC-1 (CIPM, 1980) que trata sobre a expressão de incertezas experimentais. O CIPM aprovou a recomendação em 1981 e a ratificou em 1986, caracterizando-a como a única concernente à expressão de incerteza em medição adotada por uma organização intergovernamental.

Entretanto, a referida Recomendação não se tratava de um procedimento detalhado, apenas uma breve descrição sobre o assunto. Com isso, o CIPM transferiu a responsabilidade em desenvolver um guia detalhado sobre a estimativa de incerteza de medição à ISO (*International Organization for Standardization*), visto que tal organização poderia refletir melhor as necessidades da indústria e do comércio. Tal responsabilidade ficou sob a gerência do *ISO Techinical Advisory Group on Metrology* (TAG 4), já que o mesmo possui como umas das atribuições a coordenação do desenvolvimento de diretrizes nos tópicos de medição de interesse da ISO e das demais organizações que participam do TAG 4: a *International Electrotechnical Commission* (IEC), o CIPM, a Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML), a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a *International Union of Pure and Applied Physics* (IUPAP) e a I*nternational Federation of Clinical Chemistry* (IFCC) (ABNT, 2003).

Como conseqüência, no âmbito do TAG 4 foi estabelecido um grupo de trabalho (ISO / TAG 4 / WG 3), composto por especialistas designados pela ISO, pelo BIPM, pela IEC e pela OIML e, com o propósito de se promover uma informação integral sobre a maneira pela qual a declaração da incerteza foi alcançada, fornecendo uma base para a comparação internacional de resultados de medição, foi estabelecido o seguinte termo de referência:

> "Desenvolver um documento-guia baseado na recomendação do Grupo de Trabalho do BIPM sobre a declaração de Incertezas que forneça regras sobre a expressão da incerteza de medição para utilização em normalização, credenciamento de laboratórios e serviços de metrologia."(ABNT, 2003).

Desta forma, em 1995, foi estabelecido o Guia para a expressão da incerteza de medição (ISO / GUM, ***G****uide to the expression of* ***U****ncertainty in* ***M****easurement*) que disponibiliza as regras gerais para avaliar e expressar a incerteza de medição, podendo ser aplicáveis a um amplo espectro de medições, incluindo aquelas necessárias para:

> "- manter o controle da qualidade e a garantia da qualidade na produção,
> - respeitar e fazer cumprir leis e regulamentos,
> - conduzir pesquisa básica, pesquisa aplicada e desenvolvimento na ciência e na engenharia,
> - calibrar padrões e instrumentos e executar ensaios, através de um sistema nacional de medição, de forma a obter a rastreabilidade até os padrões nacionais,
> - desenvolver, manter e comparar padrões físicos de referência nacional e internacional, incluindo materiais de referência" (ABNT, 2003).

Com a importância da estimativa da incerteza de medição destacada, cabe iniciar as discussões que levaram à elaboração da primeira ferramenta computacional desenvolvida para esta tese.

De acordo com as Diretrizes Estratégicas para a Metrologia Brasileira 2003-2007 (CBM, 2003), os principais objetivos levantados são:

a) organizar e harmonizar a visão e os conceitos sobre a metrologia e seu papel no Brasil;
b) identificar necessidades e problemas dos diversos "atores" responsáveis direta ou indiretamente pelas atividades metrológicas no País;

c) estabelecer diretrizes estratégicas para as ações dos principais "atores" envolvidos com a metrologia no Brasil, para o período de 2003 a 2007, e servir de base para a formulação de seus planos, nos diferentes níveis e áreas da metrologia;

d) harmonizar posteriormente os referidos planos, à luz das diretrizes estratégicas resultantes da discussão deste documento, visando promover sua consolidação no novo Plano Nacional de Metrologia, com vigência de 2003 a 2007.

Desta forma, o Inmetro, visando identificar as necessidades de alguns setores da economia brasileira, vem promovendo encontros denominados Painéis Setoriais, envolvendo os setores públicos, acadêmicos e privados. O objetivo é identificar as necessidades e as prioridades para as suas atividades no campo de metrologia científica e industrial, dentro das Diretrizes Estratégicas para a Metrologia Brasileira 2003-2007. Com o lançamento da Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior do Governo Federal[32] (CBM, 2003), pode-se observar que o Inmetro desempenha um papel importante, tornando a realização dos painéis setoriais uma atividade estratégica, viabilizando ao Inmetro uma atuação similar aos seus congêneres internacionais, constituindo-se num lócus de conhecimento avançado e instituição base para o desenvolvimento industrial do País.

Em 2003, no início desta tese, foram realizados três Painéis Setoriais[33], sendo um deles voltado ao setor sucroalcooleiro. Na ocasião foram discutidos os principais pontos que poderiam ser melhorados com a atuação do Inmetro, incluindo a melhoria da

[32] A Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior consiste em um plano de ação do Governo Federal que tem como objetivo o aumento da eficiência da estrutura produtiva, aumento da capacidade de inovação das empresas brasileiras e expansão das exportações. Esta é a base para uma maior inserção do país no comércio internacional, estimulando os setores onde o Brasil tem maior capacidade ou necessidade de desenvolver vantagens competitivas, abrindo caminhos para inserção nos setores mais dinâmicos dos fluxos de troca internacionais (Brasil, 2003).

[33] Foram realizados três painéis setoriais em 2003, tendo por objetivo discutir com diferentes setores da sociedade, os gargalos que poderiam ser superados com melhor tratamento da metrologia: a) painel voltado para o campo das tintas industriais; b) painel voltado para o setor sucro-alcooleiro; c) painel sobre o problema da poluição sonora em áreas habitadas nas grandes cidades.

confiabilidade e da rastreabilidade metrológica das medições de álcool combustível realizadas nos laboratórios nacionais (Inmetro, 2003a).

Com isso, a autora desta tese iniciou o trabalho de desenvolvimento de uma ferramenta computacional que viabilizasse o cálculo da incerteza de medição de diferentes parâmetros físico-químicos em combustíveis automotivos.

Para a elaboração de tal programa foram realizadas pesquisas em diferentes bases de dados com o objetivo de identificar se havia disponível tal ferramenta. Inicialmente, foi realizado um levantamento dos registros de programas na base denominada *Software Patent Institute Database of Software Technologies*, através do endereço eletrônico http://www.spi.org/. Em seguida, foi realizado um levantamento de possíveis programas desenvolvidos nesta área de interesse na *US Patent Collection*, através do endereço eletrônico http://patft.uspto.gov/. Foram utilizadas diferentes palavras-chave, assim como as combinações possíveis, como *measurement*, *uncertainty*, *measurement uncertainty* e *chemical analysis*.

Como resultado deste levantamento, pôde-se constatar que existem poucos programas disponíveis relacionados ao cálculo de incerteza de medição para a área química. Aliado a isso, tais registros de programas focam as análises estatísticas necessárias ao cálculo da incerteza de medição, partindo-se do princípio que o usuário do programa tem total conhecimento da distribuição estatística em que se encontram seus resultados analíticos, assim como quais fatores são preponderantes à obtenção de um resultado final de medição com confiabilidade metrológica.

Em 2006, foi patenteado um programa na *US Patent Collection* intitulado "Method for estimating and reducing uncertainties in process measurements". Tal programa foi desenvolvido pela empresa *Triant Technologies Inc* e viabiliza o cálculo da incerteza de medição através da inserção de um modelo matemático e dos resultados analíticos obtidos em um laboratório. Para a execução de tal programa há a necessidade de se conhecer o modelo a ser aplicado e a distribuição estatística em que se encontram os resultados de medição (Mott, 2006). Neste mesmo ano também consta um registro de

um programa desenvolvido pela *Industrial Research Limited* sob o título "Uncertainty propagation system and method". O programa desenvolvido permite a inserção de dados sobre as diferentes incertezas de medição que podem contribuir ao cálculo da incerteza de medição final e, em seguida, um novo módulo é automaticamente disponibilizado ao usuário de forma que o cálculo da incerteza de medição seja visualizado (Hall e Willink, 2006).

Já em 2007, a *Agilent Technologies Inc*. foi a responsável pela patente United States Patent 7248973 de um programa intitulado "Metrics for characterizing chemical arrays based on analysis of variance (ANOVA) factors", onde os efeitos das contribuições mais relevantes ao resultado final de medição são inseridos no programa e, através dos dados inseridos, uma análise de variância é realizada com o objetivo de se avaliar o efeito destes fatores no resultado final de medição. Cabe salientar que o referido programa disponibiliza a análise de apenas um fator que impacte o resultado final de medição. Caso o usuário queira analisar o efeito de diferentes fatores, tal análise deverá ser realizada de forma independente. (Agilent Technologies, 2007)

No que diz respeito aos programas desenvolvidos pela comunidade metrológica internacional, a Tabela 5.1 apresenta 10 diferentes programas desenvolvidos e disponibilizados nos diferentes endereços eletrônicos apresentados. A lista não pretende ser exaustiva, pois várias instituições podem desenvolver seus próprios programas com o objetivo de minimizar o tempo dedicado ao cálculo da incerteza de medição e harmonizar a metodologia de cálculo visando emitir resultados compatíveis com os obtidos internacionalmente, porém não disponibilizá-los em nenhuma base de consulta. Ao avaliar cada um dos endereços eletrônicos, pôde-se constatar que inúmeras modificações foram realizadas nos diferentes programas desenvolvidos e, muitos dos programas foram frutos de diferentes projetos de desenvolvimento científico e tecnológico, fato que pode ser uma justificativa para que muitos tenham sido descontinuados e não aplicados aos diferentes laboratórios (Rasmussen, 2003).

Tabela 5.1. Principais programas desenvolvidos no campo da estimativa da incerteza de medição.

Programas desenvolvidos	País	Endereço eletrônico
Uncertainty Analyzer	EUA	http://www.isgmax.com/unc_broc.htm
Evaluator	EUA	http://metrologyforum.tm.agilent.com/download3.shtml
GUM Workbench	Alemanha	http://www.gum.dk http://www.metrodata.de
DFM-GUM	Dinamarca	http://www.dfm.dtu.dk/en/dfm-gum.html
WINCERT	França	http://www.implex.fr/wincert.htm
Assistant Poland	Polônia	http://www.inframet.pl/uncertainty_calculators.htm
Uncertainty Pro	Coréia	http://www.chemsw.co.kr/quality/16032.htm
Timeko Uncertainty	Inglaterra	http://www.timeko.com
Uncertainty Manager Switzerland EMPA	Suíça	http://www.uncertaintymanager.com http://www.empa.ch/plugin/template/empa/
Evaluator Israel	Israel	http://personal.zahav.net.il/PersonalSite/nm/nmetro/evaluator.htm http://metrologyforum.tm.agilent.com/download8.shtml

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados levantados nos endereços eletrônicos apresentados acima e na publicação realizada por Rasmussen, 2003.

Segundo Rasmussen (2003), dois dos programas listados, *DFM-GUM* e *Timeko Uncertainty*, são elaborados através de planilhas em *Excel*, havendo a possibilidade de exportar tais planilhas para o ambiente W*ord* de forma a se elaborar um relatório final.

Ainda segundo o autor, os programas *Uncertainty Manager*, *WINCERT* e *Evaluator* possuem um módulo para a estimativa de incerteza de medição através da simulação numérica Monte Carlo. Herrador e González (2004) publicaram um trabalho utilizando a simulação numérica para a estimativa da incerteza de medição de cádmio em solução aquosa e compararam o resultado com o obtido seguindo a metodologia no Eurachem / CITAC Guide. Os autores enfatizam que o ISO / GUM apresenta algumas limitações como a linearização do modelo, a suposição da distribuição normal dos resultados de medição do mensurando e da necessidade em se calcular o número de

graus de liberdade efetivo. Os autores seguiram uma metodologia similar à estabelecida por Lepek (2003), onde uma planilha foi desenvolvida em ambiente Excel para se comparar os resultados obtidos seguindo o ISO / GUM e a simulação Monte Carlo. O autor afirma que diferenças significativas na estimativa da incerteza de medição podem ser observadas quando se trata de casos não-lineares ou quando se trata de comparações interlaboratoriais com vários laboratórios podendo apresentar valores discrepantes dos demais. Esta planilha elaborada em ambiente Excel consiste no programa *Evaluator*, desenvolvido e disponibilizado no endereço eletrônico *http://metrologyforum.tm.agilent.com/download3.shtml.* Recentemente, Couto (2006) fez uma comparação e uma avaliação dos valores das estimativas de incerteza do resultado de medição da massa específica de gasolina, obtidos pelas metodologias propostas no ISO / GUM, no Eurachem / CITAC Guide e também pelo método de Monte Carlo. Segundo o autor, a diferença entre os valores obtidos pelas metodologias estudadas não foi significativa em comparação aos limites de tolerância da norma técnica ASTM D 1298-05. Embora tal comparação não tenha sido fruto da elaboração de uma ferramenta computacional, foi relevante para demonstrar que estudos ainda vêm sendo realizados para aperfeiçoar a estimativa de incerteza de medição de forma que diferentes laboratórios possam utilizá-la, minimizando tempo e harmonizando as metodologias.

Com relação às metodologias descritas no "The Eurachem/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Chemistry" (Eurachem, 2000), apenas dois programas, *Uncertainty Manager* e *Uncertainty Pro*, apresentam a avaliação da incerteza de medição seguindo tais metodologias, implicando na disponibilização de diagramas de causa e efeito e gráficos com as contribuições das principais fontes que mais têm efeito no resultado final de medição.

Analisando-se o endereço eletrônico do *Danish Technological Institute* (http://www.danishtechnology.dk/calibration/10054), pôde-se constatar que o programa desenvolvido pelo Instituto, *GUM Workbench*, foi desenvolvido de acordo com o ISO / GUM, utilizando-se também como documento de referência o EA-4/02, publicado em 1999 pela *European co-operation for Accreditation*. Tal programa foi desenvolvido

para aplicação em laboratórios de calibração e, assim como os demais programas apresentados na Tabela 5.1, sua concepção partiu do princípio do conhecimento das técnicas estatísticas por parte do usuário do programa, incluindo a definição das principais variáveis que maior tem efeito no resultado final de medição, a definição da distribuição estatística dos resultados de medição obtidos pelo laboratório, assim como a definição do modelo matemático a ser utilizado para a estimativa da incerteza de medição. Tal programa vem sendo comercializado internacionalmente, apresentando um custo de 2.320,00 Euros para um simples usuário, fator que pode dificultar a sua utilização por laboratórios brasileiros.

Outros levantamentos foram feitos, em diferentes referências bibliográficas, incluindo as revistas indexadas de maior circulação internacional. Leito e Leito (2004) publicaram um trabalho onde são citados os programas já desenvolvidos, *GUM Workbench* e *Uncertainty Manager*. Nesta publicação é apresentada a possibilidade de implantação do cálculo da incerteza de medição em programas já disponíveis nos instrumentos de medição. A abordagem feita pelos autores visa utilizar um programa já estabelecido para a análise de um determinado composto por cromatografia líquida de alta resolução e adicionar ao programa as contribuições externas ao instrumento para a estimativa da incerteza de medição. O modelo matemático proposto pelos autores inclui parâmetros como a repetitividade obtida na determinação do analito escolhido, a repetitividade obtida no processo de extração, incluindo os efeitos da matriz em que se encontra o analito e as condições de preparo das soluções utilizadas para a elaboração da curva analítica. Ao final, os autores consideram a importância de se estabelecer critérios para que os instrumentos analíticos comercializados internacionalmente contemplem o cálculo da incerteza de medição.

Em 2005, Jurado e Alcázar publicaram um artigo sobre um programa desenvolvido por eles onde a simulação numérica através do método de Monte Carlo pode ser realizada. Nesta publicação, assim como a apresentada por Leito e Leito em 2004, pôde-se observar a preocupação em se calcular a incerteza de medição de parâmetros físico-químicos em diferentes matrizes, diferenciando-se dos programas que só viabilizavam os cálculos para grandezas físicas determinadas em laboratórios de

calibração. Entretanto, cabe salientar que neste trabalho também foi utilizado o mesmo modelo matemático apresentado em Leito e Leito (2004), diferenciando-se apenas pelo analito e pela matriz, já que neste trabalho foi determinado o cálculo da incerteza de medição da concentração de cádmio em solução aquosa.

Com base no levantamento exposto acima, a autora desta tese iniciou, em 2003, o desenvolvimento de uma ferramenta computacional para a estimativa de incerteza de medição dos seguintes parâmetros físico-químicos em gasolina, óleo diesel e álcool etílico combustível:

- Determinação de pH,
- Determinação de condutividade eletrolítica,
- Determinação de aromáticos por análise cromatográfica,
- Determinação de elementos traços,
- Determinação da massa específica,
- Determinação do teor de hidrocarbonetos,
- Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível,
- Determinação do teor de enxofre,
- Determinação do ponto de fulgor.

Para desenvolvimento do referido programa foram aplicados os conceitos dispostos na norma ISO/IEC 25051, visando adequá-lo aos requisitos básicos de qualidade. Cabe salientar que o critério estabelecido para avaliação deste programa foi a consistência dos resultados encontrados baseados em diferentes dados da literatura. Além disso, como poderá ser observado na parte final deste Capítulo, trabalhos completos foram publicados pela autora em fóruns nacionais e internacionais de forma que a aplicação do programa fosse discutida com a comunidade ligada à metrologia. A Figura 5.1 ilustra as atividades levantadas ao longo do desenvolvimento do programa.

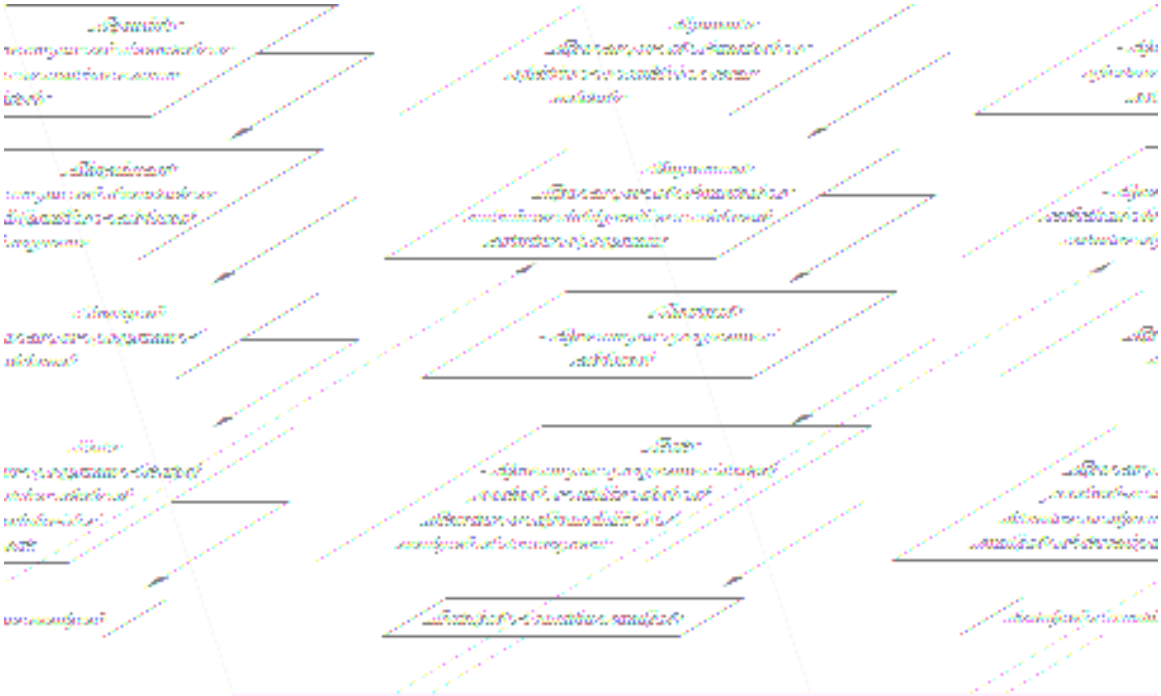


Figura 5.1. Atividades levantadas ao longo do desenvolvimento do programa.

Fonte: Elaboração própria a partir da seqüência estabelecida pela norma ISO/IEC 25051 (2006).

5.1. Metodologia Empregada ao Desenvolvimento da Ferramenta Computacional

Para o desenvolvimento do programa para o cálculo de incerteza de medição de parâmetros físico-químicos em combustíveis automotivos foram consideradas as Portarias e Resoluções publicadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) discutidas no Capítulo 4.

Diante do exposto na parte inicial deste Capítulo e sabendo que alguns termos referentes à análise estatística foram abordados, cabe uma breve descrição da abordagem disponibilizada no ISO / GUM. Segundo o Guia o objeto de uma medição é determinar o valor do mensurando, isto é, o valor da grandeza específica a ser medida. Portanto, para se iniciar uma medição é necessário especificar o mensurando apropriadamente, o método de medição e, para a elaboração do relatório de medição, o analista deve saber que um resultado de medição é apenas uma estimativa do valor do

mensurando, necessitando vir acompanhado pela declaração da incerteza dessa estimativa.

O referido Guia expõe que o resultado de uma medição, após a correção dos efeitos sistemáticos reconhecidos, é ainda, somente uma estimativa do valor do mensurando devido à incerteza proveniente dos efeitos aleatórios e da correção imperfeita do resultado para efeitos sistemáticos. Dentre as fontes possíveis de incerteza em uma medição, o ISO / GUM ressalta a definição incompleta do mensurando, a amostragem não-representativa, o conhecimento inadequado das condições ambientais e seus efeitos no processo de medição, os erros de tendência pessoal na leitura de instrumentos analógicos, a resolução dos instrumentos de medição, os valores inexatos dos materiais de referência certificados e as variações nas observações repetidas do mensurando sob condições aparentemente idênticas.

Segundo Couto (2006) a definição do mensurando consiste na etapa mais importante para o cálculo da incerteza de medição O autor afirma que "uma boa fundamentação do mensurando certamente possibilitará a elaboração de um diagrama causa-efeito adequado e, conseqüentemente, uma estimativa da incerteza mais realista, a qual contemplará todas as fontes que impactam no mensurando".

Retornando ao ISO / GUM, pode-se observar que na maioria dos casos o mensurando Y não é medido diretamente, havendo a necessidade de ser determinado a partir de outras grandezas (n), conforme mostra a Equação 5.1.

$$Y = f(X_1, X_2, ..., X_n) \qquad \text{Equação 5.1}$$

Cabe salientar que as grandezas de entrada $(X_1, X_2, ..., X_n)$ podem elas mesmas ser consideradas como mensurandos e depender de outras grandezas, levando, consequentemente, a uma complicada relação funcional f, que não poderá ser escrita de modo explícito. Além disso, o conjunto de grandezas de entrada pode ser caracterizado como:

- grandezas cujos valores e incertezas podem ser diretamente determinadas no processo de medição. Estes valores e incertezas podem ser obtidos através de uma única observação, por observações repetidas, podendo inclusive envolver correções de leituras de instrumentos de medição e correções devido às grandezas de influência como temperatura ambiente, pressão barométrica e umidade,

- grandezas cujos valores e incertezas são incorporados à medição através de fontes externas como grandezas associadas com padrões de medição calibrados, materiais de referência certificados e dados de referência obtidos em manuais técnicos.

De acordo com o ISO / GUM, todas as fontes de incerteza que tenham efeito sob a incerteza do mensurado devem ser estabelecidas e expostas em um diagrama de causa – efeito, viabilizando um melhor entendimento das fontes que mais contribuem no processo de estimativa de incerteza de medição.

As etapas a seguir apresentam o procedimento adotado para a estimativa da incerteza de medição.

- Definição do mensurando,
- Definição da incerteza das grandezas de entrada, $u(\overline{x_i})$

  Para uma grandeza de entrada X_i determinada por n observações repetidas e independentes, a incerteza-padrão $u(x_i)$ de uma estimativa $x_i = \overline{X_i}$ é $u(x_i) = s(\overline{x_i})$, com a variância experimental da média expressa por $s^2(\overline{x_i})$. A incerteza padrão do tipo A pode ser determinada seguindo a Equação 5.2, onde n corresponde ao número de determinações realizadas.

$$u(\overline{x_i}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}$$ Equação 5.2

Diferente da incerteza padrão tipo A, a tipo B á avaliada por julgamento científico, baseando-se em todas as informações disponíveis sobre a possível variabilidade de x_i. O conjunto de informações pode incluir dados de medições prévias, especificações do fabricante, dados fornecidos em certificados de calibração ou de materiais de referência, assim como de incertezas atribuídas a dados de referência extraídos de manuais.

Como exposto anteriormente, o correto conhecimento da distribuição dos resultados de medição é fundamental para o cálculo da incerteza de medição. Couto (2006) afirma que a estimativa da incerteza padrão tipo B, $u(x_i)$, deve considerar a distribuição assumida e um intervalo de dispersão dos valores de x_i. As distribuições comumente consideradas são a retangular, a triangular e a normal. O ISO / GUM explicita que caso a variação de x_i tenha distribuição normal para os níveis de confiança iguais a 90, 95 e 99%, a incerteza disponibilizada em um certificado de calibração de um equipamento, por exemplo, deveria ter seu valor divido por fatores correspondentes aos três níveis de confiança expostos acima, 1,64; 1,96 e 2,58, respectivamente.

Entretanto, se a variação de x_i apresentar uma distribuição retangular num intervalo simétrico a_- até a_+, a estimativa da incerteza padrão deve ser definida pela Equação 5.3.

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$ Equação 5.3

Para o caso de uma distribuição triangular num intervalo a_- até a_+, a estimativa da incerteza padrão segue a Equação 5.4.

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$ Equação 5.4

- Cálculo dos coeficientes de sensibilidade das grandezas de entrada, $c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$

  Segundo o ISO / GUM, as derivadas $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ descrevem como a estimativa de variável de saída Y varia com alterações nos valores das estimativas de grandezas de entrada $(X_1, X_2, ..., X_n)$.

- Cálculo da incerteza padrão combinada, $u(y) = \sqrt{\sum c_i^2 . u(x_i)^2}$

  A incerteza padrão combinada consiste na raiz quadrada da variância combinada $u_c^2(y)$ e caracteriza a dispersão dos valores que poderia, razoavelmente, ser atribuída ao mensurando Y.

- Cálculo da incerteza expandida, $U = k.u$, onde k (fator de abrangência) é aproximadamente igual a 2 para um nível de confiança de 95%.

  O ISO / GUM é bastante claro quando afirma que a incerteza padrão combinada pode ser universalmente usada para expressar a incerteza de um resultado de medição. Entretanto, para algumas aplicações comerciais e reguladoras, assim como em relação a aspectos da saúde e do meio ambiente, é muitas vezes necessário expressar uma medida de incerteza que defina um intervalo em torno do resultado de medição com o qual se espera abranger uma extensa fração da distribuição de valores que poderiam ser atribuídos ao mensurando. Este requisito já fazia parte da Recomendação INC-1 publicada em 1980. Desta forma, a medida adicional de incerteza que satisfaz o referido requisito consiste na incerteza expandida U.

  O resultado de uma medição é, então, expresso como $Y = y \pm U$, onde a melhor estimativa do mensurando Y é y e que $y - U$ a $y + U$ é um intervalo com o qual se espera abranger uma extensa fração da distribuição de valores que podem ser atribuídos a Y (ABNT, 2003).

Em adição a todo conhecimento e desenvolvimento tecnológico que o ISO / GUM pôde proporcionar, em 2000, foi publicado o EURACHEM/CITAC Guide, um documento que apresenta como os conceitos do ISO / GUM podem ser aplicados à medição em química. A primeira versão do documento foi publicada em 1995, porém nesta segunda edição publicada em 2000, pôde-se observar que a experiência prática de estimativa de incerteza de medição em laboratórios químicos e principalmente a consciência da necessidade de que sejam introduzidos procedimentos formais de garantia da qualidade foram fatores inseridos no documento.

Baseando-se nos conceitos apresentados acima foi estabelecida uma metodologia para desenvolvimento de um programa que poderá ser utilizado como uma ferramenta aos laboratórios responsáveis pelas análises de combustíveis automotivos no Brasil.

A Figura 5.2 apresenta a página inicial do programa elaborado, desenvolvido a partir da linguagem DELPHI versão 6.0. Nesta Figura é possível identificar o campo denominado "Análises Estatísticas" onde algumas análises são disponíveis visando contemplar a abordagem dada no Eurachem / CITAC Guide.

A proposta do programa desenvolvido é disponibilizar ao usuário uma ferramenta capaz de disponibilizar análises estatísticas básicas e, em seguida, propiciar a estimativa de incerteza de medição dos parâmetros físico-químicos escolhidos para o desenvolvimento do programa, de forma que o analista não precise conhecer em detalhes qual a distribuição das grandezas de entrada e quais variáveis são relevantes ao processo. O desenvolvimento do programa foi realizado utilizando-se dados do Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo - LABCOM, do Departamento de Processos Orgânicos da Escola de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro, em conjunto com o Laboratório de Motores e Combustíveis – LAMOC do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro, com o qual mantém convênio de cooperação técnica e científica. Cabe ressaltar que, seguindo as recomendações da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, todas as medições dos ensaios foram realizadas com instrumentos calibrados.

Para a realização dos ensaios e posterior cálculo das incertezas de medição foram consideradas fontes provenientes de vidrarias utilizadas, operadores do sistema de medição e, principalmente, equipamentos envolvidos.

Figura 5.2. Página inicial do programa desenvolvido.

Fonte: Elaboração própria.

No Eurachem / CITAC Guide é evidenciado que análises prévias de todo o processo de medição permitem uma melhor avaliação das principais fontes de incerteza de medição. Com isso, através dos módulos desenvolvidos para as análises estatísticas, foi possível desenvolver um programa capaz de previamente disponibilizar algumas avaliações importantes como avaliação intermediária, tendência nos resultados de medição, adequação do modelo matemático escolhido para construção da curva analítica, quando aplicável, dentre outras.

Segundo Massart *et al.* (1997), a análise intermediária permite ao laboratório avaliar o desvio-padrão referente à reprodutibilidade interna ao laboratório (*within*

laboratory). Primeiramente, cabe destacar algumas definições importantes para a compreensão de todo o processo de desenvolvimento do programa. A repetitividade consiste no "grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sob as mesmas condições de medição" (Brasil, 1995). Para se conhecer a repetitividade de um processo, onde se queira considerar todas as possíveis variabilidades do mesmo, deve-se planejar um experimento com esse fim, de tal forma que se obtenha resultados em duplicata realizados no menor intervalo de tempo permitido pelo processo de medição. Já para a definição de reprodutibilidade, tem-se o "grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição" (Brasil, 1995). O planejamento de experimentos deve ser realizado de tal forma que se obtenham resultados que possam ser considerados como em reprodutibilidade, isto é, quando se muda um fator de variabilidade, operador, dia, máquina, etc., ou quando o tempo de realização entre estas observações for suficientemente grande, quando comparado com o tempo mínimo possível de realizar uma duplicata.

A norma ISO 5725-3 define os principais fatores utilizados para se avaliar as condições internas do laboratório (ISO, 1994). A Tabela 5.2 apresenta os fatores e sinaliza a situação em que se trabalha sob condições de repetitividade e de reprodutibilidade. Cabe salientar que a estrutura do programa foi feita baseando-se numa extensa busca na literatura internacional, incluindo as normas técnicas atualmente utilizadas para análise estatística dos resultados de medição.

Tabela 5.2. Quatro importantes fatores que influenciam o processo de medição.

Fator	Condições de medição no laboratório	
	Condição de repetitividade	Condição de reprodutibilidade
Tempo	Medições realizadas ao mesmo tempo.	Medições realizadas em diferentes períodos.
Calibração	Sem calibração de equipamentos entre medições.	Calibração realizada entre medições.
Analista	Medições realizadas com o mesmo analista.	Medições realizadas com diferentes analistas.
Equipamento	Medições realizadas com o mesmo equipamento, sem recalibração.	Medições realizadas com diferentes equipamentos.

Fonte: ISO 5725-3 (ISO, 1994).

Com isso, como foi exposto anteriormente, dados da literatura foram utilizados de forma a checar a conformidade do programa desenvolvido. Massart *et al.* (1997) e a norma ISO 5725-3 (ISO, 1994) definem os conceitos da análise de variância para a análise intermediária dos resultados de medição do laboratório. A metodologia encontra-se descrita abaixo, onde pode-se observar na Tabela 5.3 a matriz de observações para as réplicas realizadas em um experimento, utilizando-se um único fator (tratamento) a ser avaliado no estudo.

Tabela 5.3. Matriz de observações para n réplicas de um experimento.

Tratamento	Observações		Total
1	$Y_{11}Y_{12}Y_{13}$	Y_{1n}	$Y_{1.}$
2	$Y_{21}Y_{22}Y_{23}$	Y_{2n}	$Y_{2.}$
.			
.			
.			
a	$Y_{a1}Y_{a2}Y_{a3}$	Y_{an}	$Y_{a.}$
Total			$Y_{..}$

onde $Y_{i.} = \Sigma_j Y_{ij}$ (total das observações sob o tratamento i),

$\overline{Y}_{i.} = Y_{i.}/n$ (média das observações sob o tratamento i),

$Y_{..} = \Sigma_i \Sigma_j Y_{ij}$ (total global das observações),

$N = n \times a$ (número total das observações),

$\overline{Y}_{..} = Y_{..}/N$ (média global das observações).

A Tabela 5.4 apresenta o modelo de uma análise de variância explicitando todos os cálculos necessários para a posterior avaliação do desvio-padrão referente à repetitividade (s_r) e o desvio-padrão referente à reprodutibilidade (s_R).

Tabela 5.4. Tabela ANOVA (**AN**alysis **O**f **VA**riance)

Fonte de variação	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F_0
Fator	a-1	SQF	MQF	MQF/MQE
Erro	N-a	SQE	MQE	
Total	N-1	SQT		

onde: $SQT = \sum_i \sum_j \left(Y_{ij} - \overline{Y}_{..}\right)^2 = \sum_i \sum_j Y_{ij}^2 - Y_{..}^2/N$,

$SQF = n\Sigma\left(\overline{Y}_{i.} - \overline{Y}_{..}\right)^2 = \left(1/n\right)\Sigma Y_{i.}^2 - Y_{..}^2/N$,

$SQE = SQT - SQF$,

$$MQF = \frac{SQF}{a-1},$$

$$MQE = \frac{SQE}{N-a}.$$

Ao se calcular a estatística F, pode-se notar que se $F_0 > F_{\alpha;a-1,N-a}$, a hipótese de igualdade dos efeitos do fator estudado deve ser rejeitada para o nível de significância 95%.

Para a avaliação do programa foram utilizados os dados publicados por Massart *et al.* (1997), onde pode-se observar os valores publicados pelos autores na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Valores publicados por Massart *et al.* (1997).

Dia (fator)	Réplica 1	Réplica 2
1	31,2	31,7
2	30,9	30,9
3	30,7	30,9
4	31,1	31,5
5	31,3	31,6
6	31,4	31,6
7	31,4	31,4

Fonte: Massart *et al.* (1997).

Os dados foram inseridos no programa desenvolvido e os resultados foram os mesmos que os publicados pelos autores. Cabe enfatizar que o desvio-padrão referente à repetitividade é calculado através da Equação 5.5.

$$s_r = \sqrt{MQE} \qquad \text{Equação 5.5}$$

Em seguida, a metodologia descrita pelos autores descreve o cálculo da variância entre dias expresso na Equação 5.6 e o cálculo da variância referente à reprodutibilidade através da Equação 5.7.

$$s^2_{entredias} = \frac{MQF - MQE}{n} \qquad \text{Equação 5.6}$$

$$s^2_R = \sqrt{s^2_{entredias} + s^2_r} \qquad \text{Equação 5.7}$$

A Figura 5.3 apresenta os resultados obtidos pelo programa desenvolvido. Outros dados foram utilizados para avaliar o desempenho do programa, incluindo os exemplos disponibilizados na norma ISO 5725-3, obtendo-se equivalência em todos os testes realizados.

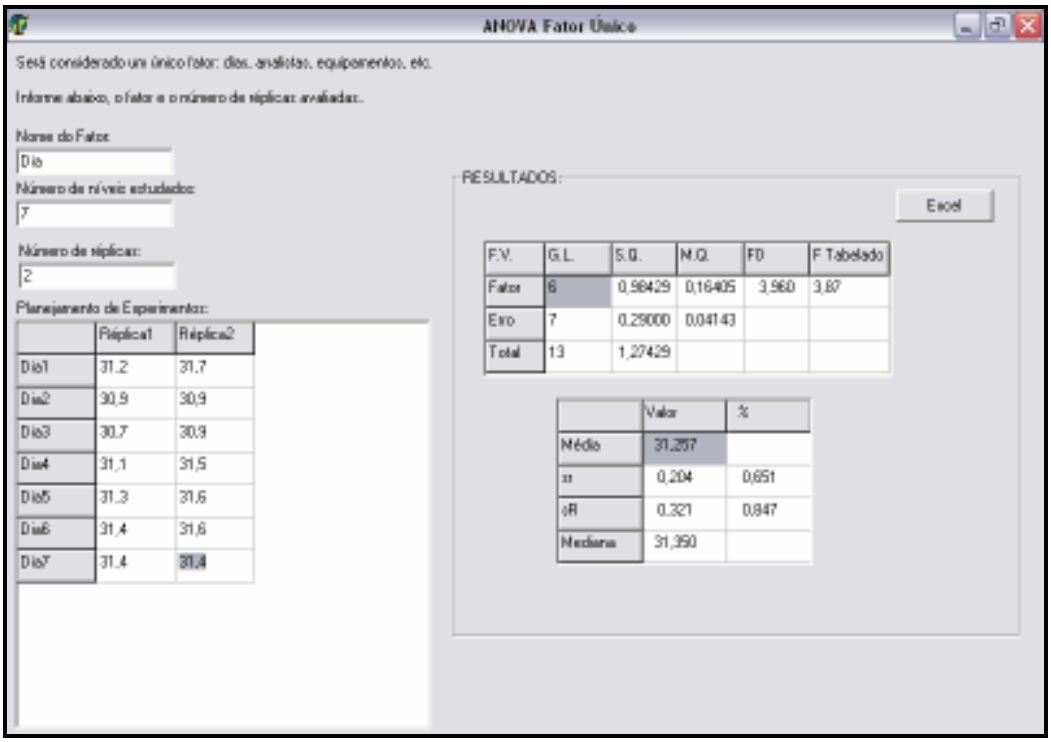


Figura 5.3. Resultados de avaliação intermediária obtidos pelo programa desenvolvido.
Fonte: Elaboração própria[34].

Um outro parâmetro citado no Eurachem / CITAC Guide consiste na avaliação da linearidade do método analítico utilizado. Barros Neto *et al.* (2003) enfatiza que o método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a análise de variância. Para a realização de tal análise, deve-se fazer uma decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à resposta média global. A Tabela 5.6 apresenta a análise de variância da regressão, onde pode-se observar as diferentes fontes de variação, como a regressão e os resíduos decompostos em falta de ajuste e erro puro. Tal abordagem feita pelos autores é diferente da obtida quando se trabalha com uma planilha Excel, pois não são consideradas as avaliações quanto à falta de ajuste do modelo matemático e a contribuição referente ao erro que pode ser obtida com as diferentes determinações em cada ponto da curva analítica.

[34] Note que F.V consiste em Fonte de Variação, G.L. graus de liberdade, S.Q. Soma Quadrática, M.Q. Média Quadrática, F0 corresponde ao valor da estatística F calculada e F Tabelado ao valor encontrado em tabela (Anexo I) para 95% de confiança.

Tabela 5.6. Tabela de análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo linear nos parâmetros, n_i igual ao número de repetições no nível i, m igual ao número de níveis distintos da variável independente, n corresponde ao número total de observações e p igual ao número de parâmetros do modelo.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática
Regressão	$p-1$	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^n (\hat{y}_i - \overline{y})^2$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$
Resíduos	$n-p$	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^n (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$
Falta de ajuste	$m-p$	$SQ_{falta} = \sum_i^m \sum_j^n (\hat{y}_i - \overline{y}_i)^2$	$MQ_{falta} = \frac{SQ_{falta}}{m-p}$
Erro puro	$n-m$	$SQ_{erro} = \sum_i^m \sum_j^n (y_{ij} - \overline{y}_i)^2$	$MQ_{erro} = \frac{SQ_{erro}}{n-m}$
Total	$n-1$	$SQ_{total} = \sum_i^m \sum_j^n (y_{ij} - \overline{y})^2$	

Fonte: Barros Neto *et al*., 2003.

Seguindo a abordagem utilizada para a avaliação do desvio-padrão de repetitividade e do desvio-padrão de reprodutibilidade do laboratório, a Figura 5.4 apresenta os dados obtidos ao utilizar a referência Barros Neto *et al.* (2003). Cabe salientar que a média quadrática devido à falta de ajuste é um indicativo se o modelo é ou não adequado à técnica analítica utilizada. Os autores utilizam o cálculo da máxima variância explicada ($\%máxima$) pelo modelo definido na Equação 5.8 e comparam este valor com a variância ($\%\,\mathrm{var}$) obtida através da Equação 5.9. Caso tal valor for muito menor que a máxima variância explicada, um outro modelo matemático deverá ser utilizado.

$$\%máxima = \frac{SQ_{total} - SQ_{erro}}{SQ_{total}} * 100 \qquad \text{Equação 5.8}$$

$$\% \text{var} = \frac{SQ_R}{SQ_{total}} * 100$$ Equação 5.9

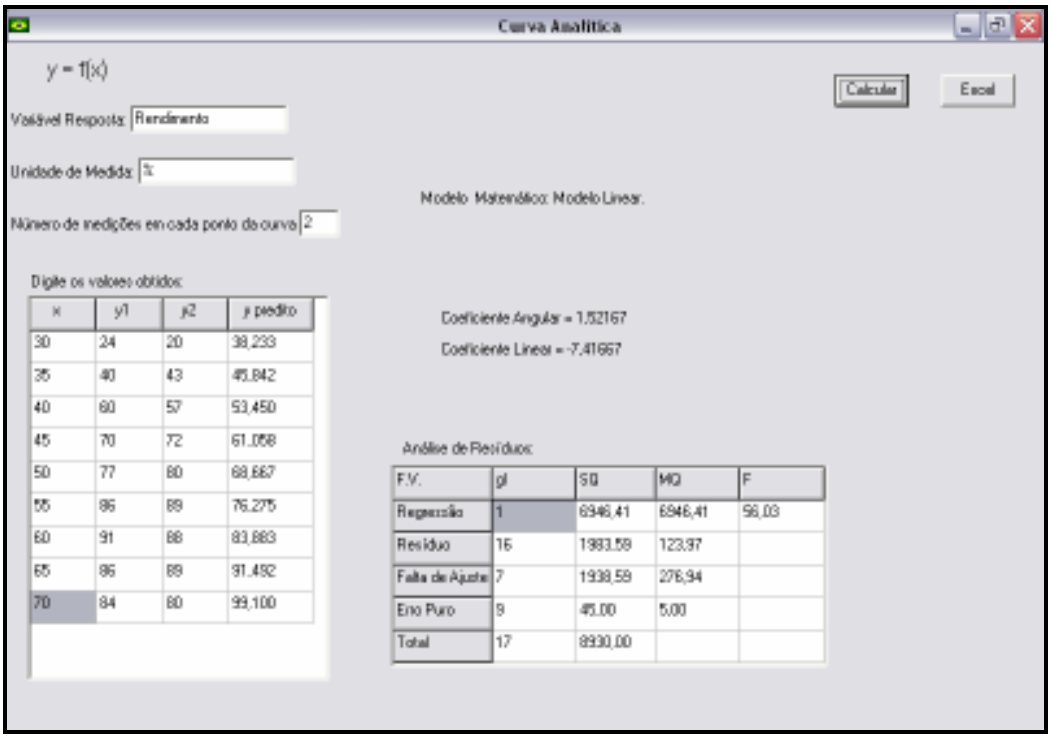


Figura 5.4. Resultados de avaliação da curva analítica obtidos pelo programa desenvolvido.

Fonte: Elaboração própria[35].

Desta forma, ao adotar o modelo linear, o analista utilizando o programa desenvolvido poderá constatar que o percentual de variância explicado pelo modelo foi da ordem de 78%, enquanto que a máxima variância explicável seria igual a 99,5%. Tal ferramenta buscou ser diferenciada se comparada aos programas convencionais que apenas explicitam a contribuição da regressão e dos resíduos, não demonstrando a falta de ajuste do modelo matemático e também a variância proveniente do processo de medição, refletida no valor de MQ_{erro} .

[35] Note que F.V. consiste em Fonte de Variação, G.L. graus de liberdade, S.Q. Soma Quadrática, M.Q. Média Quadrática, F corresponde ao valor da estatística F calculada.

Visando avaliar a tendência no processo de medição, foram utilizados exemplos da norma ISO 5725-3 e da referência Massart *et al.* (1997). A Figura 5.5 apresenta a análise da tendência dos resultados de medição de material de referência certificado, cujos valores obtidos pelo laboratório foram publicados em Massart *et al.* (1997). Trabalha-se com a hipótese nula de igualdade das médias e hipótese alternativa de diferença das médias:

$H_0 : \mu_1 = \mu_0$

$H_1 : \mu_1 \neq \mu_0$

A estatística adequada é calculada segundo a Equação 5.10, onde $\overline{X}$ corresponde à média aritmética das determinações, μ corresponde ao valor certificado do material de referência utilizado, s corresponde ao desvio-padrão e n ao número de determinações para se avaliar a tendência do processo de medição.

$$t = \frac{\overline{X} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$ Equação 5.10

Para que a hipótese nula não seja rejeitada é necessário que o módulo do valor da estatística teste encontrado (t) seja menor que o valor tabelado na distribuição de Student (Anexo I), para os graus de liberdade adequados, isto é, $gl = n - 1$.

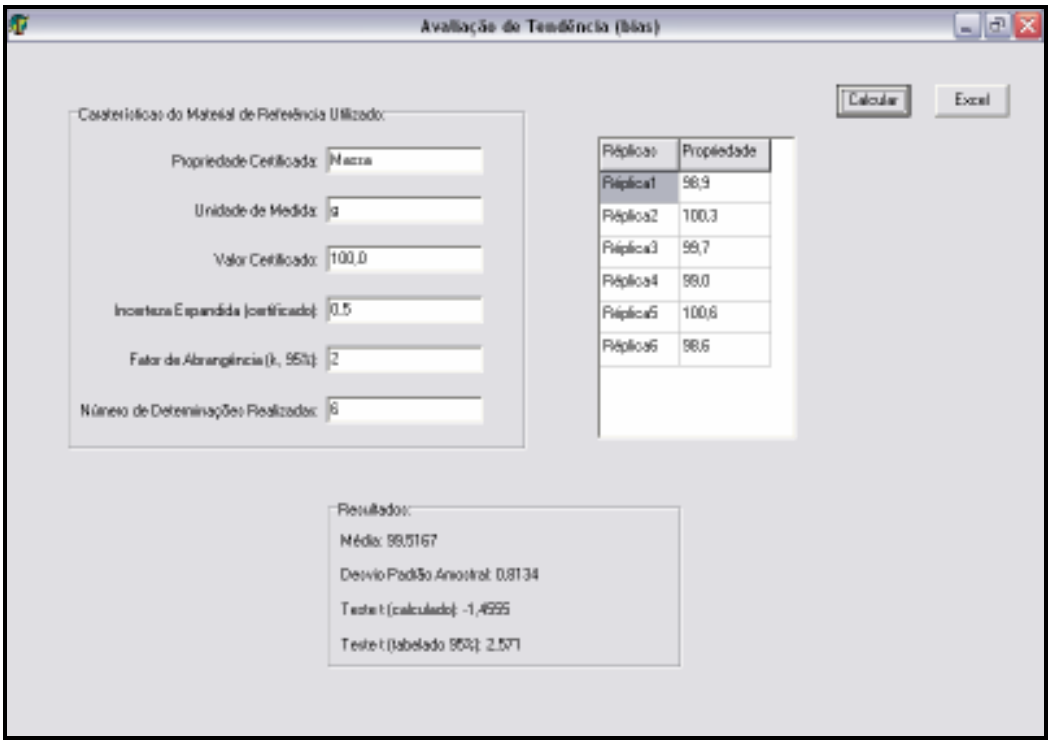


Figura 5.5. Resultados de avaliação da tendência (bias) obtidos pelo programa desenvolvido.

Fonte: Elaboração própria.

O Eurachem / CITAC Guide indica também como importante a avaliação das médias obtidas em um determinado processo de medição. A comparação entre pares de médias pode ser utilizada quando há a necessidade de se comparar resultados obtidos por equipamentos diferentes, por técnicas diferentes, por operadores diferentes, dentre outros. Para a avaliação do desempenho de dois analistas, por exemplo, o coordenador de um laboratório pode comparar os resultados de medição do seu pessoal técnica através da aplicação das Equações 5.11 e 5.12, respectivamente. As estimativas das médias e dos desvios-padrão são utilizadas em um teste de hipótese chamado de Comparação de Médias com Variâncias Desconhecidas, onde algumas hipóteses alternativas (H_1) podem ser consideradas, pois a hipótese principal ou como é chamada, hipótese nula (H_0), é a igualdade das médias. As hipóteses alternativas são a) a média da primeira amostra é maior do que a média da segunda amostra; b) a média da primeira amostra é menor que a média da segunda amostra e c) a média da primeira amostra é diferente que a média da segunda amostra.

$$t = \frac{\overline{X_1} - \overline{X_2}}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$ Equação 5.11

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$ Equação 5.12

Para que a hipótese nula não seja rejeitada é necessário que o módulo do valor da estatística teste encontrado seja menor que o valor tabelado na distribuição de Student (Anexo I), para os graus de liberdade adequados, isto é, $gl = n_1 + n_2 - 2$.

Visando comparar as médias obtidas nos processos de medição, foram utilizados exemplos da referência Massart *et al.* (1997) e da publicação Barros Neto *et al.* (2003). A Figura 5.6 apresenta a análise bastante interessante disponibilizada pelos autores onde há uma comparação fictícia entre as medições de Arrhenius e de Berzelius, sob a coordenação de Lavoisier. Os autores Barros Neto *et al.* constaram que, a um nível de confiança de 95%, não pode-se afirmar que as médias dos resultados obtidos pelos analistas sejam realmente diferentes. Para o desenvolvimento do programa foram inseridas todas as tabelas necessárias às análises estatísticas utilizadas, facilitando o usuário do programa, visto que o mesmo apenas necessita apertar o botão "Calcular" que os resultados são apresentados automaticamente na tela do programa desenvolvido.

Este teste estatístico é um dos mais usados, pois consiste numa ferramenta valiosa quando a diferença sistemática entre as amostras é causada por um único fator, além de ser o método apropriado para se comparar duas médias independentes. Sua aplicabilidade pode ser direcionada à avaliação de resultados de uma comparação interlaboratorial. Embora tal tema seja mais amplamente discutido no próximo Capítulo desta tese, cabe expor que um trabalho publicado em 2004 (Toledo e Ferreira, 2004) contou com a avaliação entre pares de médias obtidas pelos laboratórios participantes, permitindo identificar quais laboratórios não apresentaram resultados compatíveis estatisticamente em relação aos demais.

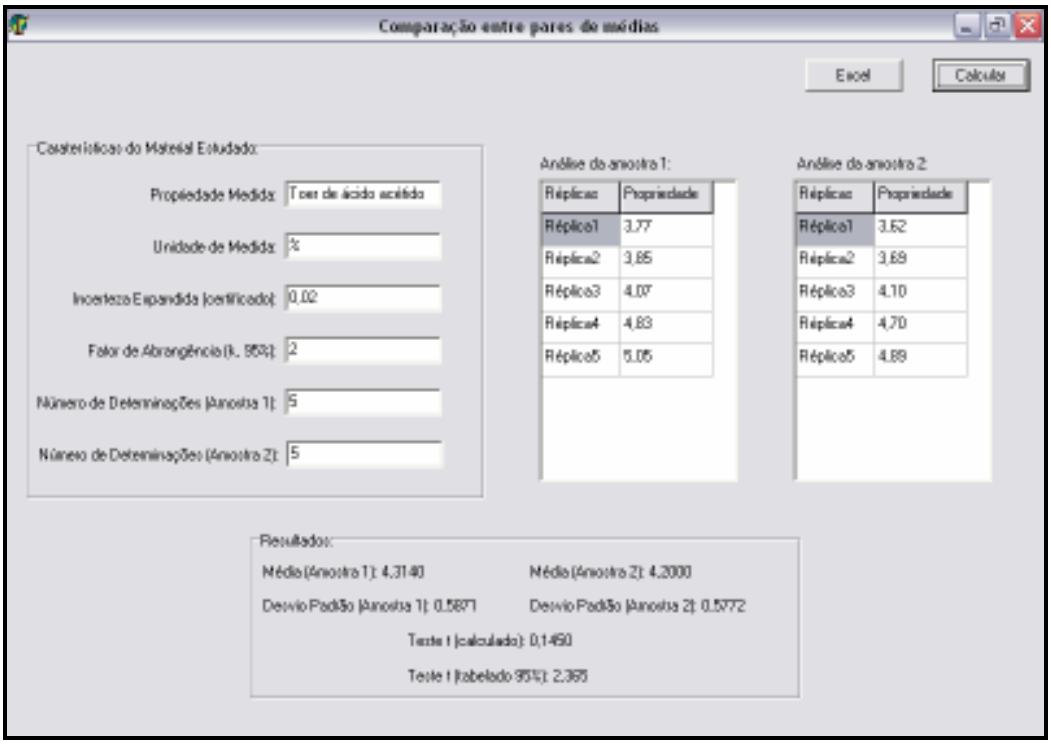


Figura 5.6. Resultados de avaliação da comparação entre pares de médias obtidos pelo programa desenvolvido.

Fonte: Elaboração própria.

Além das abordagens estatísticas descritas acima, o programa desenvolvido permite a análise de variância com dois ou mais fatores, disponibilizando os dados referentes à avaliação de repetitividade e de reprodutibilidade da metodologia analítica empregada. A Figura 5.7 apresenta a análise dos dados disponibilizados em Miller e Miller (1994), cabendo salientar que os resultados obtidos forma iguais aos disponibilizados na literatura.

É válido destacar que outros dados foram exaustivamente inseridos no programa, inclusive contando com a colaboração dos dados reportados pelos analistas do Laboratório de Motores e Combustíveis – LAMOC. Desta forma, as Figuras apresentadas visam exemplificar a ferramenta desenvolvida ao longo desta tese.

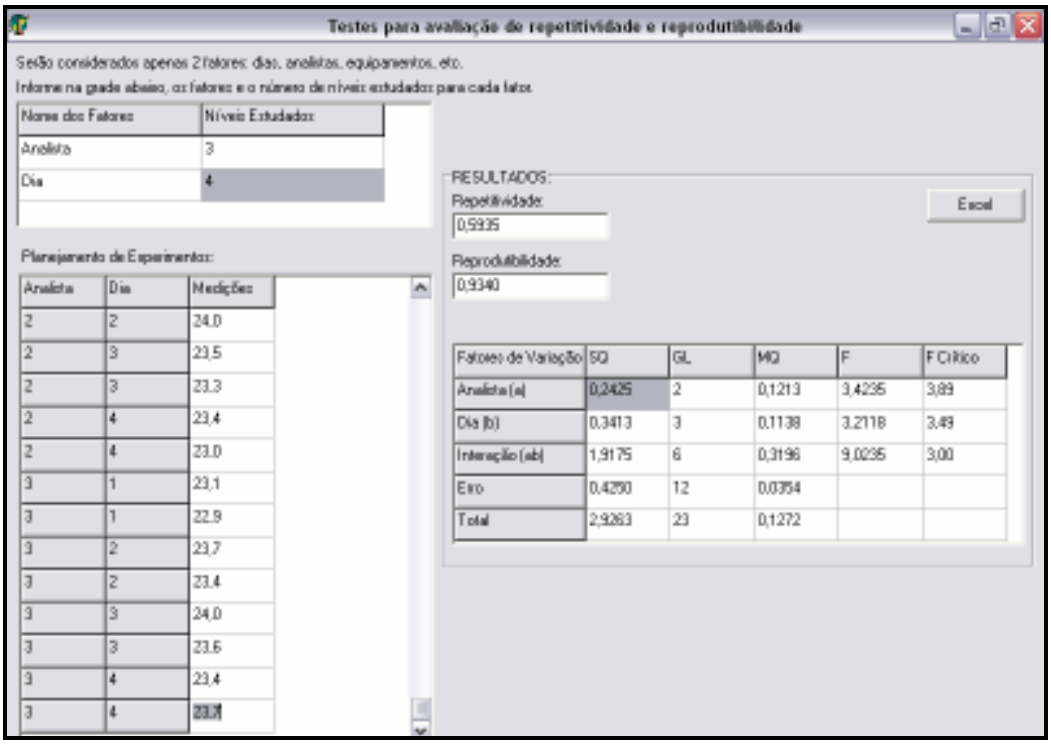


Figura 5.7. Resultados de avaliação da análise de variância com dois fatores obtida pelo programa desenvolvido.

Fonte: Elaboração própria[36].

5.2. Abordando a Questão da Incerteza de Medição de Parâmetros Físico-Químicos em Combustíveis Automotivos

Como o principal objetivo deste programa é disponibilizar uma ferramenta para os analistas calcularem a incerteza de medição de parâmetros físico-químicos, a seguir serão apresentados dois estudos de caso que culminaram em trabalhos publicados na íntegra em congressos internacionais. A opção pela publicação dos referidos trabalhos foi a busca por uma ampla discussão sobre o programa desenvolvido e sobre a metodologia utilizada, onde os analistas não precisariam determinar quais as fontes que mais contribuem para a incerteza de medição.

[36] Note que F.V. consiste em Fonte de Variação, G.L. graus de liberdade, S.Q. Soma Quadrática, M.Q. Média Quadrática, F corresponde ao valor da estatística F calculada e F Crítico ao valor encontrado em tabela (Anexo I) para 95% de confiança.

Como já informado, para o desenvolvimento do programa foram utilizados resultados de medição provenientes dos laboratórios da UFRJ e do Inmetro direcionados à análise de combustíveis automotivos.

O primeiro estudo[37] teve por objetivo estimar as principais fontes de incerteza nas medições de pH e de condutividade eletrolítica em amostras de álcool etílico anidro combustível (AEAC) e álcool etílico hidratado combustível (AEHC), visando disponibilizar uma ferramenta que reduza o tempo do analista em avaliar as principais fontes de incerteza, através da obtenção de gráficos com as diferentes contribuições de incerteza. O programa permite uma fácil interação do operador com as variáveis estudadas, permitindo o cálculo da incerteza expandida baseando-se no Eurachem/CITAC Guide e no ISO / GUM.

A Figura 5.8 apresenta o diagrama de causa e efeito para a estimativa da incerteza de medição de pH.

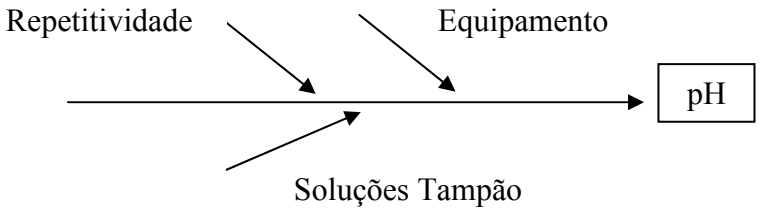


Figura 5.8. Diagrama de causa e efeito para a medição de pH em álcool etílico combustível.

Para a estimativa da incerteza de medição de condutividade, foi estabelecido o diagrama de causa e efeito apresentado na Figura 5.9.

[37] O primeiro trabalho foi desenvolvido e publicado no *Metrology* 2003, Congresso Internacional de Metrologia realizado em *Toulon* / França, sob o título "Development of software to calculate the uncertainty of pH and conductivity measurements for alcohol fuel".

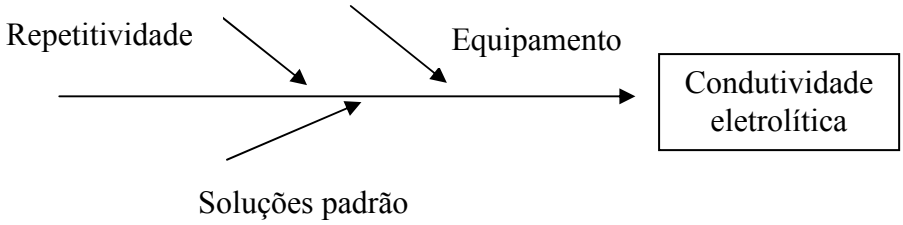


Figura 5.9. Diagrama de causa e efeito para a medição de condutividade eletrolítica em álcool etílico combustível.

A Figura 5.10 apresenta a tela do programa com valores para medição de pH, obtidos no Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM).

Analisando a tela apresentada pelo programa, pode-se notar que com a inserção dos dados referentes às soluções tampão utilizadas para o ajuste diário do medidor de pH, ao certificado de calibração emitido por laboratório com a sua competência técnica reconhecida, é necessário a inserção dos dados obtidos pelos analistas do laboratório. O programa permite que um planejamento de experimentos seja estabelecido e automaticamente uma análise de variância é obtida visando julgar a homogeneidade estatística dos resultados dos técnicos envolvidos no processo de medição.

Ao apertar o botão "Resultado", o usuário poderá ter acesso ao cálculo da estimativa da incerteza de medição do mensurando, incluindo uma visualização gráfica das principais contribuições. Couto (2006) afirma que em todo cálculo da incerteza de medição deve-se sempre elaborar um gráfico onde, de maneira rápida, clara e objetiva, as fontes que predominam na incerteza de medição de um mensurando possam ser observadas. O autor enfatiza que caso os limites de tolerância de um processo de medição especificados em alguma norma técnica necessitarem de uma otimização, a visualização gráfica indicará rapidamente de forma orientada quais são as fontes prioritárias para a melhoria de sua exatidão de forma a atender os limites prescritos. Desta forma, o programa desenvolvido permite a obtenção do cálculo automático das diferentes contribuições para a incerteza de medição do mensurando e, em seguida, a apresentação de tais contribuições sob a forma de um gráfico de colunas. Além disso, o usuário poderá selecionar cada um dos parâmetros de interesse e gerar um relatório

automático, tanto no ambiente do programa quanto em ambiente *Word*. A Figura 5.11 apresenta os resultados obtidos pelo programa, incluindo a possibilidade de se obter relatórios com todas as análises estatísticas prévias à avaliação da incerteza de medição de pH em álcool etílico combustível, conforme discutido anteriormente.

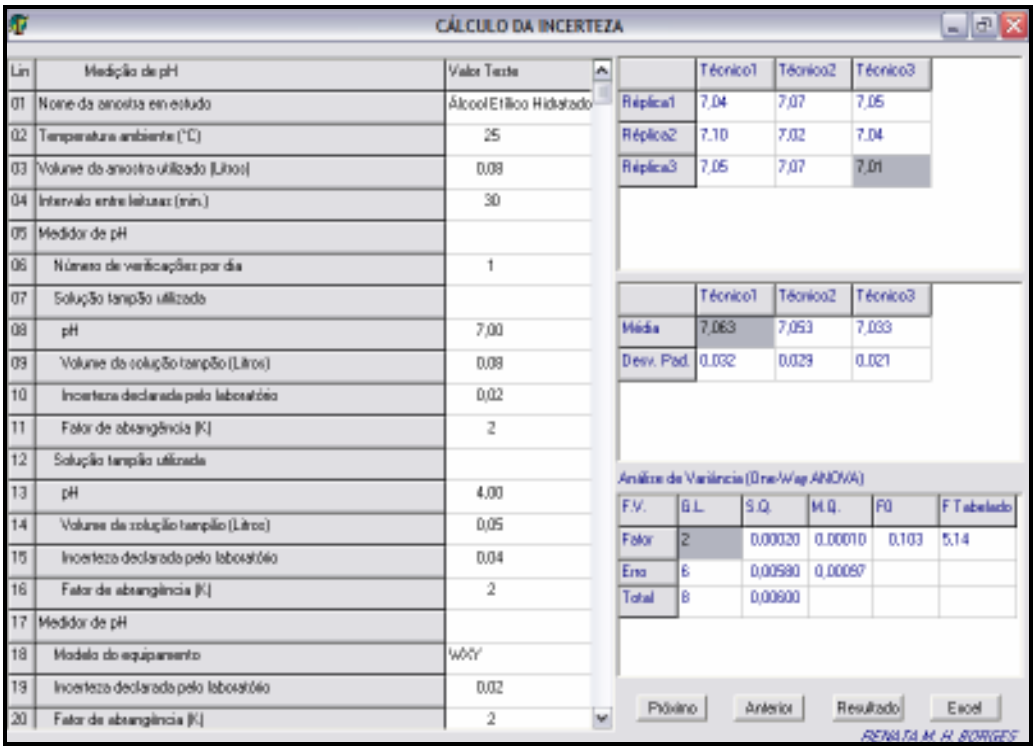


Figura 5.10. Tela do programa com as principais fontes de incerteza de medição do mensurando, pH.

Fonte: Elaboração própria.

A avaliação dos resultados de medição através da análise de variância evidenciou que os desvios-padrão diários de cada conjunto dos resultados preliminares são homogêneos entre si, para uma probabilidade de abrangência de 95%, visto que a condição $F_0 \leq F_{tabelado}$ foi atendida.

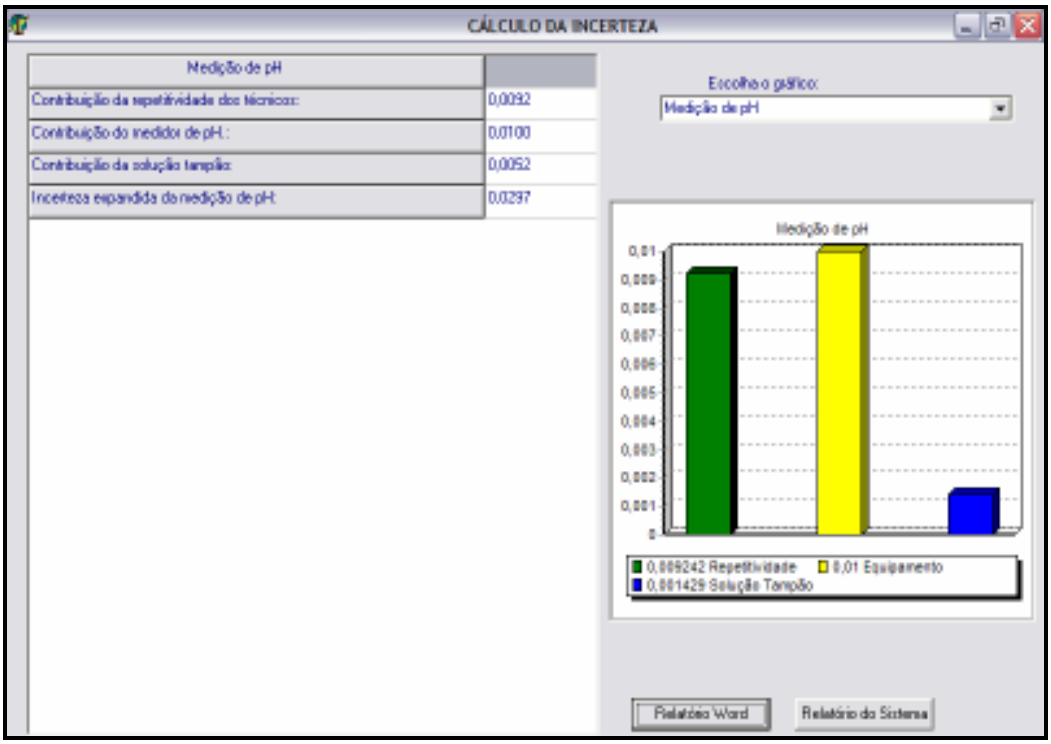
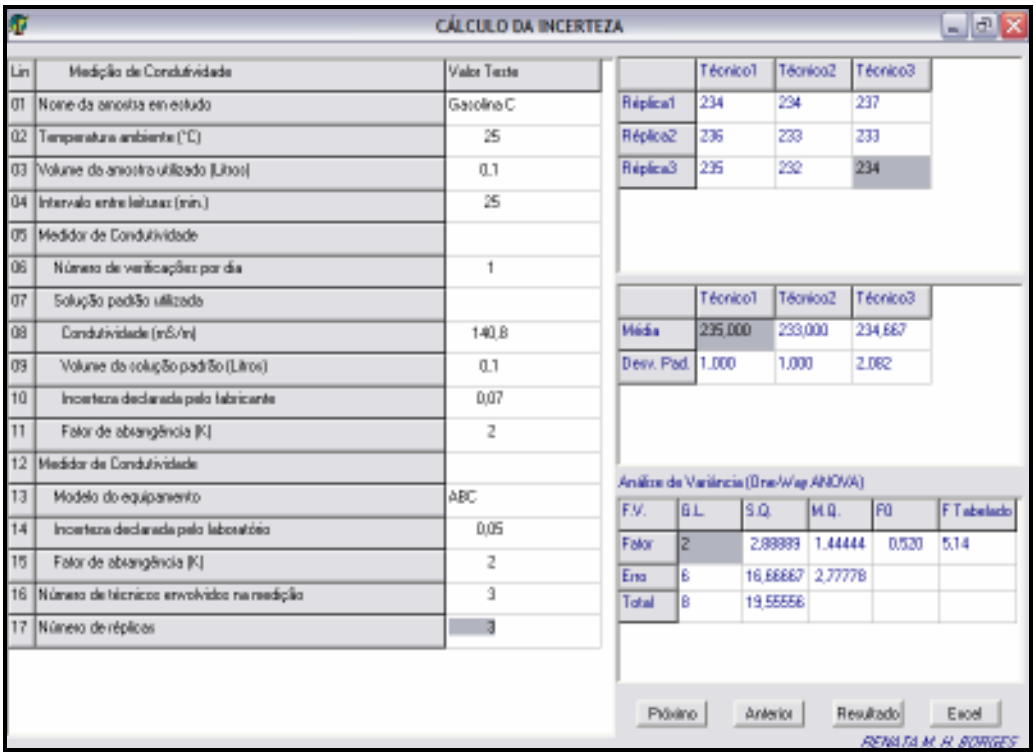


Figura 5.11. Tela do programa com o resultado da estimativa da incerteza de medição do mensurando, pH.

Fonte: Elaboração própria.

Ao analisar a Figura 5.11 pode-se notar que o planejamento estabelecido permitiu notar que a contribuição da repetitividade dos analistas constitui-se em um fator preponderante ao processo de medição, seguida pela contribuição da calibração do equipamento, podendo levar ao gerente técnico do laboratório a uma ponderação sobre o certificado de calibração emitido.

Seguindo a mesma metodologia, a Figura 5.12 apresenta as principais contribuições levantadas para a estimativa da incerteza de medição da condutividade eletrolítica.



CÁLCULO DA INCERTEZA

Lin	Medição de Condutividade	Valor Teste
01	Nome da amostra em estudo	Gasolina C
02	Temperatura ambiente (°C)	25
03	Volume da amostra utilizado (Litros)	0,1
04	Intervalo entre leituras (min.)	25
05	Medidor de Condutividade	
06	Número de verificações por dia	1
07	Solução padrão utilizada	
08	Condutividade (mS/m)	140,8
09	Volume da solução padrão (Litros)	0,1
10	Incerteza declarada pelo fabricante	0,07
11	Fator de abrangência (K)	2
12	Medidor de Condutividade	
13	Modelo do equipamento	ABC
14	Incerteza declarada pelo laboratório	0,05
15	Fator de abrangência (K)	2
16	Número de técnicos envolvidos na medição	3
17	Número de réplicas	3

	Técnico1	Técnico2	Técnico3
Réplica1	234	234	237
Réplica2	236	233	233
Réplica3	235	232	234

	Técnico1	Técnico2	Técnico3
Média	235,000	233,000	234,667
Desv. Pad.	1,000	1,000	2,082

Análise de Variância (One-Way ANOVA)

F.V.	G.L.	S.Q.	M.Q.	F0	F Tabelado
Fator	2	2,88889	1,44444	0,520	5,14
Erro	6	16,66667	2,77778		
Total	8	19,55556			

Próximo | Anterior | Resultado | Excel

RENATA M. H. BORGES

Figura 5.12. Tela do programa com as principais fontes de incerteza de medição do mensurando, condutividade eletrolítica.

Fonte: Elaboração própria.

A Figura 5.13 apresenta a tela do programa com a estimativa da incerteza de medição de condutividade eletrolítica obtida através do planejamento delineado neste estudo.

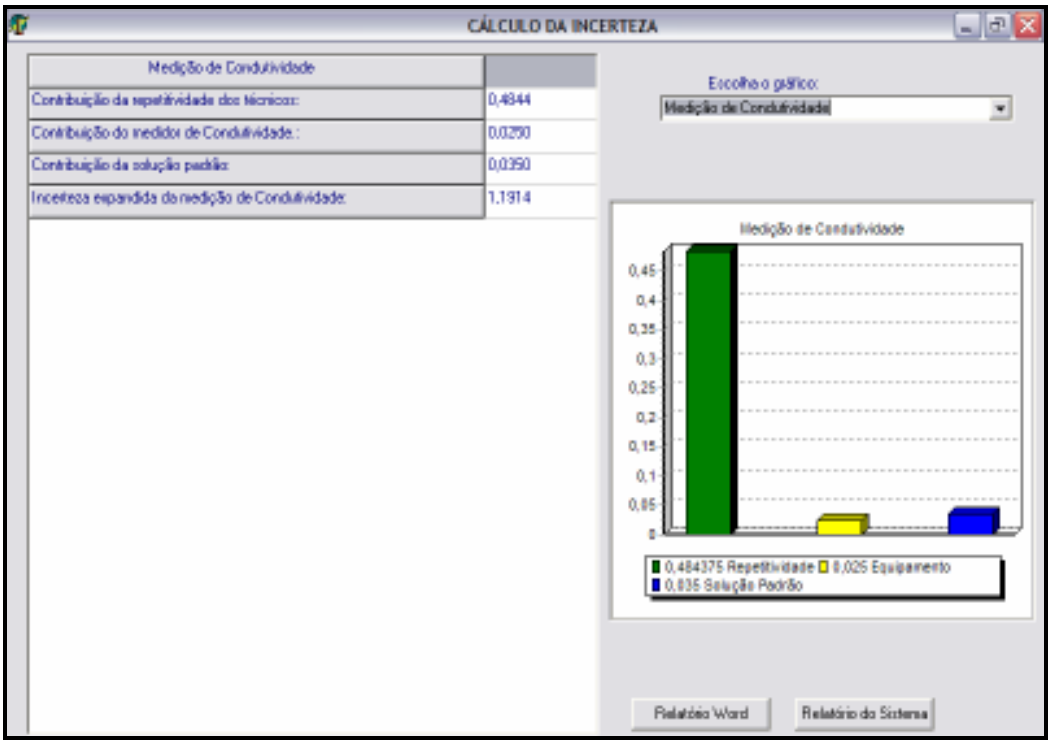


Figura 5.13. Tela do programa com o resultado da estimativa da incerteza de medição do mensurando, condutividade eletrolítica.

Fonte: Elaboração própria.

Ao analisar a Figura 5.13 pode-se notar que o planejamento estabelecido também permitiu notar que a contribuição da repetitividade dos analistas constitui-se em um fator preponderante ao processo de medição. Ao contrário do ocorrido com a medição de pH, a contribuição da calibração do equipamento não constituiu uma contribuição tão preponderante ao processo.

O segundo estudo desenvolvido nesta tese[38] teve como objetivo estimar as principais fontes de incerteza nas medições de enxofre e de ponto de fulgor em amostras de óleo diesel.

Para a elaboração deste módulo do programa foram estabelecidos os diagramas de causa e efeito para a medição de enxofre e de ponto de fulgor.

[38] Trabalho completo publicado em um congresso internacional foi intitulado "Uncertainties sources evaluation associated to sulfur and flash point in diesel fuel". O trabalho foi apresentado no XVIII IMEKO World Congress, Rio de Janeiro / Brasil.

A Figura 5.14 apresenta o diagrama de causa e efeito para a estimativa da incerteza de medição de enxofre em óleo diesel.

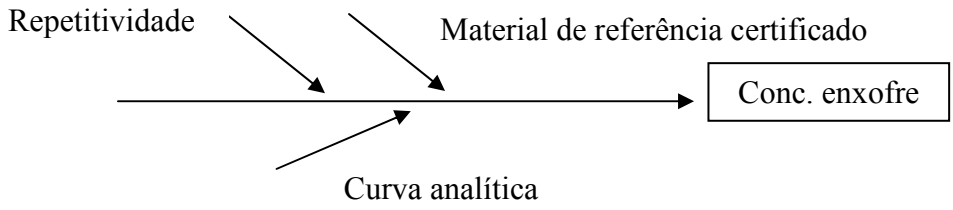
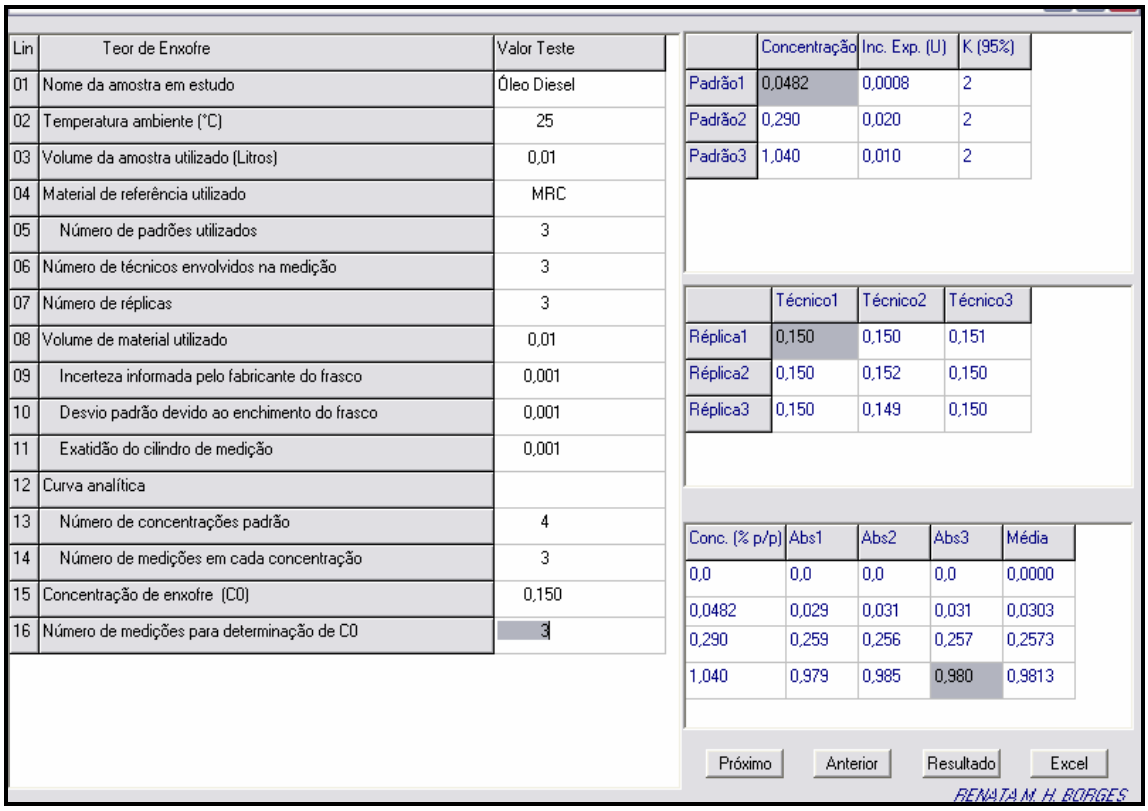


Figura 5.14. Diagrama de causa e efeito para a medição de enxofre em óleo diesel.

Para a elaboração da Figura 5.15 apresentada abaixo, foi seguido a metodologia proposta no Eurachem / CITAC Guide (Eurachem, 2000). Foram consideradas como contribuições para a estimativa da incerteza de medição do mensurando a repetitividade das medições obtidas pelo laboratório, a curva analítica e os materiais de referência utilizados.



Lin	Teor de Enxofre	Valor Teste
01	Nome da amostra em estudo	Óleo Diesel
02	Temperatura ambiente (°C)	25
03	Volume da amostra utilizado (Litros)	0,01
04	Material de referência utilizado	MRC
05	Número de padrões utilizados	3
06	Número de técnicos envolvidos na medição	3
07	Número de réplicas	3
08	Volume de material utilizado	0,01
09	Incerteza informada pelo fabricante do frasco	0,001
10	Desvio padrão devido ao enchimento do frasco	0,001
11	Exatidão do cilindro de medição	0,001
12	Curva analítica	
13	Número de concentrações padrão	4
14	Número de medições em cada concentração	3
15	Concentração de enxofre (C0)	0,150
16	Número de medições para determinação de C0	3

	Concentração	Inc. Exp. (U)	K (95%)
Padrão1	0,0482	0,0008	2
Padrão2	0,290	0,020	2
Padrão3	1,040	0,010	2

	Técnico1	Técnico2	Técnico3
Réplica1	0,150	0,150	0,151
Réplica2	0,150	0,152	0,150
Réplica3	0,150	0,149	0,150

Conc. (% p/p)	Abs1	Abs2	Abs3	Média
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0000
0,0482	0,029	0,031	0,031	0,0303
0,290	0,259	0,256	0,257	0,2573
1,040	0,979	0,985	0,980	0,9813

Figura 5.15. Tela do programa com as contribuições para a estimativa da incerteza de medição do mensurando, concentração de enxofre em óleo diesel.

Fonte: Elaboração própria.

A concentração de enxofre em óleo diesel foi calculada utilizando uma curva analítica preparada manualmente. Como pode ser observado na Figura 5.15, os padrões foram medidos 3 vezes cada e a curva analítica foi representada pela expressão $A_j = c_i.B_1 + B_o$ onde A_j é a j^{ésima} medida de absorvância do i^{ésimo} material de referência utilizado, C_i é a concentração do i^{ésimo} material de referência utilizado, B_1 é o coeficiente angular e B_0 é o ponto de interseção do eixo das ordenadas (coeficiente linear).

A incerteza associada à curva analítica foi calculada pela Equação 5.13 cujo o desvio-padrão residual s foi obtido através da Equação 5.14 e s_{xx}, pela Equação 5.15, onde p é o número de medições para determinar C_0, n é o número de medições para a curva analítica, C_0 é concentração de enxofre determinada, $\bar{C}$ é o valor médio dos

diferentes materiais de referência utilizados para a elaboração da curva analítica (para um número n de medições), i é o índice para o número de padrões de calibração e j é o índice para o número de medições para obter a curva analítica.

$$u_{C_0} = \frac{s}{B_1} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{\left(C_0 - \overline{C}\right)^2}{s_{xx}}}$$ Equação 5.13

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n} \left[A_j - (B_0 + B_1 \times C_j\right]^2}{n-2}}$$ Equação 5.14

$$s_{xx} = \sum_{j=1}^{n} (C_j - \overline{C})^2$$ Equação 5.15

A incerteza associada à repetitividade das leituras da amostra foi calculada pela Equação 5.16, onde s_{abs} é o desvio padrão das absorvâncias relativas às leituras da amostra, n é o número de determinações da amostra e B_1 é o coeficiente angular da curva analítica.

$$u_r = \frac{\sigma_{Abs}}{\sqrt{n}} . \frac{1}{B_1}$$ Equação 5.16

Para a avaliação da estimativa da incerteza de medição do ponto de fulgor em óleo diesel foi utilizada uma metodologia diferente, onde os desvios-padrão referentes à repetitividade e à reprodutibilidade foram considerados para o cálculo da incerteza expandida. O possível usuário do programa desenvolvido poderia utilizar uma avaliação de dois ou mais fatores que influenciam o processo de medição e calcular os desvios-padrão de interesse.

Os resultados obtidos para as duas metodologias escolhidas para a elaboração e publicação deste trabalho permitiram a determinação da concentração de enxofre igual a (0.250 ± 0.084) % massa e a de ponto de fulgor igual a (69.1 ± 1.1) ºC. Os resultados foram expressos utilizando-se um fator de abrangência igual a 2 para um nível de confiança igual a 95%.

Para o desenvolvimento do módulo do programa dedicado à estimativa da incerteza de medição da massa específica de gasolina e de óleo diesel foi utilizado como referência o trabalho publicado por Couto e Lemos (2002). Os autores determinaram a incerteza de medição da massa específica em gasolina. A Equação 5.17 apresenta a expressão da massa específica presente na norma ASTM D1298.

$$\rho_{20^0C} = \rho_{20(1)} + \left\{ \frac{\left[\left(\rho_{medido} - \rho_1 \right) \cdot \left(\rho_{20(2)} - \rho_{20(1)} \right) \right]}{\rho_2 - \rho_1} \right\} \qquad \text{Equação 5.17}$$

onde:

ρ_{20^oC} = massa específica do produto a 20°C;

$\rho_{20(1)}$ = 0,7893 g/cm³ (massa específica tabelada, Conselho Nacional de Petróleo (CNP), (ANP,1970);

ρ_{medida} = 0,7852 g/cm³ (massa específica medida pelo densímetro na temperatura de 26^0C);

ρ_1 = 0,785 g/cm³ (massa específica tabelada, CNP, 1970);

ρ_2 = 0,786 g/cm³ (massa específica tabelada, CNP, 1970);

$\rho_{20(2)}$ = 0,7903 g/cm³ (massa específica tabelada, CNP, 1970).

A Figura 5.16 apresenta a tela do programa desenvolvido, onde podem ser observadas as diferentes contribuições para a incerteza de medição do mensurando, massa específica. Assim como o resultado disponibilizado na referência, a contribuição de incerteza referente ao densímetro é de mais de 90% da incerteza padrão combinada da massa específica da gasolina. Como a massa específica é uma grandeza que regula

um processo de custódia e sendo também o capital do desperdício bastante elevado, os autores afirmam que se justificariam esforços para a melhoria da incerteza de medição da massa específica da gasolina utilizando-se um densímetro de melhor exatidão do que o recomendado pela norma ASTM D 1298.

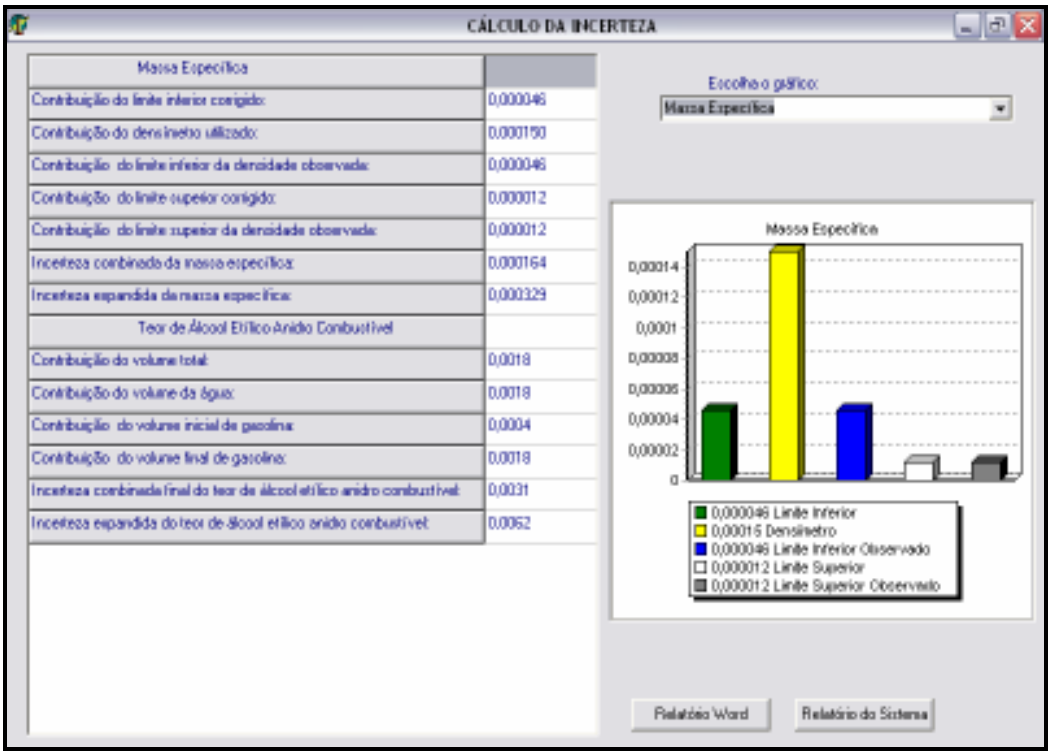


Figura 5.16. Tela do programa com resultados para a estimativa da incerteza de medição dos mensurandos, massa específica e teor de álcool etílico anidro combustível.

Fonte: Elaboração própria.

Como pôde ser observado na Figura 5.16 também são apresentados os resultados da estimativa da incerteza de medição do teor de álcool etílico anidro combustível. Para a elaboração de tal módulo os dados também se basearam na referência publicada por Couto e Lemos (2002). Ao escolher um outro gráfico, automaticamente as contribuições consideradas para a estimativa da incerteza do teor de álcool etílico anidro é disponibilizada.

A Equação 5.18 apresenta a expressão do teor de álcool etílico anidro combustível presente na norma NBR 13992.

$$C\% = \frac{(V_{(água+álcool)} - V_{i(água)})}{V_{i(gasolina)}} * 100$$ Equação 5.18

onde:

$C\%$, teor de álcool etílico anidro combustível,
$V_{(água+álcool)}$, volume final de água + álcool,
$V_{i(água)}$, volume inicial de água,
$V_{i(gasolina)}$, volume inicial de gasolina.

A referência utilizada para a elaboração destes módulos do programa desenvolvido consta como uma das poucas existentes no âmbito internacional. Em seguida a esta publicação, Couto (2006) fez uma nova avaliação da estimativa da incerteza de medição da massa específica da gasolina, porém comparando tal metodologia com a simulação numérica seguindo o método Monte Carlo. Os resultados foram bastante similares e reafirmaram o estabelecimento da confiabilidade metrológica dos dados experimentais na medição da massa específica da gasolina obtidos pelo LABCOM. Além disso, ainda como conclusão do trabalho o autor reafirmou que o valor preponderante na incerteza de medição da massa específica da gasolina é aquele referente ao densímetro recomendado pela norma ASTM D 1298, justificando um investimento de recursos para o desenvolvimento de um densímetro de melhor qualidade metrológica.

Cabe salientar que as Figuras apresentadas apenas buscam exemplificar a ferramenta desenvolvida, identificando que etapa dos referidos métodos analíticos contribuíram, em maior percentual, para a incerteza final do resultado. Os testes estatísticos iniciais que possibilitaram a análise do desempenho dos operadores permitiram visualizar que o treinamento é fundamental para a homogeneidade e confiabilidade dos resultados. Ainda cabe salientar a necessidade dos laboratórios que executam essas análises de realizar esforços de modo a evidenciar a sua competência e confiabilidade metrológica dos seus resultados, principalmente nestes ensaios, já que em nível de Brasil, estes contribuem para a especificação da qualidade dos combustíveis automotivos.

Dando continuidade ao desenvolvimento da tese, uma outra ferramenta computacional foi desenvolvida, baseando-se na Figura 5.17. Atualmente, sabe-se da dificuldade em se obter um modelo matemático que evidencie todas as fontes que podem contribuir para a estimativa da incerteza de medição do mensurando. Baseando-se nesta condição, várias publicações vêm disponibilizando metodologias para tal estimativa, culminando com a publicação do documento elaborado pela *European Federation of National Associations of Measurement, testing and Analytical Laboratories*, EUROLAB (Eurolab, 2007). Cabe salientar que a Figura 5.17 proveniente do documento publicado pela Eurolab foi elaborada a partir da publicação de Désenfant e Priel (2006).

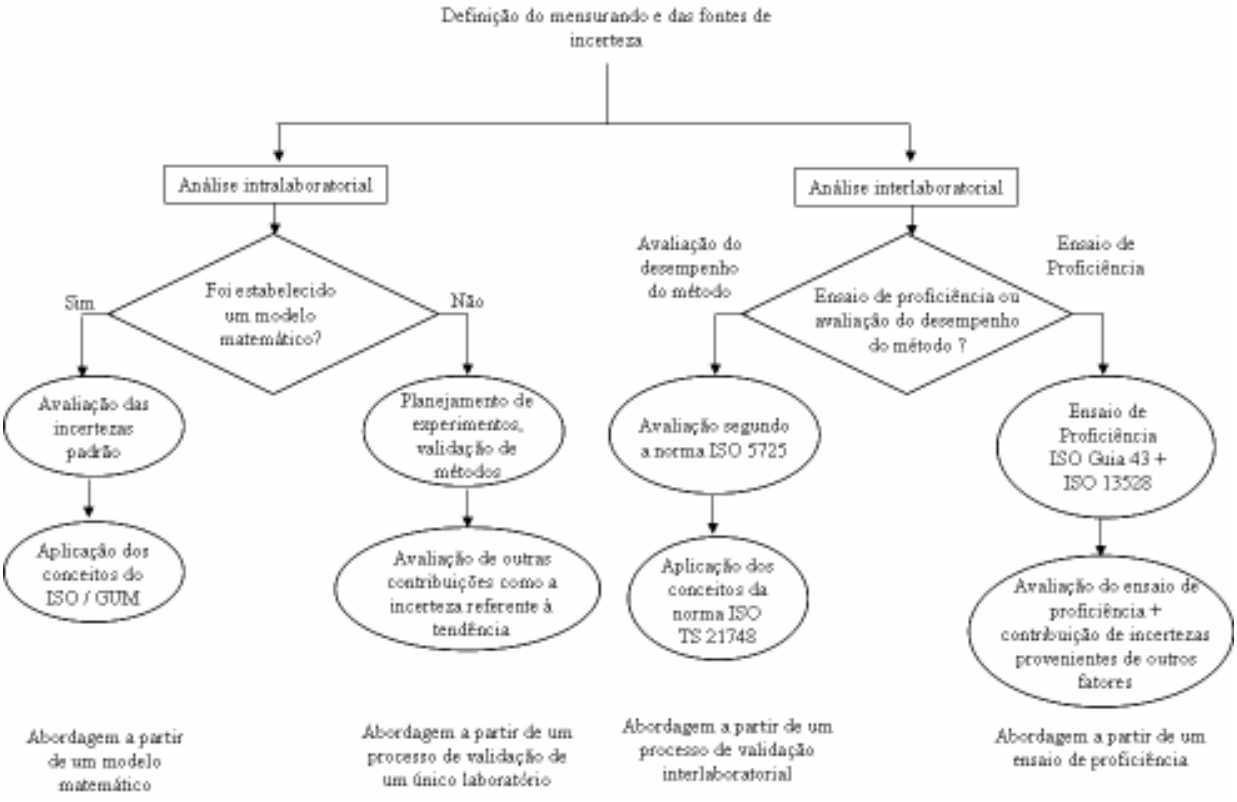


Figura 5.17. Fluxograma para a estimativa da incerteza de medição.

Fonte: Désenfant e Priel, 2006 e Eurolab, 2007.

Analisando-se a Figura 5.17 pode-se observar que dentro de um laboratório um analista pode utilizar os resultados de medição e seguir um modelo matemático, aplicando os conceitos do ISO / GUM ou utilizar dados referentes à validação interna da metodologia analítica. Ambas as situações são abordadas no programa apresentado ao longo deste Capítulo.

Entretanto, o referido documento também permite que o laboratório utilize resultados provenientes de uma comparação interlaboratorial, sendo esta com objetivos de validar uma metodologia ou de apenas avaliar o desempenho dos laboratórios participantes de um ensaio de proficiência, para estimar a incerteza de medição do mensurando de interesse.

Como já discutido no Capítulo 3, a participação em uma comparação interlaboratorial é primordial para a garantia da confiabilidade dos resultados de medição de um laboratório. Desta forma, um programa foi desenvolvido, apresentado no próximo Capítulo, para a avaliação estatística de uma comparação interlaboratorial, permitindo uma ferramenta aos analistas capaz de avaliar tal comparação e, caso seja de interesse, utilizar tais resultados para a estimativa de incerteza de medição do mensurando.

CAPÍTULO 6

6. A Importância das Comparações Interlaboratoriais

A importância das comparações interlaboratoriais vem se constituindo num instrumento para validação de metodologias analíticas e também para garantia da qualidade dos resultados de medições. No Capítulo 3 foi apresentada uma pesquisa no âmbito da ILAC (*International Laboratory Accreditation Co-operation*) que contou com a participação de 51 países e culminou com a demanda por treinamento especializado em áreas como validação de métodos, incerteza de medição e comparações interlaboratoriais.

No que tange à normalização desta área específica cabe fazer um breve histórico sobre as etapas já estabelecidas em âmbito nacional e internacional.

A ABNT no âmbito do CB-25 (Comitê Brasileiro da Qualidade) organizou a tradução do ISO Guide 43 publicado em 1997. O Guia traduzido e publicado em 1999 aponta orientações para três áreas distintas:

- a distinção entre o uso de comparações interlaboratoriais para ensaios de proficiência e para outros propósitos,
- o desenvolvimento e a operação de comparações interlaboratoriais para uso em programas de ensaios de proficiência,
- a seleção e o uso de programas de ensaios de proficiência por organismos de acreditação de laboratórios.

Cabe salientar que o ABNT ISO/IEC Guia 43 encontra-se dividido em duas partes, sendo a primeira voltada à definição dos princípios e descrição dos fatores os quais convém que sejam considerados na organização e condução de ensaios de proficiência. Já a segunda parte do Guia descreve como os organismos de acreditação de

laboratórios selecionam e utilizam programas de ensaios de proficiência para avaliar a competência técnica dos laboratórios

No ABNT ISO/IEC Guia 43-1 (ABNT, 1999) consta que as comparações interlaboratoriais podem ser empregadas, por exemplo, para:

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

De acordo com o ABNT ISO/IEC Guia 43-1, os ensaios de proficiência constituem-se no uso de comparações interlaboratoriais com o propósito de determinar o desempenho de laboratórios individuais para ensaios ou medições específicos e monitorar o desempenho contínuo de laboratórios. No entanto, o Guia informa que os resultados de um ensaio de proficiência podem ser utilizados como informações a todos os propósitos citados acima.

Em 2005, através da publicação do documento que define a política de participação em atividades de ensaios de proficiência nacionais e internacionais, a ILAC declara que ensaios de proficiência constituem uma ferramenta para o processo de harmonização dos acordos multilateriais e bilaterais e reconhece que os bons desempenhos em atividades de ensaio de proficiência devem ser considerados nos processos de acreditação de laboratórios operados pelos organismos de acreditação (ILAC, 2005). A política estabelecida pela ILAC demanda que os organismos sejam capazes de avaliar se a participação dos laboratórios acreditados é efetiva e que as ações corretivas necessárias sejam executadas. O documento esclarece que convém que os organismos de acreditação apóiem o uso de programas de ensaios de proficiência que atendam às recomendações do ABNT ISO/IEC Guia 43-1 ou ILAC-G13, quando aplicável.

Segundo o documento ILAC G22 (ILAC, 2004a), os ensaios de proficiência são uma das ferramentas para se avaliar os laboratórios de ensaios acreditados, porém tais comparações devem ser realizadas incluindo etapas de planejamento, de preparo de amostras, de interpretação de resultados e de documentação de todo o processo, de forma competente e cuidadosa. De acordo com a referência citada, a competência de um provedor de ensaios de proficiência deve ser avaliada segundo os requisitos do ABNT ISO/IEC Guia 43-1 e do ILAC G-13. Além disso, é enfatizado que aspectos relacionados à relação custo-benefício e a adequação ao propósito devem ser considerados ao se considerar os resultados de um ensaio de proficiência por parte de organismo de acreditação para avaliar laboratórios acreditados.

Até o momento da publicação deste documento, não havia uma norma elaborada no âmbito da ISO, por exemplo, que tratasse de forma harmonizada da avaliação estatística dos resultados de um ensaio de proficiência. O documento ressalta que as comparações interlaboratoriais poderiam ser utilizadas para propósitos diferentes dos ensaios de proficiência, como a validação de métodos analíticos onde os critérios estabelecidos na norma ISO 5725 (partes 1 a 6) devem ser aplicados, a caracterização de materiais de referência e a avaliação realizada pelo próprio laboratório sobre o seu sistema da qualidade ao participar de uma comparação interlaboratorial. Diante de tais

variabilidades, no documento é ressaltado que os avaliadores pertencentes ao quadro de pessoal dos organismos de acreditação devem demonstrar conhecimento sobre a interpretação do valor designado[39] e sobre os critérios de aceitação em todos os tipos de ensaios de proficiência, visando minimizar avaliações incorretas sobre os resultados dos laboratórios participantes, sobre as normas técnicas utilizadas na organização e avaliação estatística dos ensaios de proficiência, além de demonstrar competência no uso dos diferentes tipos de ensaios de proficiência visando adequá-los ao propósito de cada laboratório acreditado.

6.1. Provedores de Ensaios de Proficiência

Um item abordado neste referido documento foi a questão do reconhecimento da competência dos provedores de ensaios de proficiência. Com isso, cabe salientar que através da Assembléia Geral que acontece anualmente, a ILAC aprovou três resoluções visando atender às necessidades dos organismos de acreditação por critérios consistentes de avaliação de competência técnica de provedores de ensaios de proficiência (ILAC, 2004b):

- Resolução GA 9.12 solicita uma revisão urgente do ABNT ISO/IEC Guia 43 (parte 1 e parte 2) e a mudança do seu *status* para norma,
- Resolução GA 9.13 reconhece a necessidade dos membros da ILAC utilizarem requisitos harmonizados na acreditação de provedores de EP e endossa o uso do ILAC-G13 e do ABNT ISO/IEC Guia 43 como critérios básicos para a acreditação desses organismos,
- Resolução GA 9.14 endossa a revisão do texto do ILAC-G13 publicado em 2000 enquanto o ABNT ISO/IEC Guia 43 estiver sendo revisado.

[39] Valor designado consiste no valor atribuído a uma grandeza específica e aceito, às vezes por convenção, como tendo uma incerteza apropriada para uma dada finalidade (ABNT, 1999).

Monnery (2006) afirma que a acreditação de provedores de ensaios de proficiência iniciada pelo organismo de acreditação da Inglaterra (*United Kingdom Accreditation Service*, UKAS) permitiu uma melhoria nos serviços oferecidos pelos laboratórios acreditados pelo organismo, além de que os avaliadores técnicos envolvidos no processo de acreditação perceberam que os benefícios relativos à acreditação dos provedores de ensaios de proficiência estavam relacionados com uma melhor documentação sobre os programas, incluindo a elaboração de relatórios mais claros e objetivos, além de propiciar uma maior conscientização dos analistas dos laboratórios participantes sobre a importância de tais programas.

6.1.1. Acreditação de Provedores de Ensaios de Proficiência

Em novembro de 2006, na Assembléia Geral da ILAC, foi aprovada a Resolução GA 10.26, instituindo que a acreditação de provedores de ensaios de proficiência deverá ser considerada a sua inclusão no acordo de reconhecimento mútuo no âmbito da ILAC, cabendo ainda a harmonização dos procedimentos relevantes a esta atividade (ILAC, 2006). Tal fato leva a uma consideração importante: o Brasil, visando garantir a confiabilidade metrológica dos laboratórios nacionais, deveria disponibilizar tal atividade de acreditação. A Cgcre / Inmetro vem trabalhando de forma a garantir que os provedores de ensaios de proficiência nacionais possuam a sua competência técnica reconhecida, porém tal projeto ainda está em fase de elaboração.

Além disso, segundo Schmidt *et al.* (2006) duas pesquisas foram realizadas, entre 2004 e 2005, tendo como público-alvo os provedores de ensaio de proficiência. Os principais objetivos foram explorar a situação quanto à acreditação e identificar o interesse em buscar o reconhecimento da competência técnica por parte de tais provedores. A primeira pesquisa contou com a participação de 15 países europeus com 110 respostas avaliadas e a segunda contou com 50 respostas provenientes de 32 países, envolvendo outros continentes. Foi possível observar que, 17% de todos os questionários respondidos representaram provedores acreditados, além de permitir avaliar que, aproximadamente 60% do total de provedores entrevistados possuem interesse em obter a acreditação. As pesquisas também permitiram adquirir informações

relevantes quanto a não harmonização dos documentos utilizados para se avaliar a competência técnica de um provedor, a percepção por parte do provedor que os seus clientes têm total interesse que possua a acreditação (73% dos provedores responderam de forma positiva), além de afirmar que os programas de ensaio de proficiência existentes aplicam metodologias estatísticas consideravelmente diferentes.

Como foi abordado anteriormente, uma comparação interlaboratorial também pode ser utilizada no processo de caracterização de um material de referência. O processo de caracterização e a posterior certificação serão discutidos posteriormente, ainda neste Capítulo. Entretanto, ao se sinalizar a importância da acreditação de provedores de ensaios de proficiência, cabe também enfatizar que a acreditação de produtores de materiais de referência torna-se crucial para o desenvolvimento desta área de atuação, possibilitando o reconhecimento da competência técnica dos produtores de materiais de referência, impactando diretamente na cadeia da rastreabilidade metrológica existente em um país.

Na Assembléia Geral da ILAC realizada em 2005, foi aprovada uma Resolução (ILAC GA 9.28) visando dar continuidade às Resoluções ILAC GA 8.11 e 8.12 aprovadas na Assembléia Geral de 2004. A referida Resolução instituiu que a acreditação de produtores de materiais de referência seguindo o ABNT ISO Guia 34, em combinação com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, deve ser incluída no acordo de reconhecimento da ILAC, fator estratégico ao organismo de acreditação brasileiro que ainda não disponibiliza tal atividade de acreditação aos possíveis produtores nacionais. Cabe salientar que, em 1996, no âmbito do ISO REMCO[40], foi produzido o ISO Guide 34 que trata dos requisitos gerais para a competência de produtores de materiais de referência. O Guia foi revisado em 2000 e adotado como base para a acreditação em várias partes do mundo.

A partir de tal Resolução, é necessário que produtores de materiais de referência sejam capazes de demonstrar a qualidade das matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento dos materiais de referência, assim como prover um sistema da

[40] REMCO consiste no ***Re**ference **M**aterial **Co**mmittee*.

qualidade contemplando treinamento de pessoal, elaboração de relatórios de análise dos materiais de referência desenvolvidos, emissão de certificados, entre outros parâmetros visando demonstrar a competência técnica na produção dos materiais de referência (ILAC, 2005).

Como atualmente alguns organismos de acreditação já vêm disponibilizando as modalidades de acreditação citadas acima, foi realizado um levantamento nos seguintes organismos de acreditação, visando quantificar os provedores de ensaios de proficiência e os produtores de materiais de referência já acreditados: *National Association of Testing Authorities, Australia* (NATA), *Raad voor Acreditatie* (RvA*), American Association for Laboratory Accreditation* (A2LA), *Standards Council of Canada* (SCC), *China National Accreditaion Service for Conformity Assessment* (CNAS), *United Kingdom Accreditation Service* (UKAS)*, Belgian Accreditation Council* (BELTEST), *Association chargée de l'accréditation des laboratoires, organismes certificateurs et d'inspection* (COFRAC) *e South African National Accreditation System* (SANAS). A Tabela 6.1 apresenta o resultado deste levantamento demonstrando que, apesar da acreditação de produtores de materiais de referência constituir um ponto a ser incluído no acordo de reconhecimento mútuo da ILAC, existem mais provedores de ensaios de proficiência acreditados. Ainda assim, os dados apresentados demonstram que existem poucos produtores de materiais de referência e provedores de ensaios de proficiência acreditados, sendo o organismo de acreditação australiano (NATA) o de maior representatividade em âmbito internacional. Como discutido no Capítulo 3, ao avaliar o número de ensaios de proficiência organizados para petróleo e derivados, pôde-se notar que dentre os 58 registros observados no EPTIS, apenas um possuía a sua competência reconhecida para prover ensaios de proficiência. Tal competência foi avaliada pelo organismo de acreditação holandês (*Raad voor Accreditatie*, RvA), garantindo ao *Institute for Interlaboratory Studies* (iis) um diferencial perante os demais provedores. Este Instituto promove ensaios de proficiência periódicos tendo como matrizes gasolina, óleo diesel, biodiesel, querosene de aviação, óleo cru, entre outros.

A acreditação de produtores de materiais de referência constitui-se em uma nova modalidade como pode ser percebido através do exemplo do UKAS. Em 30 de junho de

2006, o organismo inglês concedeu a acreditação a cinco produtores de materiais de referência de acordo com a ISO Guide 34 e a ISO/IEC 17025, representando a realização de um projeto que estava sendo desenvolvido desde 2003 (Monnery, 2006).

Como as ações do Inmetro, como um Instituto Nacional de Metrologia, estão voltadas para a confiabilidade metrológica na área ambiental, de saúde e de segurança do cidadão brasileiro, a implantação de um programa direcionado à produção de materiais de referência certificados calcada nos princípios acima citados, permitiria às redes brasileiras de laboratórios de ensaios e de calibração uma rastreabilidade nas medições e, conseqüente, maior confiabilidade e reconhecimento dos resultados obtidos pelos laboratórios, reduzindo assim, a evasão de divisas dos mesmos e garantindo os mercados internos e externos.

Tabela 6.1. Produtores de materiais de referência e provedores de ensaio de proficiência acreditados pelos organismos de acreditação pesquisados.

Organismo acreditador	País	Produtores de materiais de referência acreditados	Provedores de ensaio de referência acreditados
NATA	Austrália	12	18
RvA	Holanda	-	11
A2LA	EUA	3	15
SCC	Canadá	-	5
CNAS	China	2	12
UKAS	Inglaterra	5	10
BELTEST	Bélgica	2	-
COFRAC	França	-	16
SANAS	África do Sul	-	4

Fonte Elaboração própria a partir dos dados fornecidos pelos organismos de acreditação pesquisados em suas respectivas *homepages*. (acesso em 30 de março de 2007).

Cabe salientar que, apenas em 2004, na Assembléia Geral da ILAC, foi estabelecido o primeiro grupo de especialistas formado por 90 representantes incluindo os referentes aos organismos de acreditação, aos provedores de ensaios de proficiência e aos Institutos Nacionais de Metrologia. Este Grupo Consultivo sobre Ensaios de

Proficiência no âmbito da ILAC, criado através da Resolução GA 8.22, estabeleceu que um documento orientativo sobre a aplicação de conceitos técnicos relacionados aos estudos de homogeneidade e de estabilidade seria estabelecido e que a ILAC deveria possuir uma política sobre os critérios harmonizados para a acreditação de provedores de ensaios de proficiência, incluindo o ILAC G13 e o ABNT ISO/IEC Guia 43. Desta forma, o Comitê Técnico formado reforçou a necessidade da revisão dos documentos citados acima (ILAC, 2005).

O documento estabelecido pela ILAC denominado ILAC G13, sob o título "ILAC Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes", foi revisado e publicado em julho de 2007 (ILAC, 2007). Tal documento aborda os elementos técnicos do ABNT ISO/IEC Guia 43 e os elementos relevantes da ABNT NBR ISO/IEC 17025, incluindo requisitos de sistema de gestão e técnicos, envolvendo os estudos referentes à homogeneidade, à estabilidade e à caracterização das amostras utilizadas nos ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais. Enquanto o ABNT ISO/IEC Guia 43 pode ser aplicado aos vários tipos de comparações interlaboratoriais, o ILAC G13 pode apenas ser aplicado à coordenação de ensaios de proficiência, sendo direcionado aos provedores que pretendem demonstrar a sua competência técnica através de reconhecimento formal por parte um organismo de acreditação. Cabe ainda salientar que tal documento, antes publicado em 2000, teve a sua revisão sob a responsabilidade do Grupo Consultivo sobre Ensaios de Proficiência no âmbito da ILAC, cabendo a sua aprovação na Assembléia Geral da ILAC de 2007.

O ILAC G13 encontra-se dividido em requisitos do sistema de gestão, incluindo os relacionados à organização do provedor de ensaio de proficiência, como:

- a necessidade de se estabelecer o pessoal técnico envolvido na coordenação dos ensaios de proficiência,

- as políticas, procedimentos e instruções relacionadas aos ensaios de proficiência,

- os mecanismos necessários à garantia da qualidade dos resultados emitidos pelo provedor,

- a realização de auditorias internas e análises críticas sobre as possíveis não-conformidades apontadas.

No que diz respeito aos requisitos técnicos, o ILAC G13 enfatiza, no item 3.1.3, que os resultados de medição dos estudos necessários à elaboração de um ensaio de proficiência, assim como as análises estatísticas pertinentes, devem ser realizadas ou supervisionadas por um gerente da qualidade que tenha sua competência técnica evidenciada, cabendo ao provedor estabelecer os critérios mínimos de qualificação e experiência para os demais integrantes da organização. Um outro requisito bastante importante diz respeito ao planejamento do ensaio de proficiência, devendo, segundo o item 3.3.1, o provedor identificar e planejar os processos que afetam diretamente a qualidade do programa e assegurar que estejam seguindo os procedimentos previamente estabelecidos.

6.1.2. A Gestão dos Provedores de Ensaios de Proficiência

A Tabela 6.2 apresenta alguns dos principais requisitos descritos no ILAC G13, incluindo a abordagem referente à questão do preparo das amostras a serem utilizadas na comparação, onde fica estabelecido através do item 3.3.2 que as mesmas devem ser suficientemente homogêneas para o propósito do programa. O item 3.3.3 sinaliza a importância de se aplicar técnicas estatísticas para se avaliar a homogeneidade do material e também para garantir que o mesmo se mantém estável, inclusive sob condições desfavoráveis como durante o transporte do mesmo, onde a influência do ambiente pode ser relevante. Como conseqüência, no item 3.3.4 do documento é enfatizado que o provedor deve documentar o modelo estatístico e as técnicas de análise dos resultados utilizadas, além de considerar os seguintes aspectos:

- a exatidão necessária à determinação do mensurando, assim como à estimativa da incerteza de medição do mensurando de interesse de um determinado ensaio de proficiência,

- o número mínimo de participantes no programa de forma que viabilize a avaliação dos resultados de medição disponibilizados pelos mesmos,

- o número mínimo de determinações a serem realizadas por cada laboratório participante de forma que viabilize a avaliação do desempenho dos laboratórios,

- os procedimentos a serem utilizados para determinação do valor designado e, quando apropriado, a incerteza de medição,

- os procedimentos a serem utilizados para a identificação e, se necessário, remoção de valores extremos (*outliers*),

- os procedimentos para avaliação da homogeneidade e da estabilidade das amostras utilizadas nos ensaios de proficiência (ILAC, 2007).

Tabela 6.2. Principais requisitos delineados no documento ILAC G13.

Requisitos do Sistema de Gestão	Requisitos Técnicos
- Organização, - Controle da documentação, - Avaliação dos serviços sub-contratados, de solicitações e de fornecedores, - Realização de auditorias internas e análises críticas sobre as possíveis não-conformidades observadas, - Implantação das ações corretivas pertinentes.	- Treinamento e qualificação de pessoal técnico envolvido em cada programa de ensaio de proficiência, - Controle da documentação e das condições ambientais, - Organização e planejamento de preparo e distribuição das amostras aos laboratórios participantes, - Estudos de caracterização, de homogeneidade e de estabilidade dos materiais produzidos para o propósito de cada programa de ensaio de proficiência, - Análise estatística de todos os resultados obtidos, incluindo a análise de desempenho dos laboratórios participantes de cada ensaio de proficiência. - Elaboração e submissão de relatórios contendo os dados obtidos, incluindo a codificação necessária para manter a confidencialidade dos laboratórios participantes.

Fonte: Elaboração própria a partir dos requisitos expostos no ILAC G13 (ILAC, 2007).

Cabe destacar que o Apêndice A do ILAC G13 apresenta os métodos estatísticos comumente utilizados para a análise dos resultados de medição obtidos com a realização de um ensaio de proficiência. Em 2005, foi publicada a norma ISO 13528 com o objetivo de orientar os provedores sobre a seleção e uso dos procedimentos estatísticos a serem utilizados para o tratamento dos dados de um ensaio de proficiência. Tal norma foi elaborada no âmbito do ISO / TC 69 (*Technical Committee on Applications of Statistical Methods*) e adotada como referência para a abordagem estatística evidenciada

como necessária no ILAC G13. Como conseqüência à publicação da ISO 13528, em 2006, foi publicado um documento envolvendo a participação de organizações como a ISO, a IUPAC e a AOAC visando a disponibilização de uma orientação harmonizada a ensaios de proficiência voltados à área da química analítica. Para os estudos de homogeneidade e de estabilidade, consta no documento a afirmação que os conceitos descritos na ISO Guide 35 devem ser utilizados, porém há a possibilidade de que os critérios descritos na ISO 13528 e no *The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories* sejam seguidos (ILAC, 2007).

Em adição à garantia da confiabilidade metrológica no País, um programa de acreditação de provedores de ensaios de proficiência permitirá à Cgcre/Inmetro garantir que os resultados emitidos por tais provedores tenham maior confiabilidade, já que os provedores passarão por sistemáticas avaliações, pautadas em normas e documentos internacionais, visando evidenciar a competência técnica de tais provedores. Para tanto, consta no Relatório de Atividades do Inmetro publicado em 2005 que, neste mesmo ano, já foram iniciadas as atividades de treinamento para a qualificação dos técnicos de nível superior e de apoio administrativo do organismo de acreditação focando o ABNT ISO/IEC Guia 43 (Inmetro, 2005).

Neste mesmo Relatório de Atividades consta que a Diretoria de Metrologia Científica e Industrial está se desenvolvendo na área de ensaios de proficiência, promovendo programas no âmbito de uma Coordenação. Consta a realização de programas em diferentes matrizes, como cachaça, água, mamão, manga e misturas gasosas (Inmetro, 2005).

No que diz respeito aos laboratórios nacionais aptos a realizarem análises de combustíveis automotivos, a Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do Inmetro iniciou o primeiro ensaio de proficiência em álcool etílico anidro combustível. Para os estudos de homogeneidade, de estabilidade e de caracterização das amostras de álcool etílico estão envolvidas duas Divisões da referida Diretoria: a Divisão de Metrologia Química e a Divisão de Metrologia Mecânica. As amostras foram preparadas e disponibilizadas pelo Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) e cedidas ao

Inmetro. Para esta primeira comparação interlaboratorial serão analisados os seguintes parâmetros: teor alcoólico, condutividade eletrolítica, teor de água, pH e massa específica. Ainda segundo o "Protocolo nº 002/2007 (PEP-Dimci) - EP em Álcool Etílico Anidro Combustível", o relatório final contendo a avaliação estatística dos resultados emitidos pelos laboratórios participantes será disponibilizado em 28 de setembro de 2007. Em relação a outros combustíveis automotivos ainda não foram realizadas comparações interlaboratoriais no âmbito da Dimci, porém cabe destacar que encontra-se na sua segunda edição, o ensaio de proficiência por comparação interlaboratorial envolvendo os laboratórios responsáveis pelas análises das emissões dos gases de escapamento dos veículos leves comercializados no País (Inmetro, 2007d). A primeira comparação ocorreu no ano de 2004 e contou com o apoio da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva. Já a segunda ocorreu entre outubro de 2005 a agosto de 2006, também contando com o investimento dos laboratórios pertencentes à AEA, visto que o "rep car[41]" foi também cedido por um dos laboratórios participantes e os custos de locomoção de tal veículo foram de responsabilidade de cada laboratório integrante da comparação. Pode-se perceber que o investimento na participação de cada laboratório não é pequeno, visto que cada um deve realizar os ensaios durante uma semana, interferindo na sua rotina de análise e, em seguida, viabilizar o transporte do veículo até o próximo laboratório participante. Cada laboratório participante aplicou os conceitos e o procedimento descrito na norma NBR 6601 revisada e publicada em 2005 e, os resultados de medição foram expressos em quantidade de poluentes (CO, CO_2, NO_x, hidrocarbonetos totais, hidrocarbonetos não-metano e aldeídos) em g/km (Inmetro, 2006).

A Tabela 6.3 apresenta as instituições que participaram da segunda comparação interlaboratorial em emissões veiculares e a sua condição como acreditada pela Cgcre / Inmetro, segundo os requisitos da norma ABNT NBR ISO / IEC 17025. Pode-se notar que tal comparação contou com a participação de 13 laboratórios, constituindo-se os mesmos participantes da primeira comparação realizada em 2004. Desta forma, pode-se

[41] *Rep car* é considerado veículo leve do ciclo OTTO que possui histórico de medições confiáveis e dentro dos limites de variação toleráveis, podendo ser considerado como veículo de referência. Com a utilização de tal veículo pode-se reproduzir o funcionamento de um veículo padrão com histórico de repetitividade comprovado em situações padronizadas (ABNT, 2005).

considerar que há uma conscientização por parte de tais laboratórios sobre a importância da comparação de seus resultados de medição e, além disso, de utilizar tais relatórios como uma ferramenta para o controle da qualidade do seu respectivo laboratório. Além disso, mais de 53% dos laboratórios possuem acreditação, fato que proporciona uma melhor discussão dos resultados obtidos quando comparados com a primeira comparação realizada, visto que tais laboratórios possuem pessoal técnico treinado e sua competência reconhecida, segundo os requisitos da norma ABNT NBR ISO / IEC 17025.

Tabela 6.3. Instituições que participaram da segunda comparação interlaboratorial em emissões veiculares e a sua condição como acreditada pela Cgcre / Inmetro.

Instituição	Acreditação (Sim ou Não)
Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB	Sim
Daimler Chrysler	Não
Delphi Automotive Systems do Brasil	Sim
Fiat Automóveis S/A – Filial Mecânica	Sim
Ford Motor Company Brasil Ltda	Sim
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC	Não
General Motors do Brasil Ltda	Sim
Instituto Tecnologia para o Desenvolvimento LACTEC	Não
Magneti Marelli Controle Motor	Não
Petróleo Brasileiro S.A - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento	Não
Robert Bosch Ltda	Sim
Umicore Brasil Ltda	Não
Volkswagen do Brasil Ltda	Sim

Fonte: Elaboração própria a partir do Relatório final da segunda comparação interlaboratorial (Inmetro, 2006) e através de um levantamento na base de dados do Inmetro sobre o escopo de acreditação dos laboratórios de emissões veiculares nacionais (www.inmetro.gov.br). Acesso em março de 2007.

Como o tema "combustíveis automotivos" foi utilizado para demonstrar a utilização de ferramentas computacionais desenvolvidas com base nos conceitos da metrologia, cabe discutir os ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais existentes no Brasil para tais matrizes. Como foi apresentado no Capítulo 3, através da Tabela 3.9, as organizações que promovem ensaios de proficiência são o Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP), a Associação Rede de Metrologia

e Ensaios do Rio Grande do Sul e a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Desde o início desta tese foram feitos levantamentos sobre os parâmetros envolvidos nas comparações organizadas por tais organizações, além das matrizes de interesse. A Tabela 6.4 apresenta um resumo dos últimos relatórios emitidos pelas organizações, incluindo as técnicas estatísticas abordadas por cada uma delas. Cabe salientar que foi submetido um questionário ao IBP, ao Inmetro e à ANP contendo questionamentos sobre as análises estatísticas realizadas para a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes, além das possíveis análises realizadas previamente à submissão das amostras aos laboratórios como as referentes aos estudos de homogeneidade e de estabilidade (Anexo II). Os questionários respondidos foram recebidos no início de maio de 2007.

Ao se observar a Tabela 6.4 pode-se notar que o IBP e Associação Rede de Metrologia e Ensaios do Rio Grande do Sul realizaram ensaios de proficiência envolvendo a matriz óleo diesel. Já a ANP, na sua função de agência reguladora, vem realizando comparações interlaboratoriais para a avaliação dos laboratórios que participam do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis. O Inmetro, através da Coordenação de Programas de Ensaios de Proficiência (PEP-DIMCI), está iniciando a primeira comparação entre laboratórios capazes de analisar parâmetros físico-químicos em álcool etílico anidro. Pode-se observar que os provedores nacionais envolvidos na pesquisa realizada, nem sempre realizam e apresentam os resultados dos estudos de homogeneidade e de estabilidade das amostras preparadas para a realização dos ensaios de proficiência em questão. O IBP apesar de não realizar tais estudos evidenciou que vem implantando tais metodologias para a análise dos materiais produzidos para utilização nas comparações. Já a ANP informou que realiza os estudos de homogeneidade, mas não os de estabilidade, fator que deveria ser considerado pela Agência já que um interlaboratorial envolve o envio de amostras para diferentes partes do País com diferentes situações de temperatura e umidade, podendo levar a alterações nas condições das amostras. É válido enfatizar que vários provedores internacionais, incluindo Institutos Nacionais de Metrologia, vêm inserindo tais estudos nos seus planejamentos e, consequentemente, nos respectivos relatórios finais das comparações interlaboratoriais, viabilizando não só maiores informações sobre as amostras

analisadas, assim como disseminando o conhecimento sobre o preparo de material de referência utilizado em uma comparação interlaboratorial. Conforme apresentado no Capítulo 3, as definições sobre materiais de referência e materiais de referência certificados foram revisadas e publicadas em 2006, cabendo a disseminação de que qualquer material utilizado em uma comparação interlaboratorial deve ser suficientemente homogêneo e estável para o propósito da comparação, sendo este caracterizado como um material de referência.

Tabela 6.4. Resumo sobre os principais pontos sobre os provedores nacionais de ensaio de proficiência tendo como matrizes combustíveis automotivos.

Provedor	Matriz utilizada	Número de laboratórios	Técnica estatística	Disponibilizados estudos de homogeneidade e de estabilidade das amostras (Sim / Não)
IBP	Óleo diesel.	16	Aplicação do documento *Guide to NATA Proficiency Testing*[42]	Não (ainda em fase de implantação)
Associação Rede de Metrologia e Ensaios do Rio Grande do Sul	Óleo diesel.	13	Aplicação do documento *Guide to NATA Proficiency Testing*[43]	Não (realiza apenas estudos de homogeneidade)
ANP	Gasolina, Óleo diesel e álcool etílico hidratado combustível.	Não disponível.	Aplicação da norma ISO 5725-2 [44]	Sim, segundo o documento *The International harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories,* publicado em 2006.[45] A ANP informou que não realiza estudos de estabilidade.

Fonte: Elaboração própria a partir dos dados disponibilizados pelos provedores nacionais.

[42] Informações disponibilizadas no Relatório de Tratamento Estatístico publicado em agosto de 2006, disponível em www.ibp.org.br. Acesso em 02 de abril de 2007.
[43] Informações disponibilizadas no 3º Relatório Parcial do Programa de Comparação Interlaboratorial em Óleo Diesel publicado em novembro de 2006, disponível em www.redemetrologica.com.br. Acesso em 02 de abril de 2007.
[44] A informação consta no questionário respondido e disponibilizado no Anexo II desta tese.
[45] A informação consta no questionário respondido e disponibilizado no Anexo II desta tese.

Como vem sendo apresentado, a realização de comparações interlaboratoriais é crucial para a avaliação da confiabilidade metrológica dos laboratórios nacionais, sendo motivo, inclusive, de investimento por parte do Instituto de Metrologia Brasileiro, inclusive estabelecendo parcerias para a execução de tais programas. Além disso, a realização de tais comparações torna-se uma ferramenta poderosa para organizações como a ANP e o IBP, podendo viabilizar a excelência de programas como, por exemplo, o Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis (PMQC), que conta com tais comparações para se atingir a confiabilidade metrológica necessária aos resultados de medição dos laboratórios participantes.

Entretanto, há a necessidade de uma explanação sobre o assunto, visando identificar os principais documentos que o norteiam e, em seguida, apresentar uma proposta de programa computacional que se torne uma ferramenta aos provedores de ensaios de proficiência nacionais. No programa desenvolvido são abordadas análises estatísticas que permitem a utilização da ferramenta computacional desenvolvida, inclusive por parte dos produtores nacionais de materiais de referência.

6.2. Metodologia Empregada ao Desenvolvimento da Ferramenta Computacional para Comparações Interlaboratoriais

Organismos de acreditação utilizam resultados de comparações interlaboratoriais como uma das formas de se avaliar a competência técnica de um determinado laboratório, conforme evidenciado por Silva (2006) e abordado pela ILAC ao longo dos anos. Entretanto, a maioria dos organismos pesquisados não organiza tais comparações e dependem de provedores de tais comparações, que forneçam relatórios sobre o desempenho dos laboratórios participantes. Desta forma, foi iniciado o desenvolvimento de uma ferramenta computacional que viabilizasse a coordenação de uma comparação interlaboratorial.

Para desenvolvimento do programa também foram aplicados os conceitos dispostos na norma ISO/IEC 25051, visando adequá-lo aos requisitos básicos de

qualidade. Cabe salientar que o critério estabelecido para avaliação deste programa foi a consistência dos resultados encontrados, baseados em diferentes dados da literatura e em normas internacionais que abordam o tema "comparação interlaboratorial".

Cabe enfatizar que Huber e Wiederoder (1997) afirmam que a validação de *softwares* difere da validação de *hardwares*, principalmente no que diz respeito à dificuldade de se definir os critérios de desempenho e funcionalidade. Os autores ainda informam sobre a grande variedade de publicações que abordam o tema validação de softwares, porém não são específicos para os requisitos necessários para *softwares* desenvolvidos para laboratórios analíticos. Foram publicados pelos autores quatro artigos em série visando contemplar o desenvolvimento e a validação de softwares a serem utilizados em laboratórios. Desta forma, a metodologia empregada foi analisada para a avaliação do desempenho do programa apresentada no Capítulo 5 e para o programa apresentado neste Capítulo. Segundo os autores, o responsável pelo desenvolvimento do programa possui a total responsabilidade pela validação do mesmo, podendo delegar a outras partes para executar tal tarefa, como por exemplo, possíveis vendedores ou representantes do programa. Caso esta delegação seja feita, deve haver uma documentação que comprove tal validação. Os autores ainda salientam que o processo total para qualificação do programa envolve a etapa de planejamento para a definição da especificação operacional, a etapa de qualificação da instalação visando avaliar e documentar a inserção do programa em um ambiente operacional, a etapa de qualificação operacional onde há uma avaliação do equipamento em que o programa deverá ser executado e, finalmente, a etapa de qualificação de desempenho para checar se os critérios de desempenho estabelecidos foram atingidos.

Desta forma, a partir dos documentos e normas disponíveis, atualmente, em âmbito internacional, foi desenvolvido um programa em linguagem DELPHI versão 6.0 que pudesse ser utilizado pelos representantes dos laboratórios participantes de uma comparação interlaboratorial e, até mesmo, pelos coordenadores de tais comparações. A estrutura do programa desenvolvido também focou os especialistas pertencentes aos organismos de acreditação que podem vir a ter a necessidade da utilização de uma

ferramenta computacional que facilite a inserção dos resultados dos laboratórios acreditados e, de forma fácil e interativa, realize a interpretação dos resultados obtidos.

O desenvolvimento de tal ferramenta computacional também se baseou no trabalho realizado no âmbito do EPTIS (***E**uropean **P**roficiency **T**esting **I**nformation **S**ystem*) que busca harmonizar os programas de ensaio de proficiência existentes internacionalmente. Van der Veen e Hafkenscheid (2004) apresentam as duas iniciativas de se harmonizar os programas de ensaios de proficiência, a primeira referente ao projeto EPTN (***E**uropean **P**roficiency **T**esting **N**etwork*) e a segunda referente ao projeto denominado CoEPT (***Co**mparability of the operation and evaluation protocols of **E**uropean **p**roficiency **t**esting schemes*), que tem como objetivo explorar as equivalências entre os diferentes programas disponíveis e viabilizar ferramentas para a avaliação e o reconhecimento da competência técnica dos provedores de ensaio de proficiência. Os autores afirmam que esforços na harmonização do estabelecimento dos valores designados ou, também conhecidos como valores de referência utilizados na avaliação de um ensaio de proficiência, vêm sendo realizados no âmbito da ISO. A norma técnica publicada pela ISO e mais amplamente utilizada para avaliação de métodos analíticos, a ISO 5725, também vem sendo amplamente utilizada na avaliação de ensaios de proficiência. Também, segundo os autores, os planejamentos de experimentos utilizados para a validação de métodos analíticos descritos na ISO 5725-1 podem ser aplicados para a avaliação de ensaios de proficiência. A metodologia para avaliação de valores extremos (*outliers*) quanto à variância e valores médios descrita na norma ISO 5725-2, teste de Cochran e teste de Grubbs, respectivamente, podem apresentar divergências na avaliação do desempenho dos laboratórios envolvidos na comparação. Tais divergências, segundo os autores, estão relacionadas com a experiência e com o conhecimento do provedor em utilizar tais testes estatísticos. Como conseqüência, os autores discutem a minuta de norma ISO 13528 que torna-se um complemento do ABNT ISO/IEC Guia 43 contemplando os conceitos estatísticos necessários ao ensaio de proficiência. Os autores enfatizam que o desenvolvimento de tal minuta se caracteriza apenas como uma primeira etapa, já que não contempla dados com distribuição diferente da Gaussiana (distribuição normal).

Para a elaboração de tal programa foi adotada a mesma metodologia descrita no Capítulo 5. Foram realizadas pesquisas em diferentes bases de dados com o objetivo de identificar se havia disponível tal ferramenta. Inicialmente, foi realizado um levantamento dos registros de programas na base denominada *Software Patent Institute Database of Software Technologies*, através do endereço eletrônico http://www.spi.org/. Em seguida, foi realizado um levantamento de possíveis programas desenvolvidos nesta área de interesse na *US Patent Collection*, através do endereço eletrônico http://patft.uspto.gov/. Foram utilizadas diferentes palavras-chave, assim como as combinações possíveis, como *interlaboratory*, *interlaboratory comparison*, *proficiency testing, reference material*.

Como resultado deste levantamento, pôde-se constatar que não existem programas disponíveis e registrados relacionados à organização e à análise estatística de uma comparação interlaboratorial.

Em seguida, foram feitos levantamentos sobre os programas que poderiam ter sido disponibilizados nos endereços eletrônicos de diferentes Institutos Nacionais de Metrologia e de provedores de ensaios de proficiência. Pôde-se constar que o Instituto de Metrologia Norte-Americano (NIST) utiliza uma planilha elaborada em ambiente Excel, que realiza a análise estatística dos resultados emitidos pelos laboratórios participantes apenas através da elipse de Youden (Youden, 1959) e não são disponibilizadas análises referentes à homogeneidade e à estabilidade do material de referência utilizado na comparação interlaboratorial (http://ts.nist.gov/weightandmeasures/metrology/roudrobins.cfm). Foram também pesquisados outros institutos, obtendo-se como resultado de tal levantamento a organização de ensaios de proficiência por parte do Centro Nacional de Metrologia do México (CENAM). O CENAM disponibiliza uma planilha elaborada em ambiente Excel onde é realizada a análise estatística dos resultados emitidos pelos laboratórios participantes através do erro quadrático médio relativo ($EQMR$), não constando dados referentes às análises de homogeneidade e de estabilidade do material de referência utilizado na comparação interlaboratorial (Manzano, 2007). Para a avaliação do erro quadrático médio aplica-se as Equações 6.1, 6.2 e 6.3, respectivamente.

$$b = \left| x_{ref} - \overline{x_{lab}} \right|$$ Equação 6.1

onde:

x_{ref} consiste no valor de referência emitido pelo CENAM para um determinado analito na matriz de interesse do ensaio de proficiência,

$\overline{x_{lab}}$ consiste no valor médio das medições realizadas por um determinado laboratório.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x_{lab}})^2}{n-1}$$ Equação 6.2

onde:

s^2 consiste variância das medições de cada laboratório em relação ao valor médio obtido com tais medições.

$$EQM = \sqrt{b^2 + s^2}$$ Equação 6.3

onde:

EQM é o Erro Quadrático Médio.

Como trata-se de um ensaio de proficiência promovido por um Instituto Nacional de Metrologia, a planilha elaborada pelo CENAM permite o cálculo do erro quadrático médio relativo através da Equação 6.4.

$$EQMR = \frac{EQM}{U}$$ Equação 6.4

onde:

U corresponde à incerteza expandida declarada pelo CENAM para a medição do analito na matriz de interesse do ensaio de proficiência (Manzano, 2007).

Além disso, como apresentado no Relatório de Atividades do Inmetro publicado em 2005 (Inmetro, 2005), a Cgcre/Inmetro vem realizando ensaios de proficiência na área de alimentos e meio ambiente, em conjunto com o Instituto Alemão de Metrologia, *Physikalisch Technische Bundesanstalt* (PTB), e os organismos de acreditação de países do Mercosul. Tais comparações contam com o fomento e coordenação geral do PTB e com a participação de um provedor alemão (*muva, Ringversuch zur Qualitatssicherung*) para o preparo das amostras de leite em pó, utilizadas para a comparação na área de alimentos, além da submissão das mesmas aos laboratórios da América do Sul e, conseqüente, análise estatística do desempenho dos laboratórios participantes. Segundo o relatório final submetido aos laboratórios participantes, o provedor alemão, sob a total coordenação do PTB aplica o cálculo do $z-score$, segundo a Equação 6.5 e o cálculo do $z^{'}-score$[46], segundo a Equação 6.6 (Leist e Ernhofer, 2006). Cabe salientar que um programa sob a forma de planilha elaborada em ambiente Excel foi disponibilizado pelo provedor *muva* aos organismos de acreditação de forma que cada organismo envolvido no projeto pudesse fazer as análises estatísticas pertinentes. Como conseqüência do desenvolvimento de tal programa foi publicado um relatório explicativo (Leinst e Esteurer, 2007), contendo informações extras quanto ao primeiro relatório disponibilizado, além de um segundo relatório, contendo a revisão do programa desenvolvido, incluindo os dados dos laboratórios da América do Sul, para a avaliação do valor de referência. Ressalta-se que o citado programa não possui ferramenta que possibilite a avaliação estatística da homogeneidade do material, disponibilizada apenas em uma tabela expressa no relatório final.

$$z-score=\frac{x_{lab}-x_{ref}}{s_R}$$ Equação 6.5

onde:

[46] No cálculo deste índice de desempenho, $z'-score$, considera-se o desvio-padrão referente aos estudos de homogeneidade do material utilizado no ensaio de proficiência. Este fato diferencia o resultado obtido ao se adotar apenas o $z-score$ segundo a Equação 6.5 apresentada, onde apenas o desvio-padrão referente à reprodutibilidade do método é considerado.

x_{ref} consiste no valor de referência obtido com os valores emitidos pelos laboratórios europeus que utilizaram o método de referência estabelecido previamente à comparação,

x_{lab} consiste no valor médio das medições realizadas por um determinado laboratório,

s_R representa o desvio-padrão referente à reprodutibilidade dos métodos de referência utilizados. A maioria das normas técnicas seguidas é alemã, fato que pode ter direcionado a análise dos resultados dos laboratórios brasileiros de maneira não harmonizada, já que as normas utilizadas pelos mesmos não apresentam tais desvios-padrão, impossibilitando uma comparação inclusive sobre os limites exigidos no mercado interno.

$$z' - score = \frac{x_{lab} - x_{ref}}{\sqrt{u_r^2 + u_{\text{hom}ogeneidade}^2}} \qquad \text{Equação 6.6}$$

onde:

u_r consiste no desvio-padrão obtido com os resultados emitidos pelos laboratórios europeus que utilizaram o método de referência estabelecido previamente à comparação,

$u_{\text{hom}ogeneidade}$ consiste no desvio-padrão obtido com as medições realizadas para o estudo de homogeneidade das amostras. Tais valores foram expostos em tabela e utilizados para o cálculo do $z' - score$.

Ao pesquisar trabalhos publicados na literatura internacional sobre ferramentas computacionais voltadas à coordenação de uma comparação interlaboratorial, pôde-se constatar que um único trabalho publicado por Bonas *et al.* (2003) apresenta a estrutura de um programa, desenvolvido em Visual Basic 6.0 onde os dados devem ser digitados em planilha Excel para que os cálculos pertinentes sejam realizados, porém o citado programa está voltado à produção e à certificação de materiais de referência. Ao longo deste Capítulo, as etapas de produção e certificação de um material de referência serão apresentadas, onde poderá ser visualizado que uma comparação interlaboratorial pode ser uma ferramenta capaz de certificar um material de referência. O programa foi

desenvolvido com o suporte financeiro e tecnológico da Comissão Européia (*European Commission*) e do NIST, englobando, então, os maiores produtores de materiais de referência. Foi denominado *SoftCRM* sendo o sucessor de um programa denominado *Hostan*, elaborado pela Comissão Européia em ambiente DOS. Os autores afirmam que os conceitos estatísticos utilizados para elaboração do programa ainda estavam sob elaboração, portanto ainda não publicados em normas internacionais. Nota-se que o programa permite a avaliação da homogeneidade e da estabilidade do material de referência seguindo a minuta do ISO Guide 35, publicado apenas em janeiro de 2006. Além disso, o programa permite uma avaliação através da análise de variância dos resultados dos laboratórios participantes de uma comparação interlaboratorial com o objetivo de caracterizar um determinado material.

Com base no exposto, foi realizado um extenso levantamento sobre as normas técnicas e documentos internacionais utilizados para a coordenação de um ensaio de proficiência, incluindo as metodologias estatísticas pertinentes à elaboração do material de referência utilizado e à análise de desempenho dos laboratórios participantes.

6.3. A Estrutura do Programa Desenvolvido

Para o desenvolvimento do programa de comparação interlaboratorial, a norma ISO 13528 foi utilizada. A Figura 6.1 apresenta esquematicamente a metodologia descrita na referida norma.

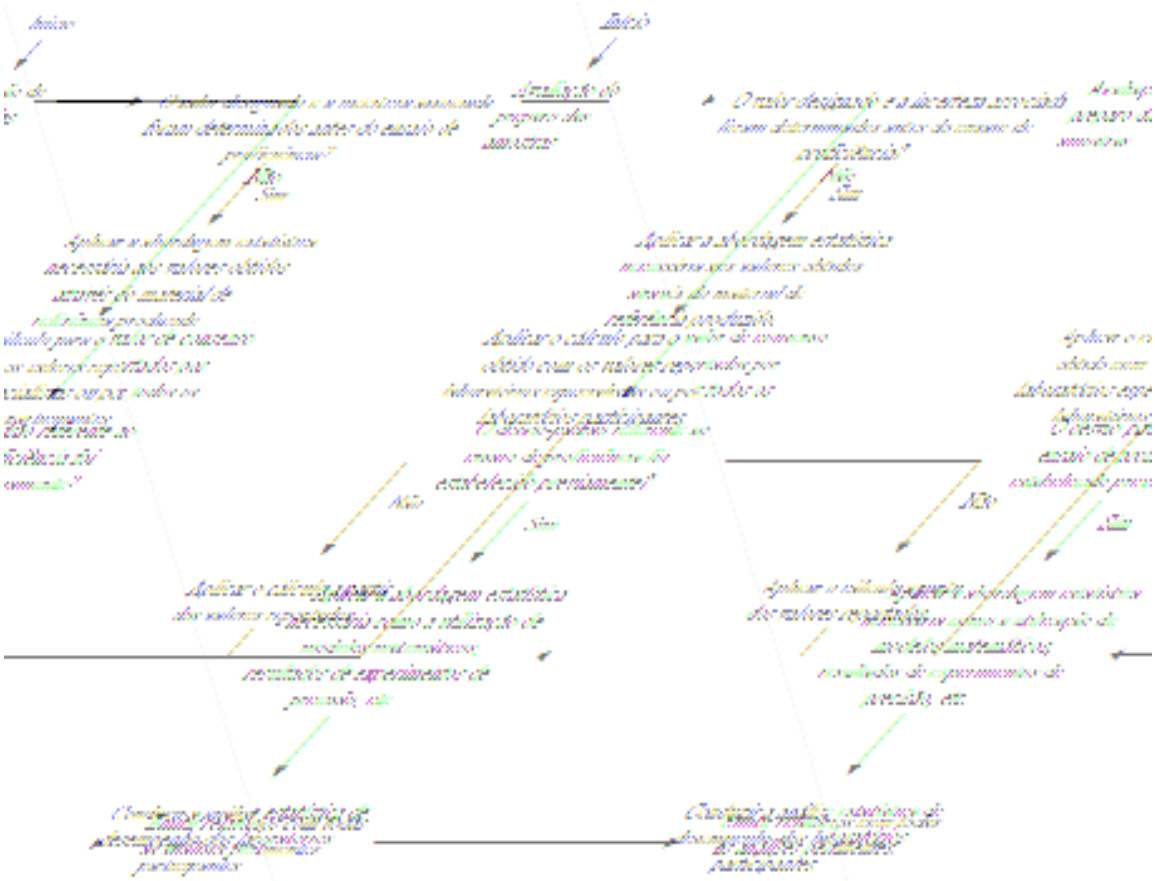


Figura 6.1. Apresentação esquemática da metodologia descrita na norma ISO 13528.

Fonte: Adaptação do exposto na norma ISO 13528 (ISO, 2005a).

A referida norma ressalta no Anexo B a metodologia a ser seguida para a análise da homogeneidade e, posterior estabilidade, do material de referência produzido para o propósito do ensaio de proficiência. Segundo a norma ABNT NBR ISO Guia 43-1 e o documento ILAC G13, para a organização de comparações interlaboratoriais, é de suma importância a distribuição de amostras homogêneas aos laboratórios, além de evidências de que as amostras são suficientemente estáveis para garantir que eles não sejam

submetidos a quaisquer alterações significativas durante a realização da comparação interlaboratorial (ABNT, 1999 e ILAC, 2007).

Ainda segundo a norma ISO 13528, além dos estudos de homogeneidade e de estabilidade das amostras a serem utilizadas em um ensaio de proficiência, há a necessidade de se avaliar o desempenho dos laboratórios participantes. Para tanto, faz-se necessário o estabelecimento do valor designado (*assigned value*) e da incerteza de medição associada a este valor, podendo-se adotar diferentes metodologias. A primeira está relacionada a processos de formulação, a utilização de materiais de referência ou até mesmo de materiais de referência certificados. No caso da utilização de formulação, o material é preparado através da mistura de constituintes em proporções especificadas ou pela adição de uma especificada proporção de um único constituinte em uma matriz base. Para o estabelecimento do valor designado deve-se realizar o cálculo das massas utilizadas para o preparo do material, havendo, desta forma, há a necessidade de se estabelecer uma metodologia para a preparação gravimétrica do mesmo. Esta abordagem é bastante interessante quando se prepara amostras individuais, não havendo a necessidade de se estabelecer uma metodologia para avaliar a homogeneidade da batelada de material preparada, pois cada rótulo da embalagem do material apresentará um valor designado e a incerteza associada a tal valor. Entretanto, caso haja a necessidade do preparo de uma maior quantidade de amostras e a garantia de que não haja perda de massa dos constituintes, uma outra abordagem deve ser seguida. A norma ainda ressalta que, para a utilização do processo de formulação, o provedor deve assegurar que a matriz base deve estar livre dos constituintes, que os mesmos serão adicionados e mantidos de forma homogênea no recipiente em que foram condicionados, que não haja interações entre os constituintes e a matriz base e, principalmente, que todas as contribuições para a estimativa da incerteza de medição do mensurando sejam consideradas.

Caso o provedor opte pela utilização de um material de referência certificado, a norma afirma que o valor designado e a incerteza associada estarão disponibilizados no certificado de análise do determinado material, porém como fator negativo à utilização de tais materiais tem-se o custo da aquisição. A compra e distribuição de tais materiais,

em quantidade suficiente a todos os laboratórios participantes, pode tornar o ensaio de proficiência inviável.

Desta forma, a norma cita que o provedor pode optar em utilizar o valor designado calculado a partir dos dados levantados com o preparo de um determinado material de referência. A norma enfatiza que, após a preparação de uma batelada do material de referência, disponibilizando-o em recipientes rotulados com a correta identificação do lote produzido, deve-se escolher aleatoriamente um número de amostras (recipientes) e realizar as determinações do mensurando em um único laboratório em condições de repetitividade. O valor designado do material de referência é, então, obtido através de uma comparação com um material de referência certificado. Cabe salientar que tal material deve apresentar uma matriz similar a do material de referência produzido pelo provedor do ensaio de proficiência, visando minimizar efeitos da matriz na determinação do mensurando.

Já a segunda abordagem está relacionada com os resultados de medição dos laboratórios participantes. Há a possibilidade de se utilizar os resultados de laboratórios previamente selecionados por sua reconhecida competência técnica em uma determinada metodologia analítica ou considerar os dados de todos os laboratórios participantes do ensaio de proficiência. Ambas as situações estão diretamente relacionadas com o número de laboratórios participantes, cabendo um planejamento prévio visando minimizar possíveis tendências no resultado de um ensaio de proficiência. A norma ISO 13528 (ISO, 2005a) permite o cálculo do valor designado através da estatística robusta ou através do método clássico. De acordo com o ABNT NBR ISO/IEC 43-1, as técnicas de estatística robusta consistem em técnicas utilizadas para minimizar a influência que resultados extremos podem ter sobre estimativas de média e desvio-padrão, ou seja, ao invés de eliminar tais valores extremos de toda a análise estatística de um ensaio de proficiência, apenas admite-se um menor peso para tais resultados (ABNT, 1999). Para o caso das técnicas estatísticas clássicas, aplicam-se testes específicos para a remoção dos valores extremos conforme descrito nas normas ISO 5725-2 (ISO, 1994) e ISO/TR 22971 (ISO, 2005).

Para o cálculo do valor designado através dos dados dos laboratórios especialistas, a norma indica a utilização do Algoritmo A descrito posteriormente neste Capítulo. Já para a estimativa da incerteza de medição, a norma estabelece a Equação 6.7 para o seu cálculo, caso sejam utilizados dados de laboratórios especialistas. Tal abordagem é indicada quando não há material de referência certificado para a matriz e o analito de interesse, fato que se enquadra na demanda nacional já exposta no Capítulo 4, no que diz respeito à garantia da cadeia da rastreabilidade metrológica para análise de biocombustíveis. Apesar de apresentar desvantagens relacionadas à falta de conhecimento por parte dos laboratórios especialistas sobre a tendência da metodologia analítica, por não haver materiais de referência certificados disponíveis e a possibilidade de estimativas de incerteza de medição não coerentes, permite o início do desenvolvimento de um possível material a ser disponibilizado à comunidade científica e às empresas interessadas que pode ser avaliado através do ensaio de proficiência organizado.

$$u_X = \frac{1{,}25}{p}\sqrt{\sum_{i=1}^{p} u_i^2}$$ Equação 6.7

onde:

u_X consiste na incerteza padrão do valor designado X,

p consiste no número de laboratórios especialistas envolvidos na comparação.

u_i corresponde à incerteza padrão emitida por cada laboratório.

A norma estabelece a Equação 6.8 para o cálculo da incerteza de medição do valor designado caso sejam utilizados dados de todos os laboratórios participantes de um ensaio de proficiência.

$$u_X = \frac{1{,}25 s^*}{\sqrt{p}}$$ Equação 6.8

onde:

u_X consiste na incerteza padrão do valor designado X,

p consiste no número de laboratórios especialistas envolvidos na comparação.

s^* corresponde ao desvio-padrão robusto obtido a partir da aplicação do Algoritmo A.

A norma ISO 13528 cita a abordagem descrita acima, porém há a possibilidade de utilização de outras metodologias de forma que o valor designado e sua incerteza de medição sejam estabelecidos.

Ainda de acordo com a Figura 6.1, após o cálculo do valor designado e do desvio-padrão a ser considerado no ensaio de proficiência, o provedor deve aplicar métodos estatísticos para avaliar o desempenho dos laboratórios participantes da comparação.

Visando apresentar parte das metodologias estatísticas selecionadas para o desenvolvimento da ferramenta computacional a ser utilizada na coordenação de um ensaio de proficiência, a Figura 6.2 foi elaborada. Para os estudos de homogeneidade e de estabilidade do material, o programa permite a análise dos dados seguindo normas internacionais como a ISO Guide 35 (ISO, 2006), a ASTM E826 (ASTM, 1996) e a ISO 13528 (ISO, 2005a) e, a análise através do documento elaborado em âmbito internacional, "The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories" (Thompson *et al.*, 2006).

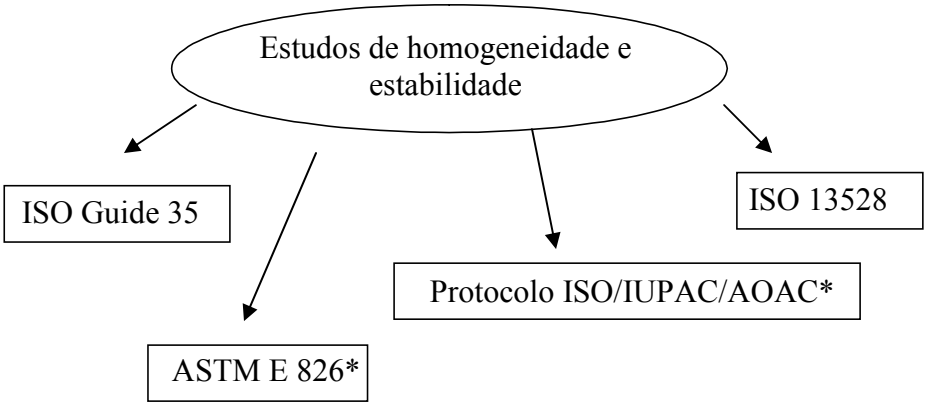


Figura 6.2. Metodologias estatísticas selecionadas para os estudos de homogeneidade e de estabilidade.

Fonte: Elaboração própria, 2007.

* Apenas estudos de homogeneidade.

A Tabela 6.5 apresenta as diferenças com relação às abordagens estatísticas referentes a cada metodologia escolhida para a elaboração do programa. Ao longo deste Capítulo, de forma similar ao apresentado no Capítulo 5, serão apresentadas as telas do programa desenvolvido e o método estatístico utilizado será abordado com maiores detalhes.

.

Tabela 6.5. Apresenta as principais diferenças com relação às abordagens estatísticas referentes a cada metodologia escolhida para a elaboração do programa no que tange aos estudos de homogeneidade e de estabilidade das amostras utilizadas.

Estudo de Homogeneidade			
Normas ou Documentos Utilizados	Número de Amostras	Análise estatística	Critério de Homogeneidade (95% de confiança)
ISO 13528:2005	$n \geq 10$	- definição do desvio-padrão alvo do ensaio de proficiência (σ_p) - cálculo da variância entre amostras ($\sigma^2_{amostras} = \sigma^2_x - (\frac{\sigma^2_w}{2})$), onde: σ^2_x, variância entre médias (condição de repetitividade) σ^2_w, variância nas amostras.	$\sigma^2_{amostras} \leq 0{,}3.\sigma_p$ * O valor 0,3 indica que a o desvio-padrão entre amostras não contribuiu mais que 30% no desvio-padrão do ensaio de proficiência (σ_p).
ISO Guide 35:2006	$10 \leq n \leq 30$ [47]	Análise de Variância (ANOVA) - as análises devem ser feitas em condições de repetitividade.	$F_{calculado} < F_{tabelado}$

[47] Cabe destacar que o ISO Guide 35 permite que o número de amostras escolhidas aletoriamente varie de acordo com o tamanho do lote do material de referência produzido.

Continuação da Tabela 6.5.

ASTM E826:1996	$n \geq 15$	- calcula-se $w = \frac{qs}{\sqrt{b}}$, onde: $s = \sqrt{\frac{\left(\bar{S} - S_b - S_t\right)}{(b-1)(t-1)}}$, considera-se a soma dos quadrados relativo às amostras, S_t, a soma dos quadrados relativo às determinações em cada amostra, S_b, e $\bar{S}$ calculado a partir de $\bar{S} = \sum_{i=1}^{t}\sum_{j=1}^{b} Y_{ij}^2 - \frac{G^2}{tb}$.	Diferença absoluta entre duas médias quaisquer $(t_1^{'} .. t_n^{'}) \leq w$
The Harmonized Protocol ISO/IUPAC/AOAC:2006	$n \geq 10$	- definição do desvio-padrão alvo do ensaio de proficiência (σ_p) - aplicar a Análise de Variâncias: - cálculo da variância analítica ($\sigma_{an.}^2$) - cálculo da variância entre amostras ($\sigma_{amostras}^2$) - cálculo da máxima variância entre amostras $\sigma_{máx}^2 = (0{,}3.\sigma_p)^2$ - cálculo do valor crítico: $c = F_1.\sigma_{máx}^2 + F_2.\sigma_{an.}^2$, para 95 % de significância.	$(F_1.\sigma_{máx}^2 + F_2.\sigma_{an.}^2) > \sigma_{amostras}^2$

Continuação da Tabela 6.5.

Estudo de Estabilidade			
Normas ou Documentos Utilizados	Número de Amostras	Análise estatística	Critério de Estabilidade
ISO 13528:2005	n varia com relação ao período em que será realizado o EP $(n \geq 3)$	Comparação da média obtida no estudo de homogeneidade com a média obtida ao final do estudo de estabilidade.	$\left\lvert \bar{x}_{\text{hom}\,ogeneidade} - \bar{y}_{estabilidade} \right\rvert \leq 0{,}3.\sigma_p$
ISO Guide 35:2006	n varia com relação ao período em que será realizado o EP. Também pode variar de acordo com o planejamento empregado. - estudo a longo prazo - estudo a curto prazo (simulação de transporte das amostras)	Análise da Regressão Linear - os estudos podem seguir a metodologia clássica, onde os resultados das medições são analisados em condições de reprodutibilidade ou, - podem seguir o planejamento "isochronous" onde as análises devem ser feitas em condições de repetitividade.	$b_1 = \dfrac{\Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)/n}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n}$ $b_0 = \bar{y} - b_1\bar{x}$ $\lvert b_1 \rvert < t_{0,95;n-2}.s_{(b_1)}$ onde: b_1 corresponde ao coeficiente angular.
The Harmonized Protocol ISO/IUPAC/AOAC:2006	n varia com relação ao período em que será realizado o EP	Teste t (comparação entre médias) - Comparação da média obtida no estudo de homogeneidade com a média obtida ao final do estudo de estabilidade.	$t = \dfrac{\overline{X}_1 - \overline{X}_2}{s_p\sqrt{\dfrac{1}{n_1} + \dfrac{1}{n_2}}}$ onde: $s_p = \sqrt{\dfrac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$

Fonte: Elaboração própria.

Para a qualificação do programa desenvolvido foram selecionados vários provedores de ensaio de proficiência e, a cada etapa de desenvolvimento do programa, os dados emitidos nos relatórios dos diferentes provedores foram inseridos, verificando-se a consistência dos resultados atingidos.

A Figura 6.3 apresenta os relatórios utilizados para avaliar o desempenho do programa desenvolvido, assim com os exemplos das normas técnicas e documentos internacionais também utilizados para tais verificações.

Figura 6.3. Esquema com a abordagem utilizada para a avaliação do programa desenvolvido.

Fonte: Elaboração própria.

Para propiciar a análise estatística necessária à avaliação de desempenho dos laboratórios participantes de um ensaio de proficiência, o programa desenvolvido permite a análise estatística segundo as normas ISO 5725 – 2 (ISO, 1994) e ISO 13528 (ISO, 2005a), além de incluir a análise baseada no documento "Guide to NATA Proficiency Testing" (NATA, 2004). Visando adequar o programa aos requisitos descritos no documento ILAC G13 (ILAC, 2007), foram desenvolvidos módulos que permitem o cadastramento do coordenador e dos laboratórios participantes, já que o objetivo maior é manter uma periodicidade de ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais e propiciar análises contínuas dos resultados obtidos pelos laboratórios. Além disso, o programa permite uma comparação das principais abordagens estatísticas existentes na literatura, tornando-se uma ferramenta ao provedor no momento de análise dos dados de um ensaio de proficiência por comparação interlaboratorial.

O ABNT NBR ISO/IEC Guia 43 apresenta o $z-score$ como uma ferramenta que pode ser utilizada para a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes, onde:

$|z-score| < 2$ Resultado Satisfatório

$2 < |z-score| < 3$ Resultado Questionável

$|z-score| > 3$ Resultado Insatisfatório

Tal abordagem também é adotada na norma ISO 13528, visto que o $z-score$ pode ser calculado a partir da Equação 6.9. Assim, como apresentado previamente, o valor do $z-score$ é influenciado diretamente na medida em que depende do valor designado e do valor do desvio-padrão do ensaio de proficiência. O programa desenvolvido permite uma análise diferenciada já que somente com a publicação da norma ISO 13528, a avaliação do desempenho dos laboratórios também pode considerar a incerteza de medição de cada laboratório participante.

$$z - score = \frac{(x - X)}{\hat{\sigma}}$$ Equação 6.9

onde:

x consiste no valor emitido pelo laboratório participante,

X consiste no valor designado,

$\hat{\sigma}$ corresponde ao desvio-padrão do ensaio de proficiência.

6.3.1. Abordando o Programa Desenvolvido

Segundo o item 3.8 do documento ILAC G13 (ILAC, 2007), a identidade dos participantes de um ensaio de proficiência deve ser mantida de forma confidencial e conhecida por um número reduzido de pessoas envolvidas com a coordenação e análise estatística dos resultados de uma comparação. O documento permite que a confidencialidade não seja mantida apenas quando os participantes buscam discutir seus resultados, visando identificar possíveis causas de não conformidade e aprimorar seus resultados de medição, ou quando autoridades reguladoras ou organismos de acreditação buscam saber sobre os resultados de um determinado laboratório. Porém, nesta situação, o laboratório deve informar o seu resultado e o seu respectivo código de participação aos interessados. Em circunstâncias especiais, o provedor pode emitir o relatório contendo a identificação de um laboratório a uma autoridade reguladora, porém tal procedimento deve ser notificado ao responsável pelo laboratório participante. Desta forma, para que os dados do coordenador de um ensaio de proficiência sejam inseridos no programa, é exigida uma senha que deverá ser de conhecimento e responsabilidade do próprio coordenador. A Figura 6.4 apresenta a primeira tela do programa onde pode ser observada a inserção da senha do programa de ensaio de proficiência. Em seguida, na Figura 6.5 pode-se observar a necessidade de confirmação da senha e habilitação do coordenador às demais telas do programa.

Figura 6.4. Representação da proteção necessária aos dados de uma comparação interlaboratorial.

Figura 6.5. Representação da comprovação da senha por parte do coordenador do programa de ensaio de proficiência.

Com a confirmação da senha, o coordenador poderá cadastrar o programa interlaboratorial de interesse, inserindo informações quanto ao responsável, à organização coordenadora, aos dados de contato, às datas de início e término do programa, assim com informações breves sobre o programa no campo “Descrição”. A Figura 6.6 apresenta a tela elaborada para a inclusão dos dados do cadastramento do programa interlaboratorial. Após a inserção dos dados, basta apertar o botão “gravar” e os dados serão mantidos em arquivo simples em formato “txt”.

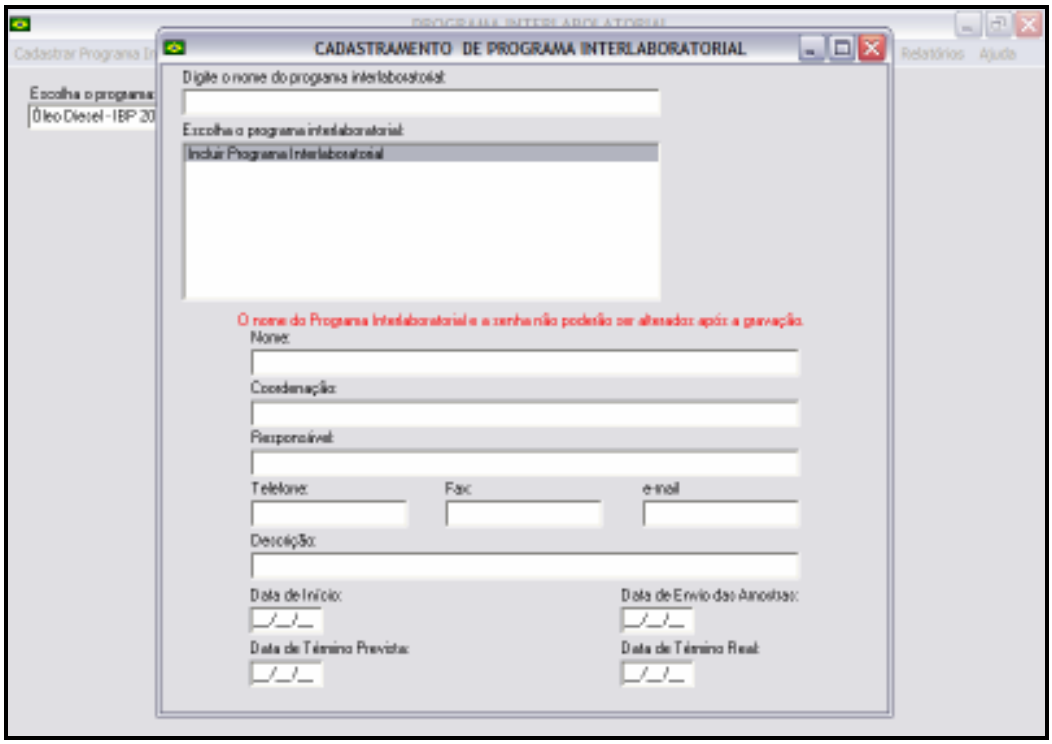


Figura 6.6. Tela com os campos referentes aos dados de um programa de comparação interlaboratorial.

Com o cadastramento da comparação e do coordenador da mesma, a Figura 6.7 apresenta a tela elaborada com os campos a serem preenchidos para o cadastramento de cada laboratório participante. Neste módulo do programa desenvolvido são preenchidos pelo coordenador os códigos de cada laboratório participantes, assim como informações quanto às técnicas analíticas utilizadas, aos dados de contato, às datas de recebimento de amostras e início dos ensaios. Após a inserção dos dados, basta apertar o botão “gravar” e os dados serão mantidos em arquivo simples em formato “txt”.

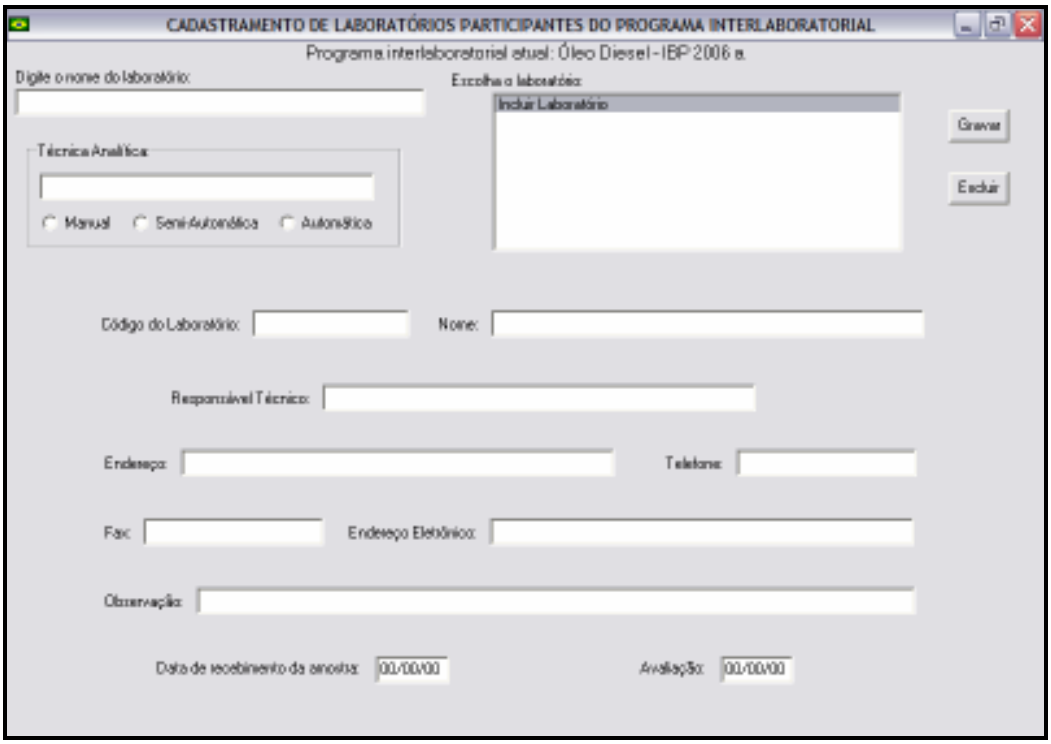


Figura 6.7. Tela com os campos referentes ao cadastramento dos laboratórios participantes.

Com o cadastramento dos laboratórios, o coordenador possui duas possibilidades para proceder à análise dos resultados de medição de cada laboratório participante do ensaio de proficiência:

- geração de formulários e importação direta dos dados dos laboratórios a partir do preenchimento de tais formulários ou
- inserção direta dos resultados obtidos por parte do coordenador no módulo do programa referente aos dados de medição dos laboratórios participantes.

Quanto à primeira opção, o programa desenvolvido permite que um formulário seja gerado, contendo campos a serem preenchidos pelos laboratórios participantes e enviados ao provedor por e-mail. Caso o provedor opte por esta metodologia, basta fazer a opção pela importação dos dados enviados pelos laboratórios participantes, sublinhada na Figura 6.8.

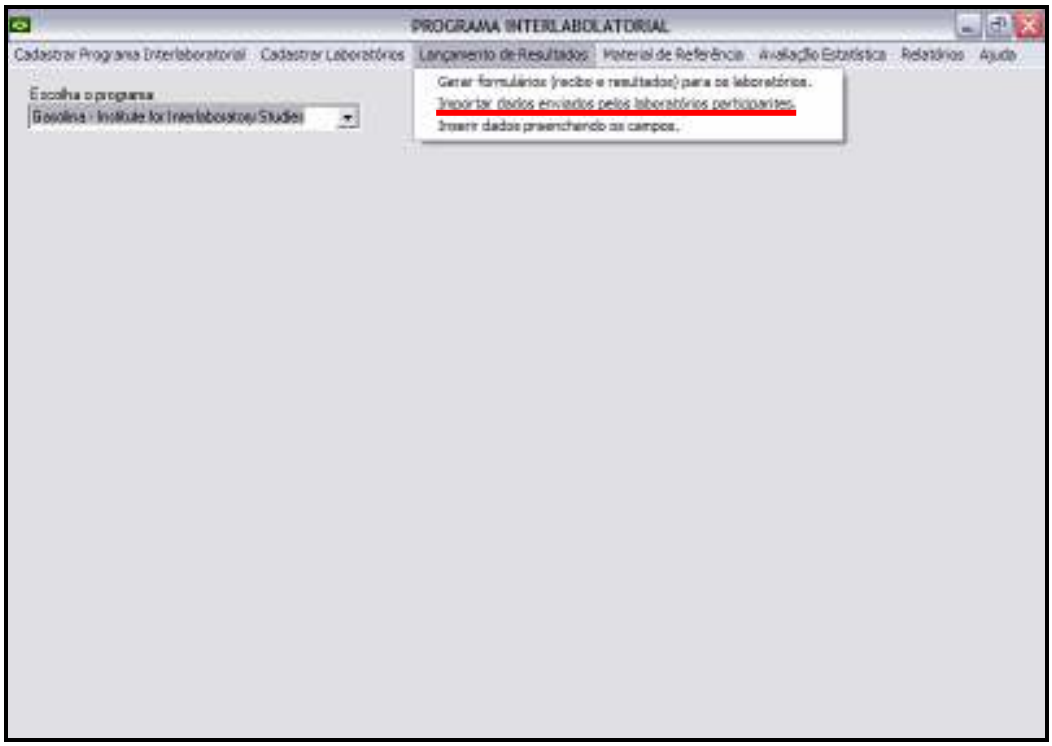


Figura 6.8. Tela com as possibilidades de lançamento dos resultados dos laboratórios participantes.

As Figuras 6.9 e 6.10 apresentam o formulário gerado pelo programa a ser enviado pelo coordenador, por e-mail, ao laboratório participante e o formulário recebido pelo provedor, já com os dados preenchidos pelo laboratório, respectivamente. Cada um dos formulários é gerado pelo programa sob a forma de um pequeno programa em formato "exe". Com isso, ao receber o e-mail do provedor o representante do laboratório preenche os campos habilitados a ele e, em seguida, envia o arquivo ao provedor, evitando problemas como transcrição de resultados e possíveis discussões sobre que resultado foi enviado por parte do laboratório e que valores foram processados pelo provedor. Como exemplo, para a apresentação das telas do programa no que diz respeito aos formulários de verificação de entrega das amostras e preenchimento dos resultados por parte do laboratório, foi utilizado o cadastramento de um dos ensaios de proficiência utilizados para a verificação do programa desenvolvido. Trata-se de uma comparação interlaboratorial organizada pelo *Institute for Interlaboratory Studies*, cujo relatório consta na *homepage* do referido instituto, sob o número iis03B03X (Starink, 2003).

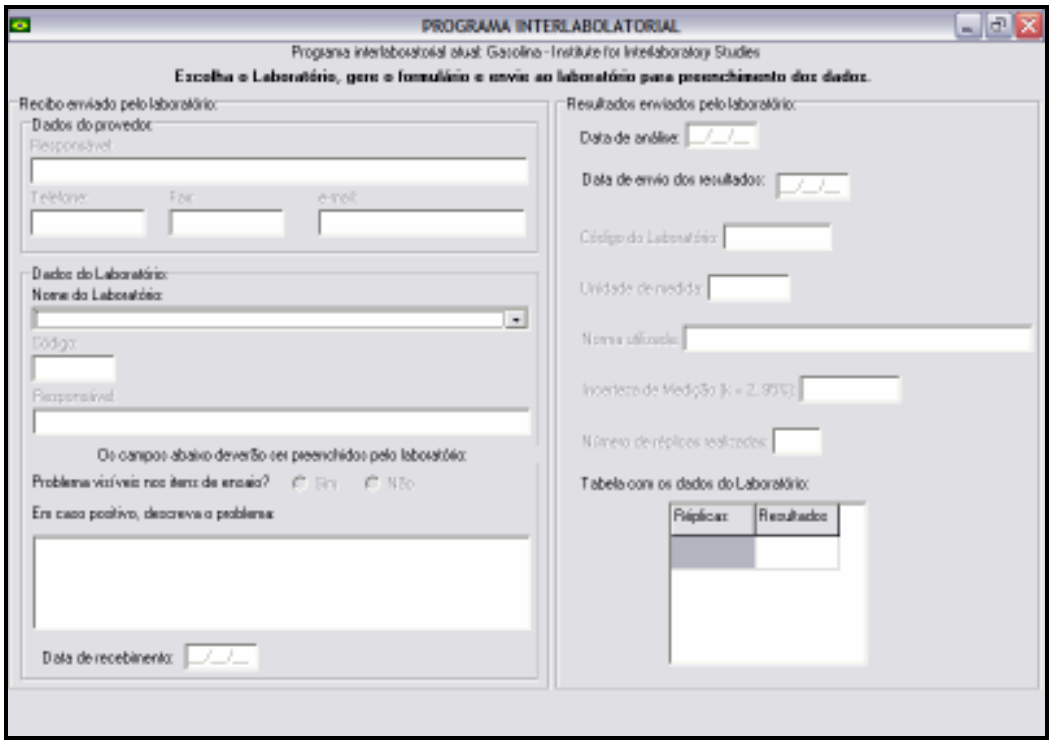


Figura 6.9. Formulário gerado pelo programa a ser enviado pelo coordenador por e-mail ao laboratório participante.

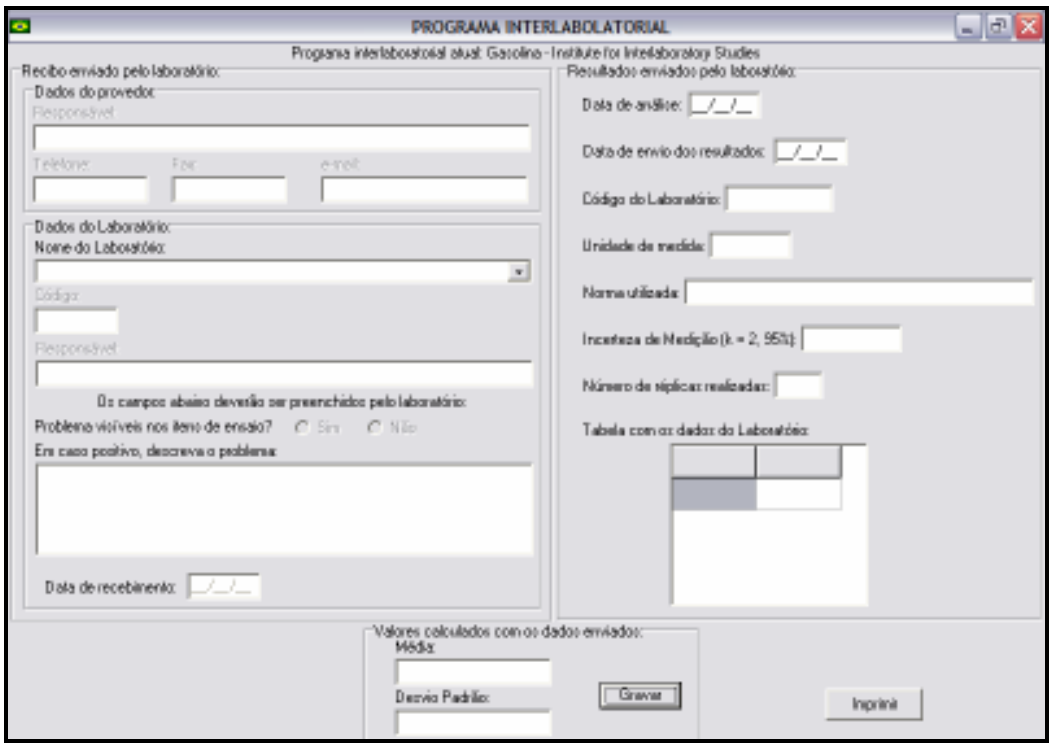


Figura 6.10. Formulário recebido pelo provedor já com os dados preenchidos pelo laboratório.

Caso o provedor desenvolva um material a ser utilizado como referência na comparação interlaboratorial, o programa desenvolvido permite a inserção dos dados do estudo de homogeneidade e de estabilidade, apresenta a análise estatística dos resultados, assim como os critérios adotados pelas diferentes normas internacionais. Tomando como exemplos os estudos apresentados no ISO Guide 35, a Figura 6.11 inicia uma série de módulos desenvolvidos que viabilizam ao provedor uma análise dos dados obtidos e a elaboração subseqüente de um relatório aos laboratórios participantes. É válido salientar que o ISO Guide 35 publicado em 2006 trata-se da terceira revisão publicada pelo REMCO. A segunda edição foi publicada em 1989, havendo a necessidade de uma completa revisão sobre a estimativa de incerteza de medição do parâmetro a ser certificado, assim como os conceitos técnicos referentes à produção e à certificação de material de referência. Neste Guia, os conceitos do ISO / GUM são aplicados, porém as contribuições referentes aos estudos de homogeneidade e de estabilidade do material são consideradas. A Equação 6.10 apresenta as contribuições a serem consideradas para o cálculo da incerteza padrão combinada de um material de referência.

$$u_{material} = \sqrt{u^2_{caracterização} + u^2_{\hom ogeneidade} + u^2_{est.curta} + u^2_{est.longa}} \qquad \text{Equação 6.10}$$

onde:

$u_{caracterização}$ corresponde à contribuição da incerteza de medição relativa ao processo de caracterização do material,

$u_{\hom ogeneidade}$ corresponde à contribuição da incerteza de medição relativa ao estudo de homogeneidade,

$u_{est.curta}$ corresponde à contribuição da incerteza de medição relativa ao estudo de estabilidade de curta duração, muito comum quando se pretende avaliar condições extremas, como por exemplo, oscilações de temperatura ao longo do transporte do material ao cliente final,

$u_{est.longa}$ corresponde à contribuição da incerteza de medição relativa ao estudo de estabilidade de longa duração, onde se pretende estimar o tempo em que o produtor do material garante a estabilidade do material.

A Figura 6.11 apresenta a tela do programa desenvolvido com as análises dos resultados dos estudos de homogeneidade fornecidos no exemplo B.1 da ISO Guide 35. Para a avaliação dos resultados é aplicada a análise de variância, já discutida no Capítulo 5 desta tese. Para os ensaios apresentado no Guia, foi estabelecido que fossem realizadas três réplicas para a análise dos 20 frascos escolhidos aleatoriamente. No que diz respeito ao programa, o coordenador deve fazer a opção "Material de referência" e dentre as opções disponíveis, como o ISO Guide 35, ASTM E826, ISO 13528, Protocolo ISO/IUPAC/AOAC, optar por "ISO Guide 35". Com a abertura da tela principal do módulo, o coordenador deve inserir os resultados de medição e, após apertar o botão "calcular", o programa realizada a análise de variância e disponibiliza o desvio-padrão referente à repetitividade (s_r) obtido através da Equação 6.11, o desvio-padrão entre amostras (s_{bb}[48]) (Equação 6.12) e o desvio-padrão referente à reprodutibilidade (s_R) (Equação 6.13).

$$s_r = \sqrt{MQ_{erro}} \qquad \text{Equação 6.11}$$

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{fator} - MQ_{erro}}{n}} \qquad \text{Equação 6.12}$$

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_{bb}^2} \qquad \text{Equação 6.13}$$

onde n corresponde ao número de determinação em cada amostra analisada.

[48] O ISO Guide 35 exemplifica a análise da homogeneidade do material utilizando os termos em inglês *within bottles* (s_r) e *between bottles* (s_{bb}). No caso do programa desenvolvido, tem-se que o "fator" analisado corresponde às diferentes garrafas e o erro está relacionado à variação analítica obtida na garrafa (*within bottle*).

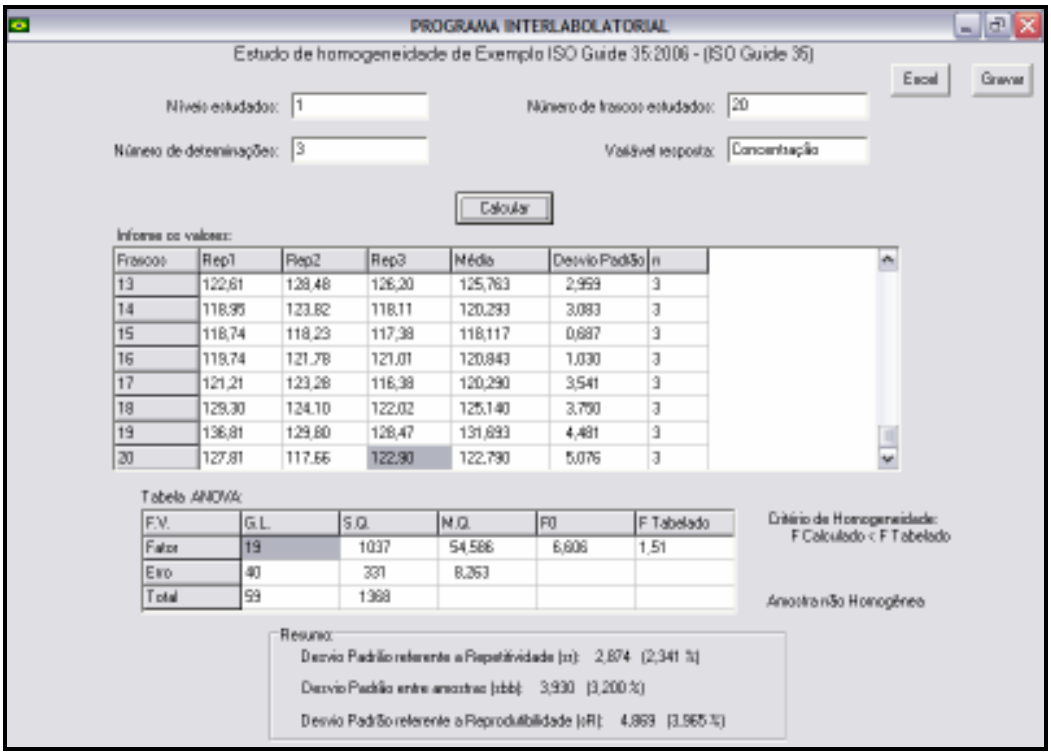


Figura 6.11. Tela do programa com o exemplo para os estudos de homogeneidade do material segundo o ISO Guide 35.

Seguindo o ISO Guide 35, um projeto para a produção de material de referência envolve etapas como a definição do material de referência, a aquisição dos analitos de interesse, planejamento das etapas de preparo do material, realização dos estudos de homogeneidade e de estabilidade, caracterização do material de referência e, consequentemente, a elaboração do certificado do material de referência envolvendo a apresentação dos resultados obtidos. A Figura 6.12 apresenta um fluxograma a ser seguido para a produção de um candidato a material de referência.

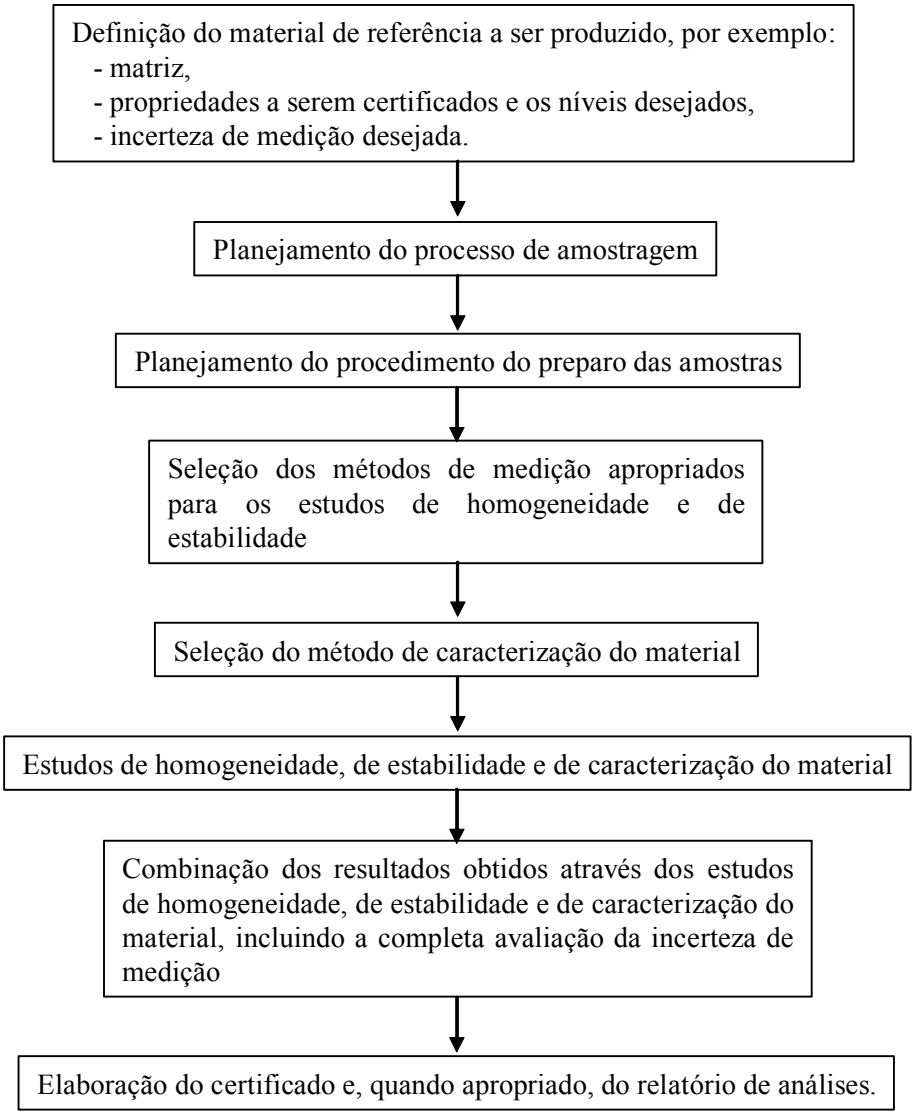


Figura 6.12. Fluxograma a ser seguido para a produção de um candidato a material de referência.

Fonte: Elaboração própria a partir do ISO Guide 35.

Desta forma, a partir dos dados reportados no programa o coordenador poderá estimar a contribuição da incerteza de medição referente aos estudos de homogeneidade do material, ou seja, estimar o quanto a possível não homogeneidade de uma batelada de material produzido pode impactar no resultado final de um valor de referência que pode ser utilizado como valor designado em um ensaio de proficiência ou ainda ser emitido em um certificado de análise de um material de referência.

Para a estimativa da incerteza de medição referente aos estudos de homogeneidade, o ISO Guide 35 permite a avaliação segundo a Equação 6.12 onde s_{bb} representa a $u_{\text{hom}ogeneidade}$ ou, caso o método de medição não permita uma boa repetitividade, o Guia estabelece a Equação 6.14 para se avaliar a contribuição da não homogeneidade da batelada produzida de um candidato a material de referência.

$$u_{\text{hom}ogeneidade} = \sqrt{\frac{MQ_{erro}}{n}} \sqrt[4]{\frac{2}{gl_{MQ_{erro}}}}$$ Equação 6.14

Com isso, para o exemplo apresentado na Figura 6.11, a análise estatística apresentou que o material não é homogêneo cabendo o cálculo da incerteza de medição referente a tal contribuição. Entretanto, o método analítico apresentou uma variação na repetitividade que contribuiu apenas em 2,341% em relação ao valor médio obtido com a análise de todas as amostras escolhidas aleatoriamente para o estudo em questão. Desta forma, a incerteza padrão referente a não homogeneidade do material seria, aplicando-se a Equação 6.12, igual a 3,93 mg/kg.

A Figura 6.13 apresenta a tela do programa desenvolvido com as análises dos resultados dos estudos de estabilidade fornecidos no exemplo B.5 da ISO Guide 35. Conforme apresentado na Tabela 6.5, calculam-se os coeficientes angular e linear a partir do método dos mínimos quadrados e aplica-se o critério apresentado na Equação 6.15. Caso o critério seja atendido, o coeficiente angular (b_1) não é significativo, e consequentemente, o material se manteve estável ao longo do estudo.

$$|b_1| < t_{0,95;n-2} \cdot s_{(b_1)}$$ Equação 6.15

onde:

$t_{0,95;n-2}$ (Anexo I) deve ser obtido para $n-2$ graus de liberdade e 95% de confiança,

$s_{(b_1)}$ consiste na incerteza associada ao coeficiente angular e pode ser calculada através da Equação 6.16.

$$s_{(b_1)} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - b_0 - b_1 x_i)^2}{n-2}}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}} = \frac{MQ_r}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}} \qquad \text{Equação 6.16}$$

Para o exemplo apresentado no ISO Guide 35, foram realizados estudos ao longo de 36 meses (x) para a determinação da concentração de cromo em amostra de solo (y).

Com isso, o programa desenvolvido permite a análise dos estudos de estabilidade através da determinação do número de medições a serem realizadas por um período previamente estabelecido e procede a análise de variância da regressão conforme apresentado na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Análise de variância para regressão linear utilizada no estudo de estabilidade.

Fonte de Variação	SQ	gl	MQ	F
Regressão	$SQ_R = \sum_{i}^{n}(\hat{y}_i - \bar{y})^2$	1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{1}$	$\frac{MQ_R}{MQ_r}$
Resíduo	$SQ_r = \sum_{i}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2$	n-2	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-2}$	
Total	$SQ_T = \sum_{i}^{n}(y_i - \bar{y})^2$	n-1		

Fonte: ISO, 2006.

Com os resultados obtidos da regressão, pode-se observar, a partir do módulo gerado no programa (Figura 6.13), os coeficientes angular e linear, além da análise referente à regressão linear. Com os resultados apresentados o coordenador pode notar que o coeficiente angular é insignificante, levando a uma pequena contribuição na incerteza referente à estabilidade do material. Tal contribuição pode ser calculada através da Equação 6.17.

$$u_{est.longa} = t.s_{(b_1)}$$ Equação 6.17

onde:

t corresponde ao tempo de estudo para a avaliação da estabilidade do material. Para o exemplo em questão, foram estipulados 36 meses de estudo.

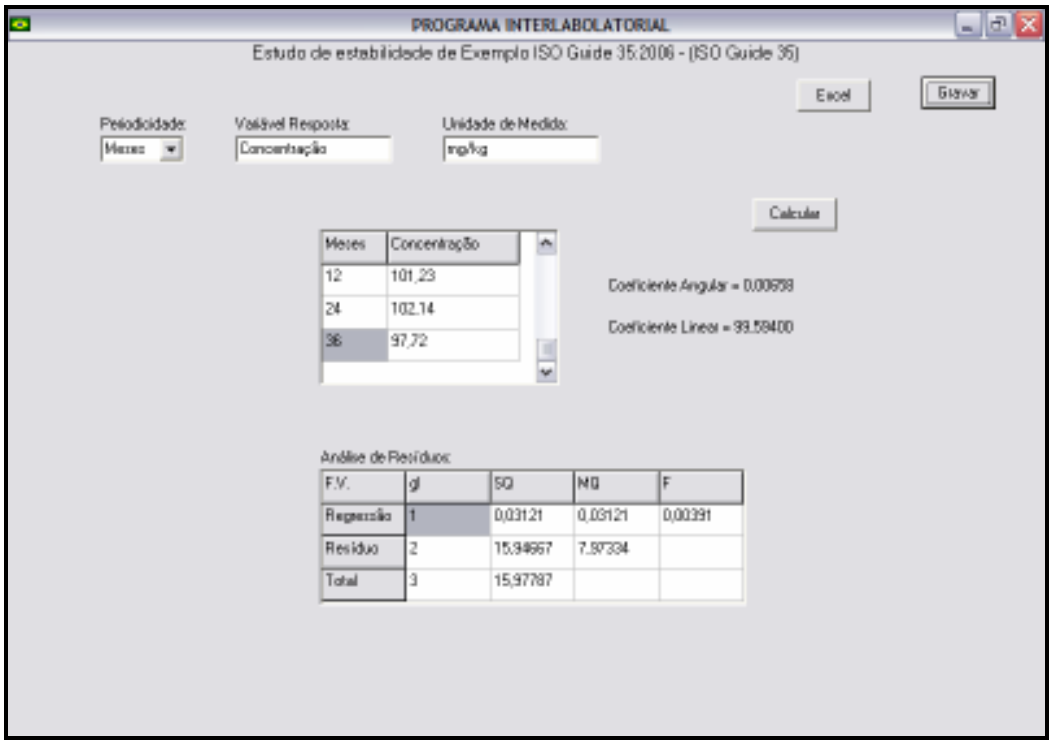


Figura 6.13. Tela do programa com o exemplo para os estudos de estabilidade do material segundo o ISO Guide 35.

Dando seqüência às ferramentas estatísticas desenvolvidas no programa, foi estabelecido um módulo que permite a análise da homogeneidade do material seguindo os conceitos descritos na norma ASTM E826. Na referida norma calcula-se a soma quadrática referente è repetitividade das medições e a soma quadrática entre amostras. A partir do valor do número de graus de liberdade (gl) (Equação 6.18), calculado a partir do número de frascos utilizados no estudo de homogeneidade (t) e do número de réplicas (b), tem-se o valor de q a partir da Tabela apresentada no Anexo I para 95% de confiança.

$$gl = (b-1)(t-1) \qquad \text{Equação 6.18}$$

A soma quadrática entre amostras, S_t é calculada através da Equação 6.19; a soma quadrática referente à repetitividade, S_b, é calculada pela Equação 6.20; onde $\bar{S}$ e s são calculados pelas Equações 6.21 e 6.22, respectivamente. Os valores individuais Y_{ij} correspondem às medições individuais em cada amostra avaliada.

$$S_t = \left[\frac{\left(T_1^2 + T_2^2 + ... + T_t^2\right)}{b}\right] - \left(\frac{G^2}{tb}\right) \qquad \text{Equação 6.19}$$

onde:

T_t^2 corresponde ao quadrado do somatório de todas as determinações realizadas no frasco t.

G corresponde ao somatório de todas as determinações (b) realizadas em todos os frascos (t).

$$S_b = \left[\frac{\left(B_1^2 + B_2^2 + ... + B_b^2\right)}{t}\right] - \left(\frac{G^2}{tb}\right) \qquad \text{Equação 6.20}$$

onde:

B_b^2 corresponde ao quadrado do somatório de todas as b determinações no total de frascos analisados (t).

$$\bar{S} = \left(\sum_{i=1}^{t} \sum_{j=1}^{b} Y_{ij}^2 \right) - \left(\frac{G^2}{tb} \right)$$ Equação 6.21

$$s = \sqrt{\frac{\left(\bar{S} - S_b - S_t\right)}{(b-1)(t-1)}}$$ Equação 6.22

Segundo a ASTM E826, caso a diferença absoluta entre duas médias quaisquer ($t_1^{'} .... t_n^{'}$) exceder ao valor de w (Equação 6.23), há evidência, com 95% de confiança, que os frascos não estão homogêneos.

$$w = \frac{qs}{\sqrt{b}}$$ Equação 6.23

A tela apresentada na Figura 6.14 disponibiliza o exemplo da norma ASTM E826 utilizado no desenvolvimento do programa. O coordenador apenas precisa inserir os dados obtidos com as análises dos diferentes frascos e apertar o botão "Calcular" e, em seguida, os cálculos são disponibilizados, inclusive informando se a batelada produzida é homogênea ou não para o nível de confiança igual a 95%.

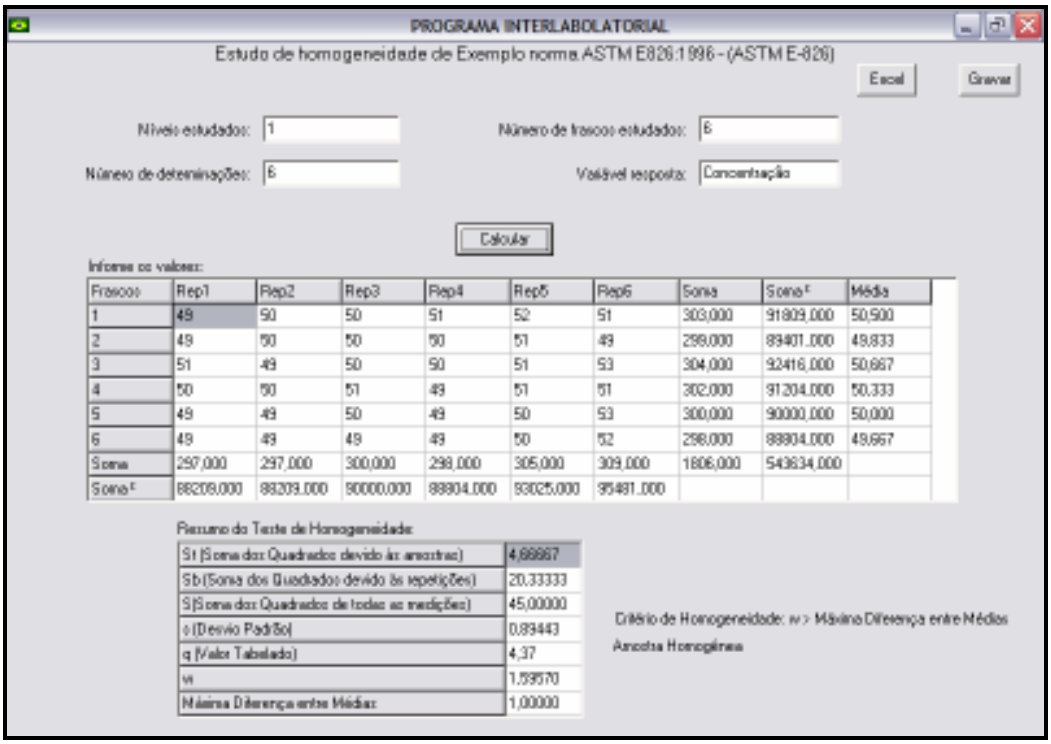


Figura 6.14. Estudo de homogeneidade seguindo os dados da norma ASTM E826.

Como previamente discutido, a norma ISO 13528 também foi utilizada para o desenvolvimento dos módulos do programa referentes aos estudos de homogeneidade e de estabilidade. Os resultados obtidos podem ser visualizados na tela apresentada na Figura 6.15 contendo o exemplo numérico contido na referida norma. Como o teste estatístico para se avaliar a estabilidade do material consiste em comparar a média obtida com os estudos de homogeneidade das amostras com os resultados das medições durante o período de avaliação da estabilidade, a Figura 6.15 apresenta os dados inseridos para os estudos de homogeneidade e a avaliação subseqüente da estabilidade do material. Como pode ser verificado, a diferença entre as médias não deve ser superior a $0{,}3.\sigma$ (Equação 10).

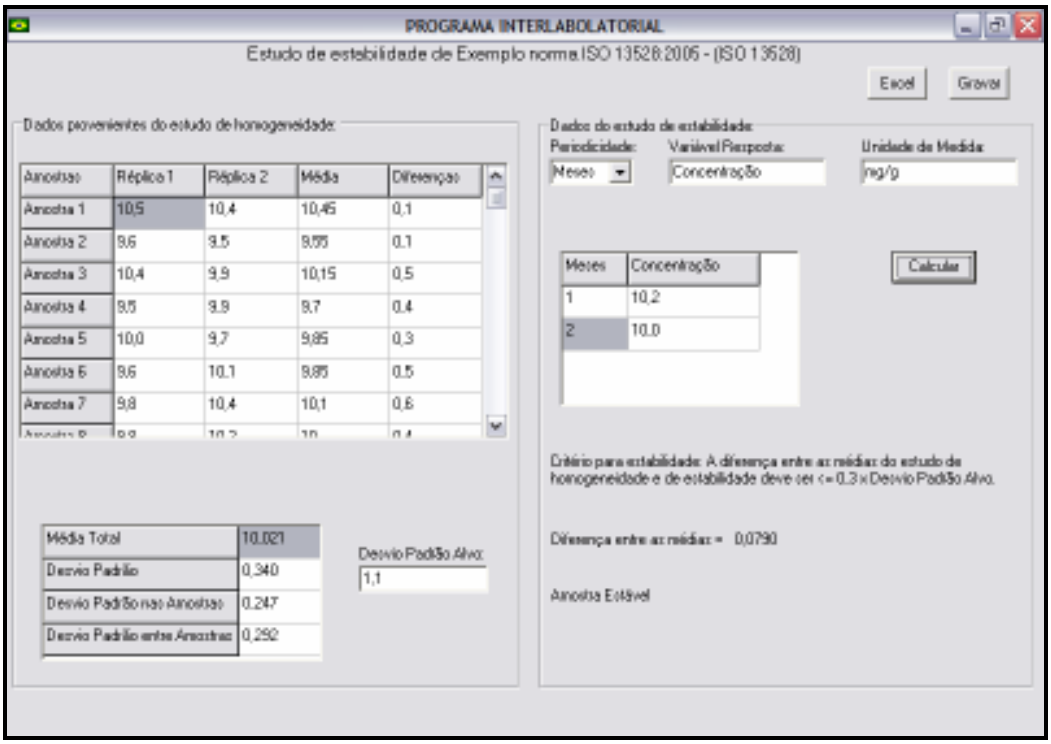


Figura 6.15. Teste de estabilidade com os valores reportados na norma ISO 13528.

Cabe salientar que o teste de homogeneidade das amostras segue a avaliação do desvio-padrão conforme Equação 6.24, seguido pelo cálculo do desvio-padrão nas amostras (Equação 6.25) e entre amostras (Equação 6.26).

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum (x_t - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$ Equação 6.24

onde t corresponde os frascos (amostras) ($t = 1,2,3,...,n$).

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum d_n^2}{2.n}}$$ Equação 6.25

$$s_s = \sqrt{s_x^2 - \left(\frac{s_d^2}{2}\right)}$$ Equação 6.26

A média das determinações é previamente calculada $x_n = \frac{(x_{n,1} + x_{n,2})}{2}$, assim como a diferença entre os valores obtidos nas duas determinações $d_n = |x_{n,1} - x_{n,2}|$. Assim, o critério estabelecido para a avaliação da estabilidade das amostras encontra-se apresentado na Equação 6.27. Cabe enfatizar que, para esta norma, deve-se considerar apenas duas determinações para cada frasco estudado.

$$|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0{,}3.\sigma \qquad \text{Equação 6.27}$$

onde:

$\bar{x}$ consiste na média dos resultados obtidos no estudo de homogeneidade,

$\bar{y}$ consiste na média dos resultados obtidos no estudo de estabilidade,

σ consiste no desvio-padrão estabelecido para o ensaio de proficiência.

Segundo Thompson e Ellison (2006), o *Harmonized protocol for proficiency testing in analytical chemical laboratories of* 1995 (Thompson e Wood, 1995) foi a base para a elaboração do ISO Guide 43, da ISO 13528 e do documento ILAC G13. A revisão do protocolo, além do total apoio da IUPAC, da ISO e da AOAC, permitiu a possibilidade de uma ferramenta mais prática para a análise da homogeneidade e da estabilidade de um material a ser utilizado em um ensaio de proficiência. As principais alterações realizadas com a publicação do protocolo em 2006 estão relacionadas aos conceitos de incerteza de medição, à necessidade de se avaliar a homogeneidade e a estabilidade do material a ser utilizado e à disseminação dos conceitos estatísticos aos laboratórios e demais interessados nos resultados de um ensaio de proficiência. Com isso, tal protocolo revisado foi utilizado como referência para a elaboração de um outro módulo do programa aplicado aos estudos de homogeneidade e de estabilidade dos materiais produzidos.

A Figura 6.16 apresenta o módulo elaborado a partir do exemplo A1.4.1 do referido protocolo (Thompson *et al.*, 2006). A metodologia estatística se baseia na aplicação do teste de Cochran para a avaliação da homogeneidade de variâncias. O teste

permite, a partir da Equação 6.28, calcular um valor para Cochran e comparar com o valor tabelado (Anexo I) para 95% ou 99% de confiança, basta que o coordenador faça a opção no local sinalizado.

$$C = \frac{D^2_{máx.}}{\sum_{i=1}^{p} D_i^2}$$ Equação 6.28

onde D corresponde as diferenças obtidas entre os valores determinados em cada frasco analisado e p consiste no número de frascos envolvidos no estudo de homogeneidade do material.

A partir da Equação 6.29 calcula-se a variância analítica $(\sigma^2_{an.})$ e, em seguida, a variância entre amostras $(\sigma^2_{amostras})$ é obtida aplicando-se a análise de variância. A Equação 6.30 apresenta a expressão da variância entre amostras e as Equações 6.31 e 6.32 apresentam a máxima variância entre amostras aceitável e o cálculo do valor crítico utilizado como critério para se estabelecer se a amostra pode ou não ser considerada homogênea.

$$\sigma^2_{an.} = \frac{\sum_{i=1}^{p} D_i^2}{2p}$$ Equação 6.29

$$\sigma^2_{amostras} = \frac{(MQ_{fator} - MQ_{erro})}{2}$$ Equação 6.30

$$\sigma^2_{máx} = (0{,}3.\sigma_p)^2$$ Equação 6.31

onde σ_p corresponde ao desvio-padrão do ensaio de proficiência.

$$(F_1.\sigma^2_{máx} + F_2.\sigma^2_{an.}) > \sigma^2_{amostras}$$ Equação 6.32

onde F_1 e F_2 representam valores tabelados para 95 % de confiança.

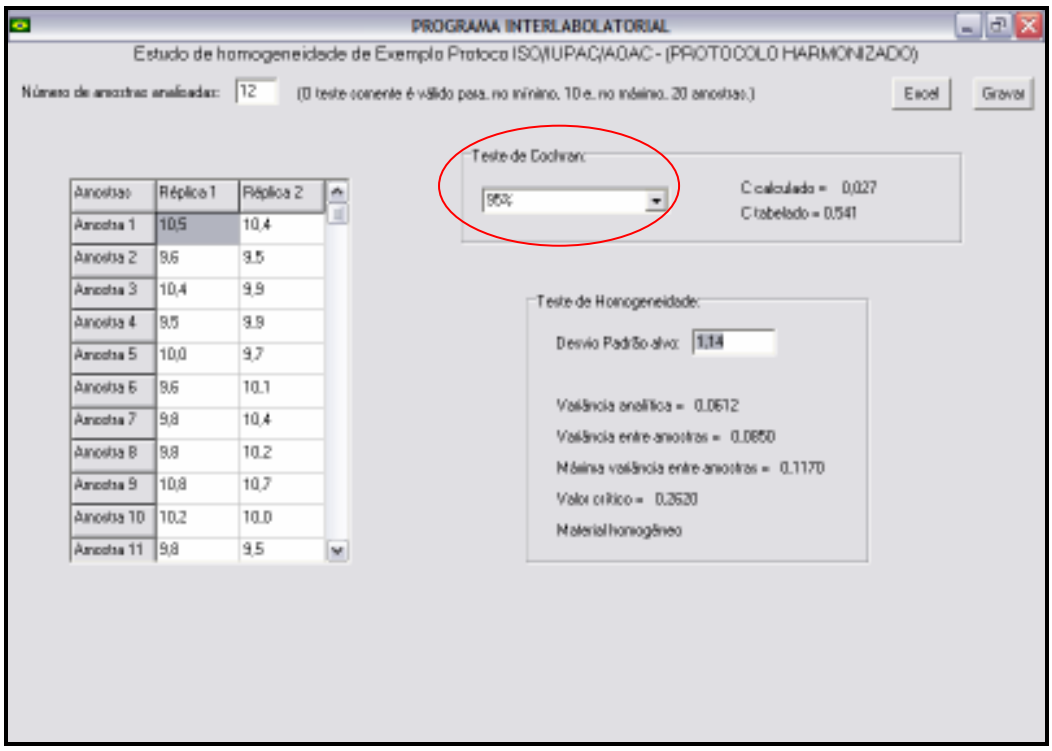
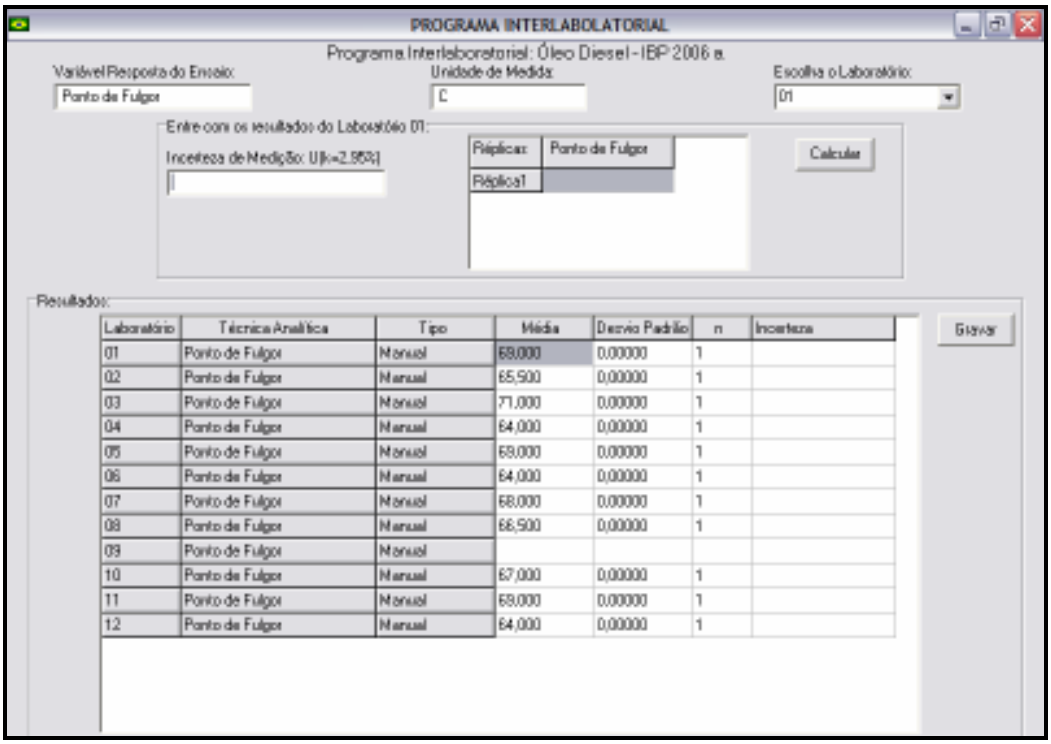


Figura 6.16. Teste de homogeneidade com os valores reportados no protocolo ISO/IUPAC/AOAC.

Com relação à avaliação do desempenho dos laboratórios participantes de um ensaio de proficiência, cabe iniciar a apresentação do programa através do módulo que permite o lançamento dos resultados obtidos por cada laboratório participante, incluindo o cálculo automático da média aritmética, do desvio-padrão, propiciando as análises estatísticas subseqüentes. A Figura 6.17 ilustra o módulo desenvolvido tomando como exemplo os dados reportados no relatório da comparação interlaboratorial realizado pelo IBP em 2006 (IBP, 2006). Cabe salientar que tal cadastramento pode ser realizado de forma manual pelo coordenador do ensaio de proficiência ou por intermédio da importação dos arquivos emitidos via e-mail pelos laboratórios participantes, conforme apresentado na Figura 6.8.



Laboratório	Técnica Analítica	Tipo	Média	Desvio Padrão	n	Incerteza
01	Ponto de Fulgor	Manual	68,000	0,00000	1	
02	Ponto de Fulgor	Manual	65,500	0,00000	1	
03	Ponto de Fulgor	Manual	71,000	0,00000	1	
04	Ponto de Fulgor	Manual	64,000	0,00000	1	
05	Ponto de Fulgor	Manual	68,000	0,00000	1	
06	Ponto de Fulgor	Manual	64,000	0,00000	1	
07	Ponto de Fulgor	Manual	68,000	0,00000	1	
08	Ponto de Fulgor	Manual	66,500	0,00000	1	
09	Ponto de Fulgor	Manual				
10	Ponto de Fulgor	Manual	67,000	0,00000	1	
11	Ponto de Fulgor	Manual	68,000	0,00000	1	
12	Ponto de Fulgor	Manual	64,000	0,00000	1	

Figura 6.17. Representação do cadastramento dos dados reportados pelos laboratórios no ensaio de proficiência organizado pelo IBP (IBP, 2006).

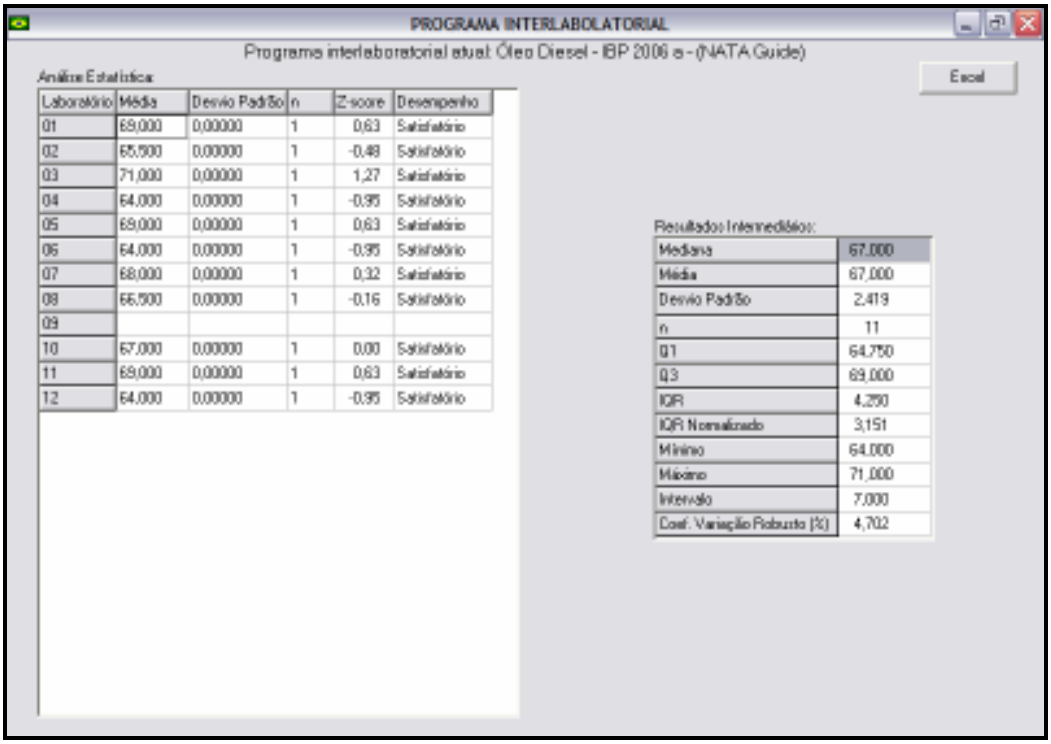
A partir dos dados reportados pode-se proceder às análises estatísticas disponíveis no programa desenvolvido. O programa de ensaios de proficiência do IBP vem sendo organizado no âmbito da Comissão de Laboratórios e utiliza a estatística robusta descrita no documento *Guide to NATA proficiency testing* publicado em 2004. Para o cálculo do $z-score$ utiliza-se a Equação 6.31, onde o $IQR_{normalizado}$ consiste no intervalo interquartílico normalizado, ou seja, a diferença entre o terceiro quartil (Q_3) e o primeiro quartil (Q_1) multiplicada por um fator igual a 0,7413[49].

$$z-score = \frac{x_{lab} - x_{mediana}}{IQR_{normalizado}}$$ Equação 6.33

[49] O fator 0,7413 é proveniente da distribuição normal com a média em zero e o desvio-padrão igual a 1. A variação entre quartis de tal distribuição é igual a $[-0{,}6745, 0{,}6745]$ e, portanto, para se obter um IQR dentro da faixa de ± 1 desvio-padrão deve-se dividi-lo por 1,3490, ou multiplica-lo por 0,7413 (NATA, 2004).

A Figura 6.18 apresenta a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência organizado pelo IBP. O programa desenvolvido permite o cálculo do $z-score$, assim como informações como o primeiro e o terceiro quartil, a mediana e o coeficiente de variação robusto calculado a partir da Equação 6.34.

$$CV_{robusto} = \frac{100 IQR_{normalizado}}{mediana} \qquad \text{Equação 6.34}$$



Laboratório	Média	Desvio Padrão	n	Z-score	Desempenho
01	69,000	0,00000	1	0,63	Satisfatório
02	65,500	0,00000	1	-0,48	Satisfatório
03	71,000	0,00000	1	1,27	Satisfatório
04	64,000	0,00000	1	-0,95	Satisfatório
05	69,000	0,00000	1	0,63	Satisfatório
06	64,000	0,00000	1	-0,95	Satisfatório
07	68,000	0,00000	1	0,32	Satisfatório
08	66,500	0,00000	1	-0,16	Satisfatório
09					
10	67,000	0,00000	1	0,00	Satisfatório
11	69,000	0,00000	1	0,63	Satisfatório
12	64,000	0,00000	1	-0,95	Satisfatório

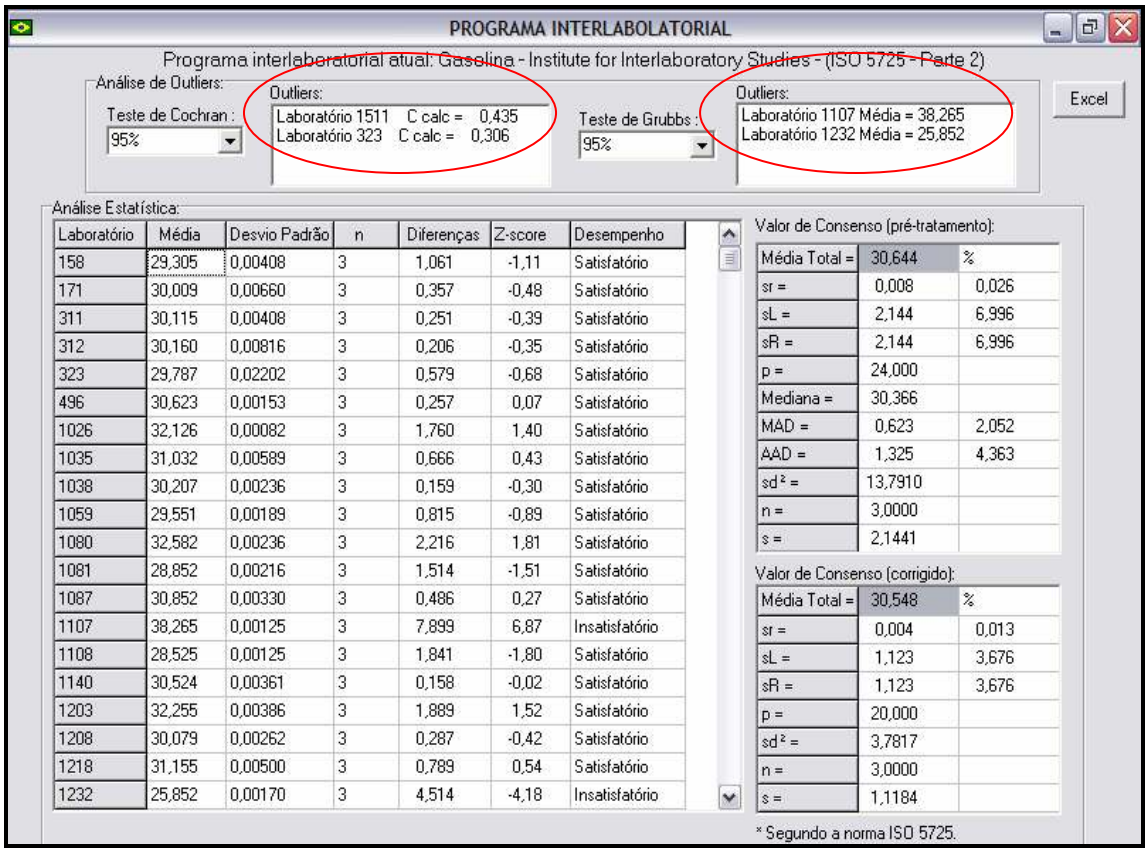
Mediana	67,000
Média	67,000
Desvio Padrão	2,419
n	11
Q1	64,750
Q3	69,000
IQR	4,250
IQR Normalizado	3,151
Mínimo	64,000
Máximo	71,000
Intervalo	7,000
Coef. Variação Robusto (%)	4,702

Figura 6.18. Análise de desempenho dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência organizado pelo IBP (IBP, 2006).

Como abordado anteriormente, a estatística robusta permite a análise dos dados minimizando a influência de valores extremos. Cabe ainda notar que, para a análise dos resultados dos laboratórios, o IBP solicita a emissão de um valor, fato que não permite ao provedor realizar análises mais detalhadas como a descrita na norma ISO 5725-2. Esta observação também se aplica ao caso dos ensaios de proficiência organizados pela ANP. De acordo com seu Relatório de Gestão publicado em 2007, relatório este

discutido no Capítulo 4 desta tese, somente em 2006 a Agência passou a solicitar dados para se avaliar a repetitividade dos laboratórios participantes. Isto está de acordo com a abordagem estatística adotada pela Agência, conforme apresentado no Anexo II, onde a metodologia descrita na norma ISO 5725-2 é aplicada para a avaliação de desempenho dos laboratórios participantes das comparações.

Visando exemplificar o módulo desenvolvido para a aplicação da norma ISO 5725-2, foram utilizados os dados reportados pelos laboratórios participantes do ensaio de proficiência por comparação interlaboratorial organizada pelo *Institute for Interlaboratory Studies.* Tal Instituto também utiliza a estatística robusta para a análise de desempenho dos laboratórios participantes, porém como trata-se de um provedor acreditado, conforme já exposto ao longo deste Capítulo, foi escolhido para demonstrar os módulos desenvolvidos. Foram inseridos os dados referentes à análise de aromáticos em amostras de gasolina e iniciou-se a análise através do teste de Cochran e, em seguida, o teste de Grubbs. Os quadros marcados sinalizam os laboratórios identificados com valores extremos em relação aos demais laboratórios. A identificação foi realizada da seguinte forma: Laboratório "código" Média = "xxxx".



Laboratório	Média	Desvio Padrão	n	Diferenças	Z-score	Desempenho
158	29,305	0,00408	3	1,061	-1,11	Satisfatório
171	30,009	0,00660	3	0,357	-0,48	Satisfatório
311	30,115	0,00408	3	0,251	-0,39	Satisfatório
312	30,160	0,00816	3	0,206	-0,35	Satisfatório
323	29,787	0,02202	3	0,579	-0,68	Satisfatório
496	30,623	0,00153	3	0,257	0,07	Satisfatório
1026	32,126	0,00082	3	1,760	1,40	Satisfatório
1035	31,032	0,00589	3	0,666	0,43	Satisfatório
1038	30,207	0,00236	3	0,159	-0,30	Satisfatório
1059	29,551	0,00189	3	0,815	-0,89	Satisfatório
1080	32,582	0,00236	3	2,216	1,81	Satisfatório
1081	28,852	0,00216	3	1,514	-1,51	Satisfatório
1087	30,852	0,00330	3	0,486	0,27	Satisfatório
1107	38,265	0,00125	3	7,899	6,87	Insatisfatório
1108	28,525	0,00125	3	1,841	-1,80	Satisfatório
1140	30,524	0,00361	3	0,158	-0,02	Satisfatório
1203	32,255	0,00386	3	1,889	1,52	Satisfatório
1208	30,079	0,00262	3	0,287	-0,42	Satisfatório
1218	31,155	0,00500	3	0,789	0,54	Satisfatório
1232	25,852	0,00170	3	4,514	-4,18	Insatisfatório

Figura 6.19. Análise de desempenho dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência organizado pelo *Institute for Interlaboratory Studies* seguindo a norma ISO 5725-2.

Os dados são computados, calculando-se em seguida a média total (Y), o desvio-padrão relativo à repetitividade (s_r), o desvio-padrão entre laboratórios (s_l) e o desvio-padrão relativo à reprodutibilidade (s_R). O programa foi desenvolvido apresentando a possibilidade para avaliação destes parâmetros estatísticos antes do tratamento dos dados (pré-tratamento) e após a remoção de valores *outliers*. Analisando-se a Figura 6.19, pode-se notar que o programa permite a análise de valores estranhos quanto à variância (Teste de Cochran) possibilitando o coordenador optar por análises com 90, 95 e 99% de confiança. Em seguida, o coordenador pode efetuar o teste de Grubbs visando identificar valores extremos quanto às médias reportadas por cada laboratório participante. Os resultados obtidos pelo programa desenvolvido são iguais aos reportados pelo provedor, além de permitirem uma avaliação detalhada

segundo a norma ISO 5725-2, fator diferenciador em relação ao que vem sendo apresentado pelo referido provedor.

O teste de Cochran permite, a partir da Equação 6.35, calcular um valor para Cochran e comparar com o valor tabelado (Anexo I), bastando que o coordenador faça a opção desejada.

$$C = \frac{s^2_{máx.}}{\sum_{i=1}^{p} s_i^2}$$ Equação 6.35

onde s_i^2 corresponde à variância observada em cada laboratório e $s^2_{máx}$ consiste na máxima variância observada dentre as variâncias de todos os laboratórios.

Já o teste de Grubbs permite que se avaliem os valores extremos em relação ao valor médio de todos os valores reportados pelos laboratórios participantes. Este teste se baseia na Equação 6.36, tendo influência do desvio-padrão calculado tomando-se em consideração os valores reportados pelos laboratórios (s). Assim como apresentado para o teste de Cochran, os valores calculados são comparados com os valores tabelados para o risco desejado de falsa rejeição foi respectivamente de 10, 5 e 1%.

$$G_1 = \frac{\overline{X} - X_1}{s} \text{ ou } G_n = \frac{X_n - \overline{X}}{s}$$ Equação 6.36

Para o cálculo do valor de consenso aplica-se a Equação 6.37 onde n_i representa o número de resultados reportados pelo laboratório i, y_i representa a média de resultados do laboratório i e p o número total de laboratórios participantes.

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^{p} n_i . y_i}{\sum_{i=1}^{p} n_i}$$ Equação 6.37

O desvio-padrão relativo à repetitividade (s_r) está apresentado na Equação 6.38 e, em seguida é apresentada a variância entre laboratórios calculada de acordo com a Equação 6.39.

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p}(n_i - 1).s_i^2}{\sum_{i=1}^{p}(n_i - 1)}}$$ Equação 6.38

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta}$$ Equação 6.39

onde $s_d^2 = \frac{1}{p-1}.\sum_{i=1}^{p} n_i.(y_i - Y)^2$ e $\eta = \frac{1}{p-1}.\left[\sum_{i=1}^{p} n_i - \frac{\sum_{i=1}^{p} n_i^2}{\sum_{i=1}^{p} n_i}\right]$.

A variância relativa à reprodutibilidade é calculada seguindo a Equação 6.40.

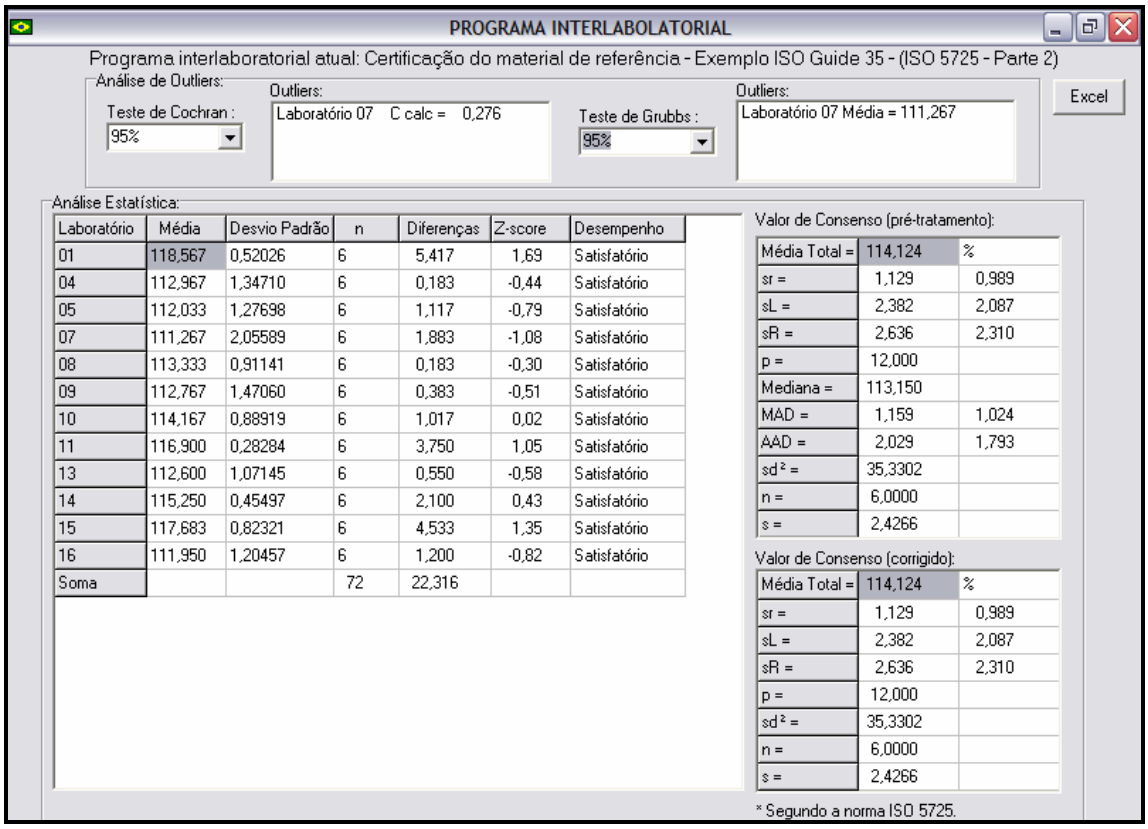
$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2$$ Equação 6.40

O programa desenvolvido permite que o coordenador opte pela exclusão dos valores tidos como extremos ou não, fato que pode ser visualizado através da Figura 6.20. Tal abordagem foi desenvolvida possibilitando uma análise mais abrangente, onde poderá ser feita uma análise com a remoção dos *outliers* e sem a remoção dos mesmos apenas apertando um botão de "yes" ou de "no", facilitando a análise e permitindo melhor avaliar que laboratórios podem estar apresentando valores discrepantes em relação aos demais.

Figura 6.20. Tela com a possibilidade de exclusão ou não dos valores extremos obtidos com os testes de Cochran e Grubbs.

Para a apresentação de tal procedimento foi escolhido o exemplo B.6 apresentado no ISO Guide 35. O retorno a este Guia é proposital, visando demonstrar que uma comparação interlaboratorial pode ser utilizada para a caracterização de um material de referência. O programa desenvolvido através da aplicação dos conceitos descritos na norma ISO 5725-2 permite a caracterização do material de referência, incluindo a estimativa da incerteza de medição do mensurando. Cabe reforçar que as comparações interlaboratoriais tornam-se imprescindíveis, pois nem sempre existem métodos primários e laboratórios especializados para a certificação de materiais de referência, especialmente quando se tem interesse em matrizes complexas.

A Figura 6.21 apresenta a análise dos dados publicados no exemplo B.6 do ISO Guide 35. O módulo elaborado com a aplicação da metodologia seguindo a norma ISO 5725-2 foi utilizado, porém como no ISO Guide 35 os valores *outliers* não foram removidos, o mesmo procedimento foi realizado, apertando o botão “no” ao aparecer a possibilidade de exclusão dos mesmos.



PROGRAMA INTERLABOLATORIAL

Programa interlaboratorial atual: Certificação do material de referência - Exemplo ISO Guide 35 - (ISO 5725 - Parte 2)

Análise de Outliers:

Teste de Cochran : 95%

Outliers: Laboratório 07 C calc = 0,276

Teste de Grubbs : 95%

Outliers: Laboratório 07 Média = 111,267

Excel

Análise Estatística:

Laboratório	Média	Desvio Padrão	n	Diferenças	Z-score	Desempenho
01	118,567	0,52026	6	5,417	1,69	Satisfatório
04	112,967	1,34710	6	0,183	-0,44	Satisfatório
05	112,033	1,27698	6	1,117	-0,79	Satisfatório
07	111,267	2,05589	6	1,883	-1,08	Satisfatório
08	113,333	0,91141	6	0,183	-0,30	Satisfatório
09	112,767	1,47060	6	0,383	-0,51	Satisfatório
10	114,167	0,88919	6	1,017	0,02	Satisfatório
11	116,900	0,28284	6	3,750	1,05	Satisfatório
13	112,600	1,07145	6	0,550	-0,58	Satisfatório
14	115,250	0,45497	6	2,100	0,43	Satisfatório
15	117,683	0,82321	6	4,533	1,35	Satisfatório
16	111,950	1,20457	6	1,200	-0,82	Satisfatório
Soma			72	22,316		

Valor de Consenso (pré-tratamento):

Média Total =	114,124	%
sr =	1,129	0,989
sL =	2,382	2,087
sR =	2,636	2,310
p =	12,000	
Mediana =	113,150	
MAD =	1,159	1,024
AAD =	2,029	1,793
sd² =	35,3302	
n =	6,0000	
s =	2,4266	

Valor de Consenso (corrigido):

Média Total =	114,124	%
sr =	1,129	0,989
sL =	2,382	2,087
sR =	2,636	2,310
p =	12,000	
sd² =	35,3302	
n =	6,0000	
s =	2,4266	

* Segundo a norma ISO 5725.

Figura 6.21 Análise dos dados publicados no exemplo B.6 do ISO Guide 35.

A partir dos dados reportados no programa, o coordenador pode obter facilmente a incerteza de medição (Equação 6.41) referente à média total calculada através de todos os dados reportados pelos laboratórios participantes do processo de caracterização do material de referência de interesse.

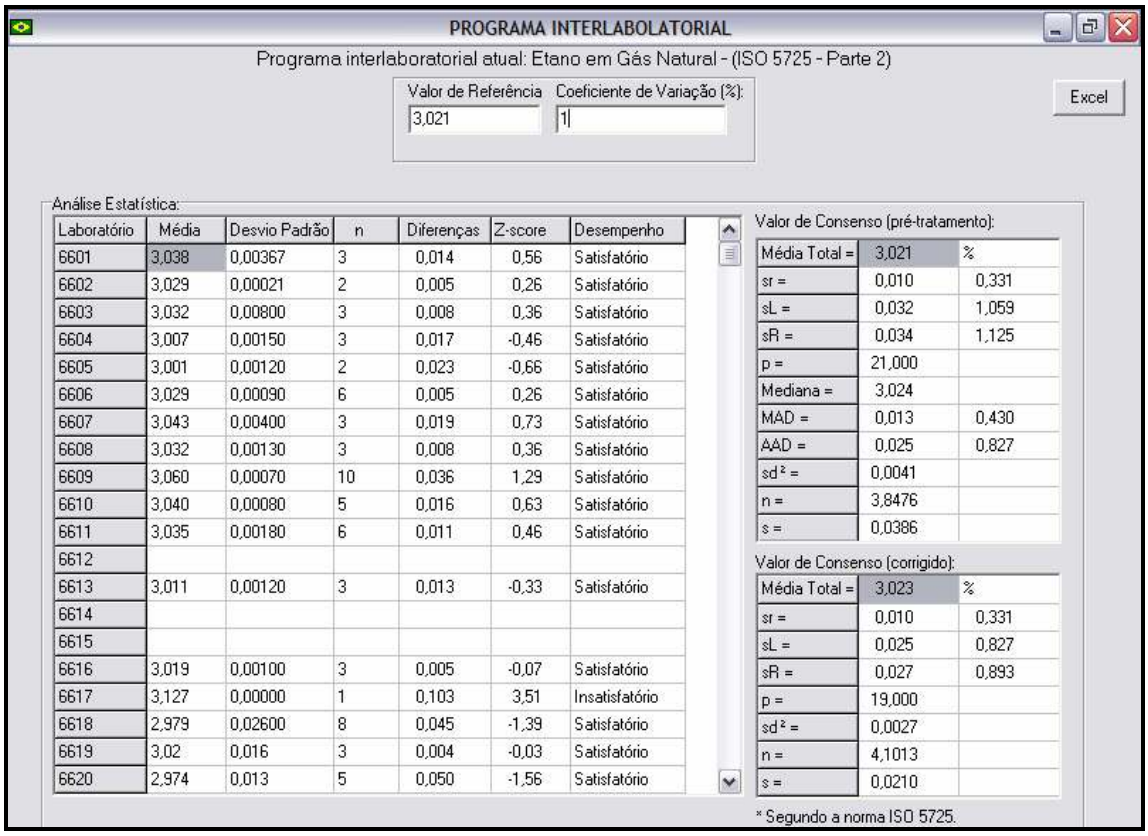
$$u_x = \sqrt{\frac{s_l^2}{p} + \frac{s_r^2}{n.p}} \qquad \text{Equação 6.41}$$

Desta forma, tomando-se o valor da variância entre laboratórios igual a $s_l^2 = (2{,}382)^2$, a variância em relação à repetitividade igual a $s_r^2 = (1{,}129)^2$, o número de laboratórios participantes igual a 12 (p) e n correspondendo ao número de determinações de cada laboratório, pode-se obter a incerteza associada à média total igual a 0,71.

De maneira geral, não é comum observar provedores de ensaios de proficiência que realizem tal metodologia descrita na norma ISO 5725-2. Entretanto, há exemplos de provedores reconhecidos internacionalmente por garantir a rastreabilidade metrológica necessária ao material de referência produzido para ser utilizado em um ensaio de proficiência utilizam tal metodologia, garantindo uma análise mais detalhada de toda a comparação. A seguir é apresentado um exemplo de um ensaio de proficiência em gás natural organizado pelo NMi Van Swinden Laboratorium B. V. (van Son e van der Veen, 2004) onde a norma é aplicada para a análise de desempenho dos laboratórios participantes para cada parâmetro, no caso exemplificado, tem-se etano em gás natural (Figura 6.22). Para a análise do desempenho foi utilizada a Equação 6.42, onde utiliza-se a definição prévia de um coeficiente de variação e de uma valor de referência obtido através dos estudos realizado no próprio Instituto.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{y_{ref}.CV}$$ Equação 6.42

onde y_{ref} representa o valor de referência, y_i o resultado do laboratório i.



PROGRAMA INTERLABOLATORIAL

Programa interlaboratorial atual: Etano em Gás Natural - (ISO 5725 - Parte 2)

Valor de Referência: 3,021 | Coeficiente de Variação (%): 1

Excel

Análise Estatística:

Laboratório	Média	Desvio Padrão	n	Diferenças	Z-score	Desempenho
6601	3,038	0,00367	3	0,014	0,56	Satisfatório
6602	3,029	0,00021	2	0,005	0,26	Satisfatório
6603	3,032	0,00800	3	0,008	0,36	Satisfatório
6604	3,007	0,00150	3	0,017	-0,46	Satisfatório
6605	3,001	0,00120	2	0,023	-0,66	Satisfatório
6606	3,029	0,00090	6	0,005	0,26	Satisfatório
6607	3,043	0,00400	3	0,019	0,73	Satisfatório
6608	3,032	0,00130	3	0,008	0,36	Satisfatório
6609	3,060	0,00070	10	0,036	1,29	Satisfatório
6610	3,040	0,00080	5	0,016	0,63	Satisfatório
6611	3,035	0,00180	6	0,011	0,46	Satisfatório
6612						
6613	3,011	0,00120	3	0,013	-0,33	Satisfatório
6614						
6615						
6616	3,019	0,00100	3	0,005	-0,07	Satisfatório
6617	3,127	0,00000	1	0,103	3,51	Insatisfatório
6618	2,979	0,02600	8	0,045	-1,39	Satisfatório
6619	3,02	0,016	3	0,004	-0,03	Satisfatório
6620	2,974	0,013	5	0,050	-1,56	Satisfatório

Valor de Consenso (pré-tratamento):

Média Total =	3,021	%
sr =	0,010	0,331
sL =	0,032	1,059
sR =	0,034	1,125
p =	21,000	
Mediana =	3,024	
MAD =	0,013	0,430
AAD =	0,025	0,827
sd^2 =	0,0041	
n =	3,8476	
s =	0,0386	

Valor de Consenso (corrigido):

Média Total =	3,023	%
sr =	0,010	0,331
sL =	0,025	0,827
sR =	0,027	0,893
p =	19,000	
sd^2 =	0,0027	
n =	4,1013	
s =	0,0210	

* Segundo a norma ISO 5725.

Figura 6.22 Análise do desempenho dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência em gás natural organizado pelo NMi.

Finalizando os módulos referentes à aplicação da norma ISO 5725-2, também foi desenvolvido um módulo contendo a análise de *outliers* através da técnica da consistência gráfica, onde duas estatísticas chamadas h e k são utilizadas.

A análise de h e k pode indicar graficamente quais laboratórios exibiram resultados com perfis diferentes dos demais participantes da comparação interlaboratorial. Caso tenha ocorrido uma inconsistência, o laboratório específico deve ser contatado para a análise de possíveis causas para este comportamento.

Segundo a norma ISO 5725-2, aplica-se a Equação 6.43 para se calcular a consistência estatística entre laboratórios (h). Em seguida, plota-se os valores de h para cada laboratório e compara-se com os valores tabelados no Anexo I.

$$h_i = \frac{y_{ij} - \overline{\overline{y}}}{\frac{1}{(p_j - 1)}\sqrt{\sum_{i=1}^{p_j}(\bar{y}_{ij} - \overline{\overline{y}}_j)^2}}$$ Equação 6.43

onde:

y_{ij} representa o valor médio de um dado laboratório,

$\overline{\overline{y}}$ representa a média total de todos os laboratórios,

$\frac{1}{(p_j - 1)}\sqrt{\sum_{i=1}^{p_j}(\bar{y}_{ij} - \overline{\overline{y}}_j)^2}$ representa o cálculo do desvio-padrão entre as médias dos laboratórios.

Para o cálculo da consistência estatística entre laboratórios (k), a norma ISO 5725-2 apresenta a necessidade de calcular o desvio-padrão combinado conforme a Equação 6.44 e, em seguida, a estatística k de Mandel através da Equação 6.45. Os valores obtidos de k são plotados e comparados com valores tabelados para 95 e 99% de confiança (Anexo I).

$$s_{combinado} = \sqrt{\frac{\sum s_{ij}^2}{p_j}}$$ Equação 6.43

$$k_{ij} = \frac{s_{ij} \cdot \sqrt{p_j}}{\sqrt{\sum s_{ij}^2}}$$ Equação 6.43

A Figura 6.23 apresenta a análise da consistência gráfica com os dados do exemplo da norma ISO 5725-2.

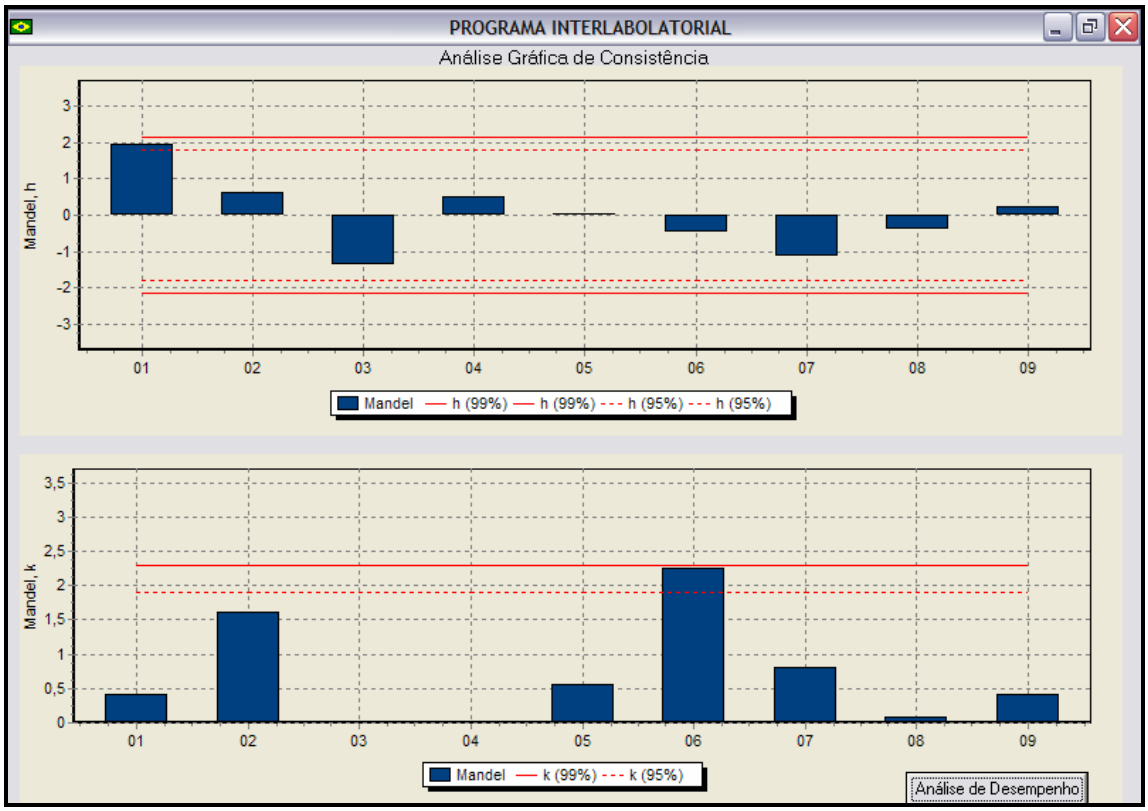
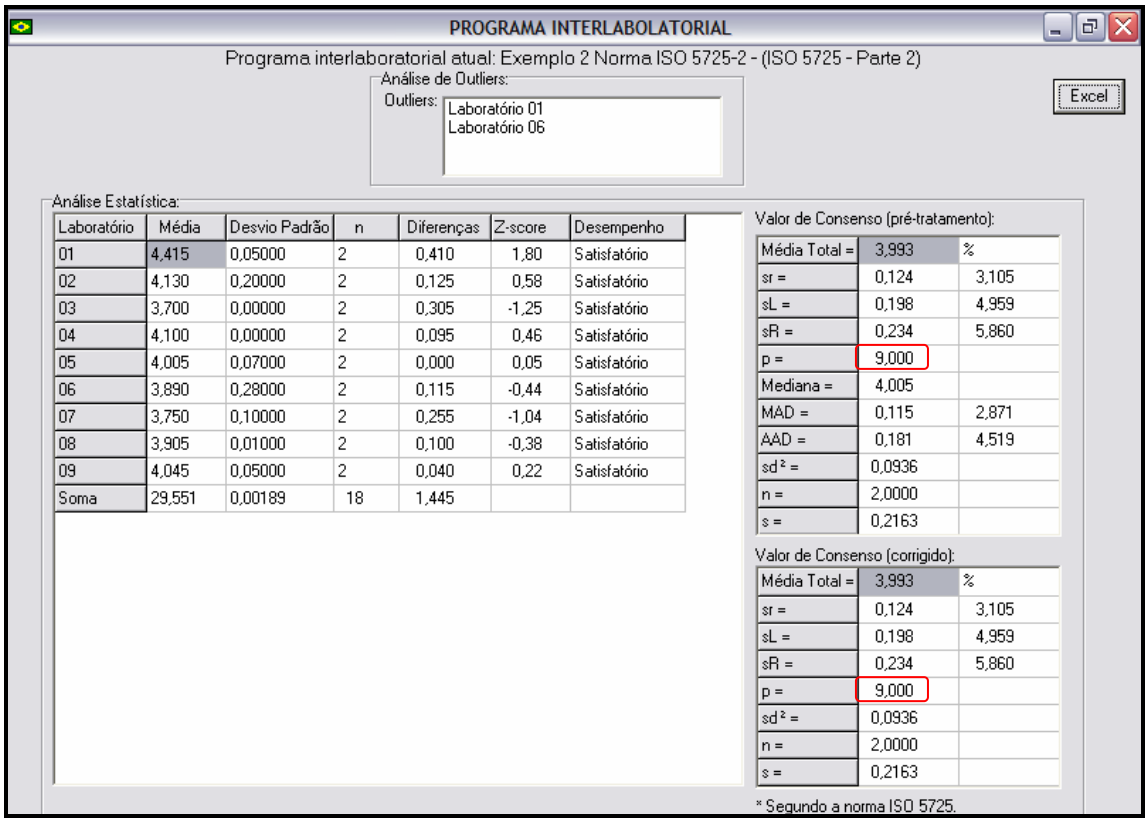


Figura 6.23 Análise da consistência gráfica com os dados da norma ISO 5725-2.

Após apertar o botão "Análise de desempenho", automaticamente o programa apresenta a tela (Figura 6.24) com as análises estatísticas pertinentes, identificando os valores *outliers*, cabendo ao coordenador excluí-los ou não. Cabe enfatizar que, para este exemplo, não foram excluídos os valores *outliers*, seguindo toda a metodologia da norma, fato que pode ser nitidamente observado quando se mantém o número de laboratórios participantes (p) no quadro com as análises pré-tratamento e com as análises com a exclusão de valores extremos, sinalizados na Figura 6.24.



PROGRAMA INTERLABOLATORIAL

Programa interlaboratorial atual: Exemplo 2 Norma ISO 5725-2 - (ISO 5725 - Parte 2)

Análise de Outliers:

Outliers: Laboratório 01, Laboratório 06

Excel

Análise Estatística:

Laboratório	Média	Desvio Padrão	n	Diferenças	Z-score	Desempenho
01	4,415	0,05000	2	0,410	1,80	Satisfatório
02	4,130	0,20000	2	0,125	0,58	Satisfatório
03	3,700	0,00000	2	0,305	-1,25	Satisfatório
04	4,100	0,00000	2	0,095	0,46	Satisfatório
05	4,005	0,07000	2	0,000	0,05	Satisfatório
06	3,890	0,28000	2	0,115	-0,44	Satisfatório
07	3,750	0,10000	2	0,255	-1,04	Satisfatório
08	3,905	0,01000	2	0,100	-0,38	Satisfatório
09	4,045	0,05000	2	0,040	0,22	Satisfatório
Soma	29,551	0,00189	18	1,445		

Valor de Consenso (pré-tratamento):

Média Total =	3,993	%
sr =	0,124	3,105
sL =	0,198	4,959
sR =	0,234	5,860
p =	9,000	
Mediana =	4,005	
MAD =	0,115	2,871
AAD =	0,181	4,519
sd² =	0,0936	
n =	2,0000	
s =	0,2163	

Valor de Consenso (corrigido):

Média Total =	3,993	%
sr =	0,124	3,105
sL =	0,198	4,959
sR =	0,234	5,860
p =	9,000	
sd² =	0,0936	
n =	2,0000	
s =	0,2163	

* Segundo a norma ISO 5725.

Figura 6.24. Análise de desempenho seguindo a norma ISO 5725-2.

Retornando ao relatório emitido pelo *Institute for Interlaboratorial Studies*, focando os dados de análise de aromáticos em amostras de gasolina (Starink, 2003), o programa permite a análise segundo a abordagem estatística apresentada na norma ISO 13528, onde o algoritmo A é descrito para obtenção de média e desvio-padrão robusto e, pode ser aplicado na comparação interlaboratorial. É válido ressaltar que a mesma metodologia também é apresentada na norma ISO 5725-5.

A média e o desvio-padrão robusto são denotados por x^* e s^* e os valores iniciais obtidos segundo as Equações 6.44 e 6.45, respectivamente.

$$x^* = \text{mediana de } x_i \qquad \text{Equação 6.44}$$

$$s^* = 1{,}483 \,.\, \text{ mediana de } \left| x_i - x^* \right| \qquad \text{Equação 6.45}$$

onde x_i consiste na média dos resultados emitidos pelo laboratório i.

O módulo do programa permitindo a análise de desempenho dos laboratórios seguindo a estatística robusta descrita pelo Algoritmo A, segue a metodologia descrita a seguir. Para recalcular os valores de média e desvio-padrão robusto, fazendo iterações até que haja conversão para valores com diferenças inferiores a 0,0001, onde:

$$\varphi = 1{,}5s^* \qquad \text{Equação 6.45}$$

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi \therefore x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi \therefore x_i > x^* + \varphi \\ x_i \therefore caso.contrário \end{cases}$$

onde o para cada valor de x_i (i = 1, 2, …, p), calcula-se os novos valores de média e desvio-padrão robusto conforme as Equações 6.46 e 6.47, respectivamente.

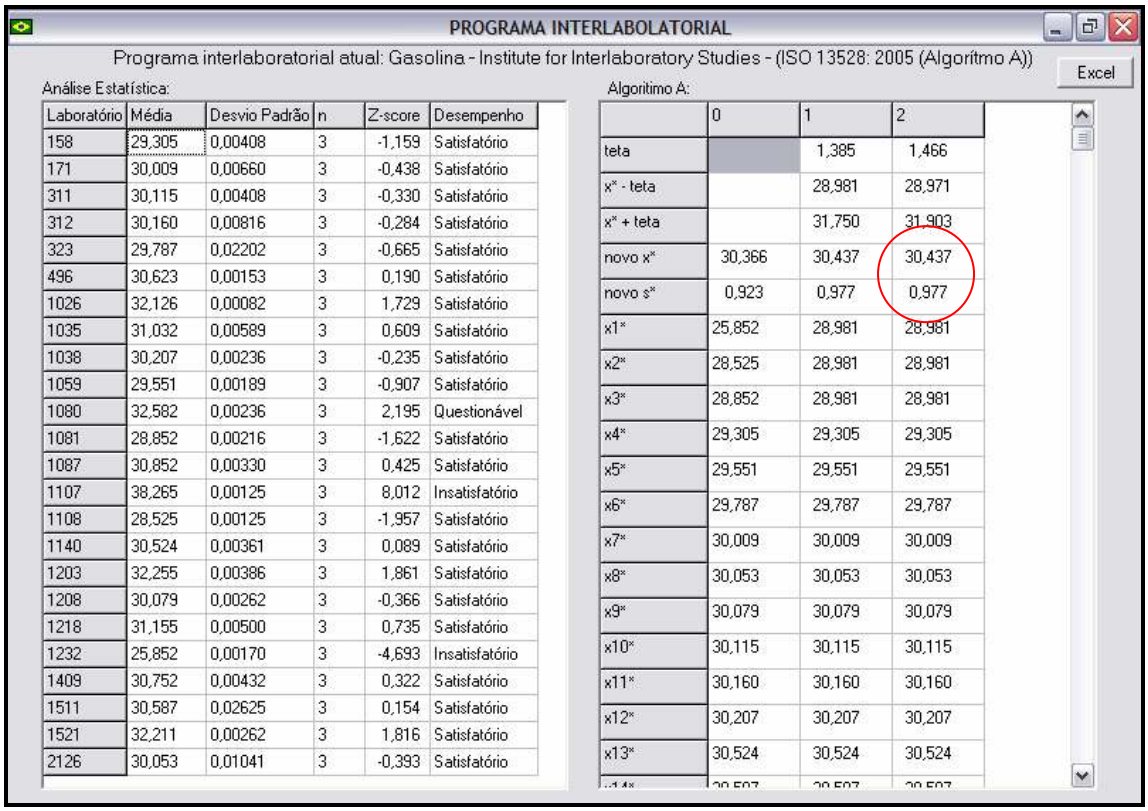
$$x^* = \sum_{i=1}^{p} x_i^* / p \qquad \text{Equação 6.46}$$

$$s^* = 1{,}134\sqrt{\sum_{i=1}^{p}(x_i^* - x^*)^2 /(p-1)} \qquad \text{Equação 6.47}$$

Com isso, o valor do $z - score$ é obtido segundo a Equação 6.48.

$$z - score = \frac{x_i - x^*}{s^*} \qquad \text{Equação 6.47}$$

A Figura 6.25 apresenta a análise estatística seguindo a norma ISO 13528 para os dados reportados no relatório emitido pelo *Institute for Interlaboratorial Studies*. Os valores da média e desvio-padrão robusto estão sinalizados na tabela formada automaticamente no programa desenvolvido, elaborada para se evidenciar as iterações necessárias.



PROGRAMA INTERLABOLATORIAL

Programa interlaboratorial atual: Gasolina - Institute for Interlaboratory Studies - (ISO 13528: 2005 (Algorítmo A))

Excel

Análise Estatística:

Laboratório	Média	Desvio Padrão	n	Z-score	Desempenho
158	29,305	0,00408	3	-1,159	Satisfatório
171	30,009	0,00660	3	-0,438	Satisfatório
311	30,115	0,00408	3	-0,330	Satisfatório
312	30,160	0,00816	3	-0,284	Satisfatório
323	29,787	0,02202	3	-0,665	Satisfatório
496	30,623	0,00153	3	0,190	Satisfatório
1026	32,126	0,00082	3	1,729	Satisfatório
1035	31,032	0,00589	3	0,609	Satisfatório
1038	30,207	0,00236	3	-0,235	Satisfatório
1059	29,551	0,00189	3	-0,907	Satisfatório
1080	32,582	0,00236	3	2,195	Questionável
1081	28,852	0,00216	3	-1,622	Satisfatório
1087	30,852	0,00330	3	0,425	Satisfatório
1107	38,265	0,00125	3	8,012	Insatisfatório
1108	28,525	0,00125	3	-1,957	Satisfatório
1140	30,524	0,00361	3	0,089	Satisfatório
1203	32,255	0,00386	3	1,861	Satisfatório
1208	30,079	0,00262	3	-0,366	Satisfatório
1218	31,155	0,00500	3	0,735	Satisfatório
1232	25,852	0,00170	3	-4,693	Insatisfatório
1409	30,752	0,00432	3	0,322	Satisfatório
1511	30,587	0,02625	3	0,154	Satisfatório
1521	32,211	0,00262	3	1,816	Satisfatório
2126	30,053	0,01041	3	-0,393	Satisfatório

Algoritimo A:

	0	1	2
teta		1,385	1,466
x* - teta		28,981	28,971
x* + teta		31,750	31,903
novo x*	30,366	30,437	30,437
novo s*	0,923	0,977	0,977
x1*	25,852	28,981	28,981
x2*	28,525	28,981	28,981
x3*	28,852	28,981	28,981
x4*	29,305	29,305	29,305
x5*	29,551	29,551	29,551
x6*	29,787	29,787	29,787
x7*	30,009	30,009	30,009
x8*	30,053	30,053	30,053
x9*	30,079	30,079	30,079
x10*	30,115	30,115	30,115
x11*	30,160	30,160	30,160
x12*	30,207	30,207	30,207
x13*	30,524	30,524	30,524

Figura 6.25. Análise de desempenho seguindo a norma ISO 13528 (Algoritmo A).

A Figura 6.26 evidencia as possibilidades de elaboração de relatórios automáticos, contendo informações quanto aos estudos de homogeneidade e de estabilidade**,** com os dados enviados pelos laboratórios participantes, as análises estatísticas utilizadas e os gráficos pertinentes. Os relatórios podem ser gerados em formato "word" ou no formato do próprio programa. Além disso, a cada módulo do programa apresentado neste Capítulo, o coordenador pode exportar as análises para planilhas Excel automaticamente, visando facilitar qualquer edição dos dados obtidos.

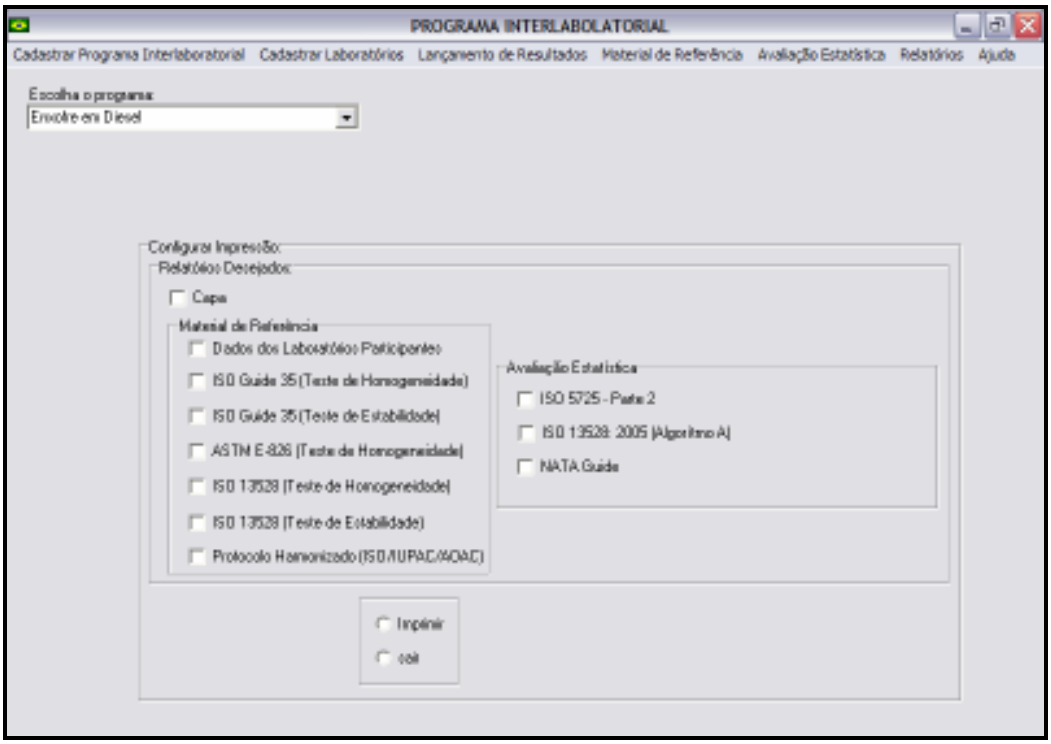


Figura 6.26 Representação das possibilidades de análise estatística dos dados reportados.

De forma a exemplificar a utilização da ferramenta computacional desenvolvida, a Figura 6.27 apresenta um dos gráficos gerados automaticamente no relatório da comparação interlaboratorial onde pode-se observar a comparação entre três abordagens estatísticas, a norma ISO 5725-2, a norma ISO 13528 (Algoritmo A) e o *Guide to NATA Proficiency Testing*, onde a estatística robusta também é abordada. A apresentação gráfica permite ao coordenador uma ferramenta poderosa no que diz respeito à abordagem estatística utilizada. Para a elaboração do gráfico foram utilizados os dados reportados no relatório emitido pelo *Institute for Interlaboratorial Studies* para análises de aromáticos em gasolina.

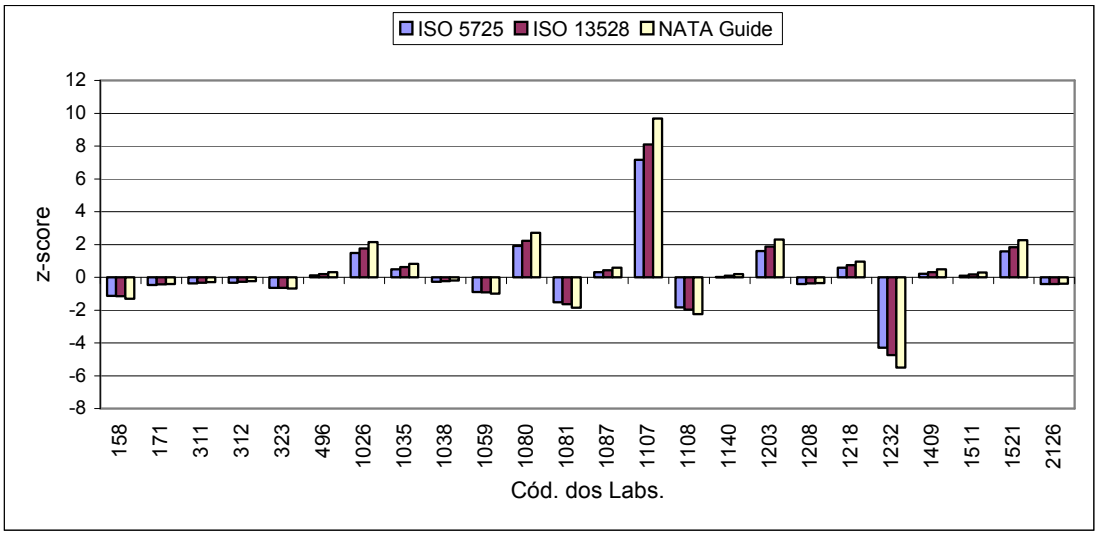


Figura 6.27. Comparação entre as análises estatísticas dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência em gasolina.

De maneira geral, o programa desenvolvido permite as análises estatísticas apresentadas no fluxograma da Figura 6.28, além de permitir uma coordenação bastante criteriosa no que diz respeito aos dados dos laboratórios participantes, confidencialidade dos mesmos e arquivamento de todas as comparações interlaboratoriais realizadas pelo provedor, propiciando análises contínuas dos resultados obtidos.

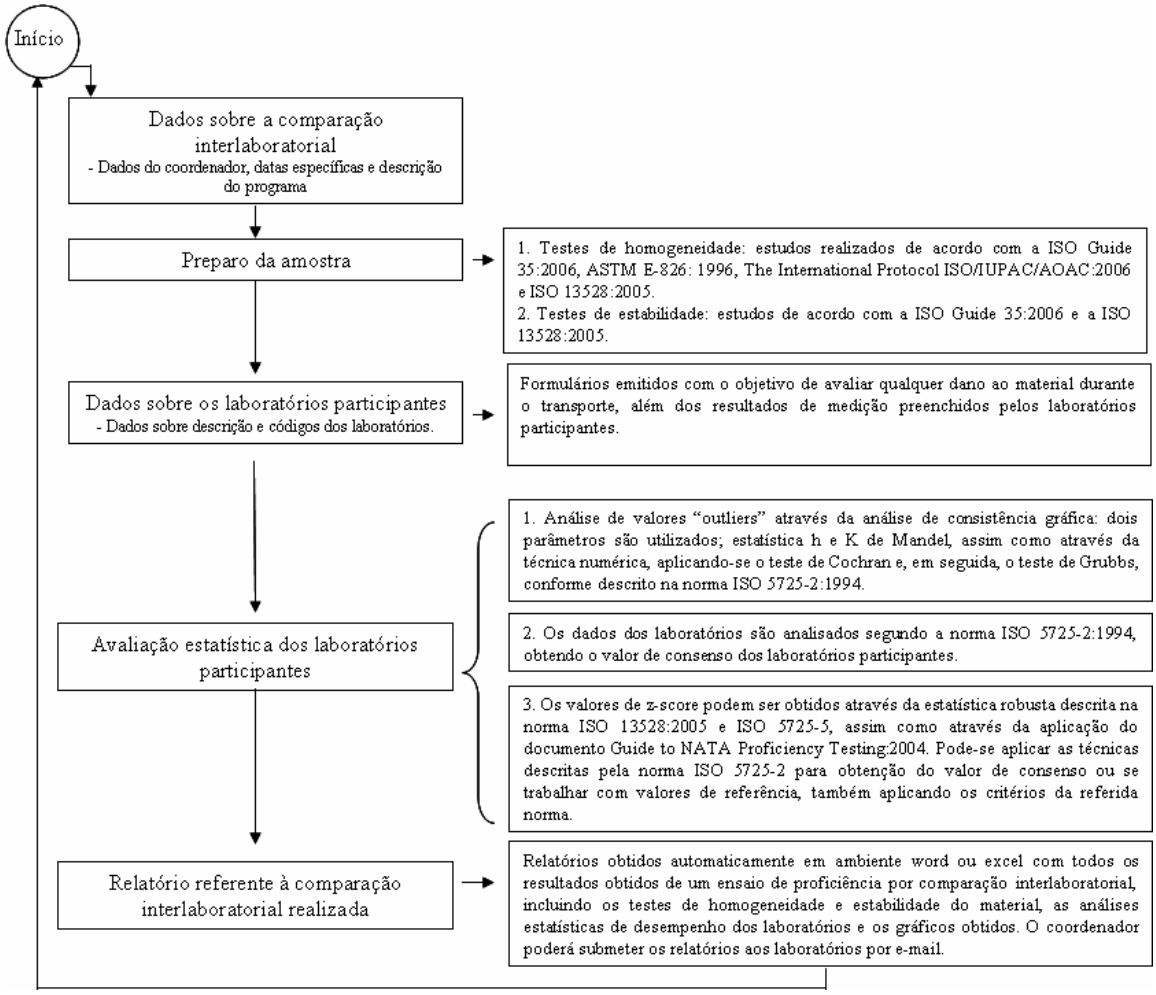


Figura 6.28. Fluxograma com todos os aspectos abordados com o programa desenvolvido para comparações interlaboratoriais.

Com isso, o desenvolvimento de um programa onde são empregadas as técnicas estatísticas mais utilizadas, incluindo a elaboração automática de relatórios contendo as informações quanto aos estudos de homogeneidade, estabilidade e caracterização do material utilizado para a realização do ensaio de proficiência, assim como os gráficos e dados estatísticos de repetitividade e reprodutibilidade obtidos pelos laboratórios participantes da comparação, torna-se uma ferramenta importante à comunidade científica, incluindo os laboratórios inseridos num programa de monitoramento de combustíveis, onde o compromisso com a confiabilidade dos resultados de medições é fundamental.

Além disso, como apresentado no final do Capítulo 5 desta tese, uma comparação interlaboratorial pode ser utilizada para a estimativa da incerteza de medição de um determinado mensurando. Entretanto, critérios devem ser bem estabelecidos, principalmente no que diz respeito à exclusão de valores *outliers*, pois como foi apresentado, os valores de média total são diretamente impactados pelos valores reportados pelos laboratórios. Segundo o documento publicado pelo Eurolab (Eurolab, 2007) a aplicação da norma ISO/TR 21748 (ISO, 2004) permite que, caso o laboratório estime os desvios-padrão referente à repetitividade (s_r) e à reprodutibilidade (s_R), pode comparar tais valores com os desvios-padrão (s_r e s_R) obtidos através de uma comparação interlaboratorial, seguindo a norma ISO 5725-2. Após uma avaliação de uma compatibilidade dos resultados, tal laboratório pode estimar a incerteza de medição do mensurando para uma outra determinada faixa de concentração que seja utilizada em uma comparação organizada pelo provedor em questão. Cabe salientar que tal metodologia propicia uma estimativa mais rápida e fácil, principalmente quando não é possível aplicar um modelo matemático e seguir o ISO / GUM em todas as etapas descritas no Guia. O documento publicado pela Eurolab exemplifica como uma análise de uma comparação interlaboratorial pode propiciar a estimativa do desvio-padrão referente à reprodutibilidade e afirma que este valor pode ser utilizado para expressar a incerteza de medição de um mensurando de interesse no ensaio de proficiência. Tal abordagem é bastante nova, necessitando de maiores análises sobre o assunto, porém a ferramenta computacional desenvolvida pode ser amplamente utilizada e fornecer os dados necessários à correta estimativa da incerteza de medição.

Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros

Com a globalização torna-se imprescindível que a estrutura de avaliação da conformidade de cada país alcance reconhecimento junto aos fóruns internacionais competentes. Tal reconhecimento está diretamente relacionado às atividades de calibração e de ensaios, de forma que as organizações que os executam demonstrem formalmente sua competência técnica na prestação dos serviços. A demonstração de tal competência está relacionada com a aplicação de normas e regulamentos técnicos e, principalmente, com a confiabilidade e rastreabilidade metrológica evidenciada nas análises realizadas por tais organizações.

Desta forma, ao longo dos capítulos iniciais desta tese foram abordadas questões referentes à importância da normalização, da metrologia e da avaliação da conformidade para o aumento da competitividade do Brasil. Em especial, no que diz respeito à metrologia, pode-se destacar a sua relevância quando se observa um direcionamento para um aumento da complexidade dos processos industriais, comprometidos com a qualidade dos produtos e serviços gerados, uma crescente conscientização da cidadania e dos direitos do cidadão e, acima de tudo, da necessidade de harmonização nas relações comerciais, com a garantia da confiabilidade dos resultados de medição emitidos por diferentes laboratórios nacionais.

Com o levantamento das principais ações referentes à metrologia em âmbito internacional, pôde-se fazer uma análise das atividades metrológicas estabelecidas no Brasil. Com o desenvolvimento de áreas voltadas à metrologia química e de materiais, o Inmetro, como Instituto Nacional de Metrologia, garante a cadeia da rastreabilidade metrológica nestas áreas do conhecimento, colocando o Brasil em um patamar mais competitivo, principalmente quando se considera o impacto da indústria química na sociedade brasileira.

No Capítulo 3 deste estudo foram apresentadas pesquisas em nível internacional e nacional que evidenciaram a necessidade de treinamento especializado em diferentes áreas como validação de métodos, incerteza de medição e comparações

interlaboratoriais. Com isso, duas ferramentas computacionais foram desenvolvidas, sendo a primeira voltada à estimativa da incerteza de medição, incluindo alguns dos critérios mais importantes relacionados à validação de metodologias analíticas. No caso, o programa desenvolvido propicia ao usuário estimar a incerteza de medição de determinados parâmetros físico-químicos em combustíveis automotivos de forma fácil e interativa, viabilizando a elaboração de gráficos, relatórios e exportação dos resultados para planilhas elaboradas em ambiente Excel. No Capítulo 4 desta tese, através de uma busca na base de dados do Inmetro, foi evidenciado que, em março de 2007, apenas 09 laboratórios de ensaios encontravam-se acreditados, envolvendo análise de combustíveis automotivos, não possuindo um escopo de acreditação cobrindo todos os itens das Resoluções da ANP que especificam os combustíveis comercializados no Brasil. Desta forma, tal ferramenta computacional poderá ser utilizada de forma a auxiliar outros laboratórios que tenham interesse em buscar o reconhecimento da sua competência.

A segunda ferramenta computacional desenvolvida pode ser utilizada por provedores de ensaios de proficiência e também por produtores de materiais de referência que tenham interesse em certificar os materiais produzidos por comparações interlaboratoriais. Pode ser amplamente utilizada também para treinamento de avaliadores pertencentes à base de dados do organismo de acreditação brasileiro, Cgcre/Inmetro, visto que o organismo tem interesse em desenvolver novos programas de acreditação visando seguir a tendência internacional de reconhecimento da competência técnica de provedores de ensaio de proficiência e de produtores de materiais de referência. Tal ferramenta proporciona ao usuário as técnicas estatísticas mais atuais utilizadas para a coordenação de uma comparação interlaboratorial, viabilizando assim como o primeiro programa a elaboração de relatórios técnicos, com todas as análises escolhidas pelo usuário, além da exportação dos resultados para planilhas elaboradas em ambiente Excel, tornando-se uma ferramenta bastante versátil.

Analisando-se os questionários respondidos pelos provedores nacionais de interesse para a elaboração desta tese (Anexo II), pôde-se notar que há um total interesse na utilização de um programa voltado à coordenação de uma comparação

interlaboratorial, especialmente pelo diferencial relacionado aos estudos de homogeneidade e de estabilidade disponibilizados no programa desenvolvido, já que os mesmos são necessários à avaliação do material de referência utilizado na comparação.

Ao se considerar o estudo de caso abordado nesta tese e o planejamento estratégico do Inmetro para o período de 2007 a 2014, pode-se destacar como um dos objetivos estratégicos a adequação do portfólio de produtos e serviços para atender pró ativamente às demandas da sociedade brasileira. Com isso, torna-se relevante que o Instituto amplie cooperações técnicas com diferentes "atores" de forma a maximizar tal objetivo. Uma alternativa seria o estabelecimento de um termo de cooperação com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nos mesmos moldes do realizado com a Agência Nacional de Águas (ANA), cooperação conforme consta no Capítulo 4 desta tese. Além disso, uma ampla interação com diferentes organizações nacionais poderia ser instituída de forma a se estabelecer um fórum de discussão sobre combustíveis automotivos no âmbito do Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), incluindo aspectos sobre confiabilidade e rastreabilidade metrológica, através da participação ativa do Inmetro neste Fórum. Tais atividades poderiam propiciar um aumento do número de laboratórios que já analisam os combustíveis, mas necessitam de acreditação, garantindo inclusive maior confiabilidade para o programa estabelecido pela ANP para o monitoramento da qualidade dos combustíveis brasileiros.

Como conseqüência à nova estruturação do Inmetro voltada à implantação da gestão por competência, à consolidação do Instituto como pólo de desenvolvimento tecnológico e de inovação, caberia se estabelecer estudos prospectivos com o objetivo de mapear potenciais materiais de referência a serem desenvolvidos e certificados, além de possíveis comparações interlaboratoriais a serem realizadas, especialmente visando minimizar possíveis barreiras técnicas ao comércio internacional. O estabelecimento de um grupo responsável por tais estudos torna-se crucial a qualquer país que busque ser competitivo no mercado internacional. Os modelos econômicos e técnicos expostos e discutidos em detalhe pelo Instituto Norte-Americano de Metrologia (NIST) poderiam

ser utilizados como referência, incluindo estudos estatísticos de impacto de determinados materiais de referência produzidos à sociedade.

A necessidade de se atuar com biocombustíveis visando o menor impacto ao meio ambiente leva a uma ponderação extremamente relevante para um Instituto Nacional de Metrologia. O Brasil deve estar alinhado às exigências internacionais e garantir a qualidade do produto através de análises em laboratórios, cujo maior objetivo seja a manutenção da confiabilidade e da rastreabilidade metrológica das suas medições. Tal objetivo, como discutido nesta tese, está relacionado ao desenvolvimento de materiais de referência certificados, à disponibilidade periódica de ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais envolvendo diferentes parâmetros a serem analisados e, especialmente, que tais provedores de ensaios de proficiência busquem o reconhecimento de sua competência técnica através do processo da acreditação. Além disso, um intenso trabalho de sensibilização de acreditação de laboratórios poderia ser realizado de forma que diferentes produtores de diversos biocombustíveis, incluindo álcool etílico e biodiesel, possam ter seus produtos analisados e os relatórios de análise aceitos internacionalmente, minimizando custos e possíveis barreiras técnicas que possam ser impostas aos produtos brasileiros no mercado externo.

Tal recomendação está diretamente alinhada com as ações do Inmetro em parceria com o Instituto de Metrologia dos EUA (NIST). As atividades desta parceria se iniciaram em setembro de 2006 com a realização do seminário "Medições e Padrões para biocombustíveis – estabelecendo uma transição do petróleo como fonte de energia veicular", onde foram discutidos temas como as medições e padrões relacionados com composição do combustível e teor energético, impacto em material (partes mecânicas, tanque, bombas e tubos de combustível, dentre outros), impacto no ambiente e na saúde. Os resultados das discussões servirão de base para as ações de pesquisa de medições e de padrões metrológicos executadas em conjunto pelas duas instituições.

Ao longo do projeto realizado no âmbito da cooperação técnica estabelecida entre o Inmetro e a ANA, seminários técnicos foram realizados visando discutir temas

ligados à acreditação de laboratórios, dentre eles a importância das comparações interlaboratoriais. Com base nisso, pode-se destacar a importância de uma ferramenta computacional voltada à coordenação e execução de um programa de comparação interlaboratorial. Tal ferramenta poderia ser utilizada por diferentes provedores, podendo incluir aqueles voltados à organização de comparações em matrizes como o biodiesel e o álcool etílico combustível. Esta atividade, por exemplo, estaria diretamente relacionada com o estabelecimento da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, que contempla dentre outras áreas de interesse a de "caracterização e controle de qualidade", envolvendo a caracterização do óleo *in natura*, do combustível e suas misturas, oriundo de diversas matérias-primas, assim como a estruturação de laboratórios e o desenvolvimento de metodologias para análise e controle da qualidade. No âmbito da rede foram realizadas duas reuniões em 2005, contemplando palestras envolvendo a atuação do Inmetro na organização de comparações interlaboratoriais e a demonstração através do Instituto sobre a relevância do tema. Tais palestras estão alinhadas com os temas abordados no Painel Setorial de Biodiesel organizado pelo Inmetro também em 2005.

Com a aplicação dos requisitos no ABNT ISO/IEC Guia 43-1 e do ILAC G13, foi demonstrado que provedores nacionais teriam um interessante mercado de serviços, além de garantir que a sua capacitação permita a disponibilização de serviços com qualidade e competitivos com os provedores estabelecidos internacionalmente.

Deve-se salientar que uma comparação interlaboratorial possui caráter pontual, cabendo uma análise crítica por parte do laboratório participante sobre seus resultados. Com isso, o programa desenvolvido possibilita que o provedor mantenha uma base de dados sobre todas as comparações organizadas para um determinado analito em uma determinada matriz. Este fato pode propiciar trabalhos técnicos futuros onde se avalie o desempenho de um laboratório específico ao longo de várias comparações.

Um outro fator identificado nesta tese foi a questão da garantia da rastreabilidade metrológica para os laboratórios nacionais. Para tanto, torna-se fundamental que o Brasil intensifique as atividades de produção e certificação de

materiais de referência, inclusive viabilizando um programa de acreditação de produtores de materiais de referência.

Como desdobramentos para trabalhos futuros têm-se a aplicação dos conceitos da estimativa da incerteza de medição e desenvolvimento de um programa para áreas de atuação dos laboratórios nacionais, visando minimizar as dúvidas quanto ao tema e garantir uma maior gama de laboratórios aptos a solicitar a acreditação e, como conseqüência, ampliar o número de laboratórios com a sua competência técnica reconhecida e capaz de analisar produtos e disponibilizar relatórios equivalentes e aceitos internacionalmente. Além disso, programas de monitoramento da qualidade de diferentes insumos poderiam ser estabelecidos no Brasil, elegendo-se primeiramente os de maior impacto à saúde, ao meio ambiente e ao bem estar do cidadão. Tais programas poderiam ser desenvolvidos visando monitorar a qualidade dos medicamentos ou ainda dos princípios ativos que os constituem, cabendo a total garantia da qualidade dos resultados emitidos pelos laboratórios responsáveis pelas análises dos produtos.

Um levantamento da necessidade de programas de ensaios de proficiência poderia ser realizado com o objetivo de suprir a demanda pela qualidade analítica existente no País. Tal pesquisa deve estar diretamente relacionada com as diferentes áreas estratégicas sinalizadas pelo Governo Federal, através da Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, visando ampliar a competitividade do Brasil. Cabe também uma pesquisa sobre os principais materiais de referência a serem desenvolvidos e certificados em território nacional, garantindo a menor importação de tais materiais pelos laboratórios e centros de pesquisa, aumentando a competitividade e garantindo a cadeia da rastreabilidade metrológica em diferentes áreas. Além disso, tal levantamento poderia primar por estudos econômicos que possibilitassem demonstrar o quanto tal serviço é importante e o quanto a inexistência no mercado pode ser um atrativo para o estabelecimento de produtores de materiais de referência com sua competência técnica reconhecida e comparável aos demais produtores internacionais.

Sendo a produção de biocombustíveis um setor estratégico para o Brasil, cabe o desenvolvimento de pesquisas voltadas à biotecnolgia, focando a obtenção de

variedades adaptadas às novas áreas de produção de cana-de-açúcar e resistentes a pragas e doenças, por exemplo. Além disso, as pesquisas poderiam direcionar esforços no intuito de se garantir a sustentabilidade ambiental, atentando-se para as especificações vigentes, além do levantamento de dados quanto ao cumprimento da legislação trabalhista, à requalificação de trabalhadores por conta do crescimento do corte mecanizado e à capacitação de fornecedores e de profissionais de nível médio e superior, aptos a permitir a produção de álcool etílico combustível em condições sociais adequadas.

Referências Bibliográficas

Agência Nacional de Águas, ANA, Programa Nacional de Acreditação de Laboratórios em Análises da Qualidade da Água – PROLAB, 27 p., maio, 2005.

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2006.

_____, ANP, Relatório de Gestão 2006, 225 p., 2007. Disponível em www.anp.gov.br.

_____, ANP, Portaria nº 160, de 02 de agosto de 2004, Regimento Interno da ANP, 2004. Disponível em www.anp.gov.br.

_____, ANP, Resolução ANP nº 29, de 26 de outubro de 2006, Diário Oficial da União em 27 de outubro de 2006. Disponível em www.anp.gov.br.

_____, ANP, Boletim mensal da qualidade dos combustíveis automotivos brasileiros, Superintendência de Qualidade de Produtos – SQP, 48 p., dezembro, 2006. Disponível em www.anp.gov.br.

_____, ANP, Resolução ANP n° 15, de 17 de julho de 2006. Disponível em www.anp.gov.br.

_____, ANP, Resolução ANP nº 5, de 13 de fevereiro de 2006, Diário Oficial da União em 14 de fevereiro de 2006. Disponível em www.anp.gov.br.

_____, ANP, Resolução ANP n° 36, de 06 de dezembro de 2005. Disponível em www.anp.gov.br.

_____, ANP, Portaria ANP n 309, de 27 de dezembro de 2001, Diário oficial da União em 28 de dezembro de 2001. Disponível em www.anp.gov.br.

_____, ANP, Resolução ANP nº 12, de 22 de março de 2005, Diário Oficial da União em 23 de março de 2005. Disponível em www.anp.gov.br.

_____, ANP, Resolução CNP nº 6, de 25 de junho de 1970, 1521ª. Sessão ordinária, Diário Oficial da União de 13 de julho de 1970, 1970.

Agilent Technologies, *Metrics for characterizing chemical arrays based on analysis of variance (ANOVA) factors*, US Patent nº 7248973, 2007. Disponível em www.freepatentsonline.com/7248973.html

Aldaz-Carroll, E., *Regional approaches to better standards systems*, World Bank Policy Research Working Paper 3948, 2006.

American Association for Laboratory Accreditation, A2LA, Reference material producer accreditation program. Disponível em http://www.a2la.org. Acesso em março de 2007.

ASTM, ASTM D 1298, *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*, 1999.

ASTM, ASTM E826, *Standard practice for testing homogeneity of materials for development of reference materials*, 1996.

ASTM, ASTM D 4294, *Standard method for sulfur determination in petroleum and petroleum products by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*, 2002.

Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, Missão, Visão, Premissas e Valores da ABNT. Disponível em www.abnt.org.br. Acesso em março de 2007.

_____, ABNT, ABNT ISO/IEC Guia 43-1: Ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais, Parte 1: Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência, Rio de Janeiro, 1999.

_____, ABNT, ABNT ISO Guia 34: Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência, Rio de Janeiro, 2004.

_____, ABNT NBR ISO/IEC 17000: Avaliação da conformidade – Vocabulário e princípios gerais, Rio de Janeiro, 2005.

_____, ABNT NBR ISO/IEC 17011: Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para organismos de acreditação que realizam acreditação de organismos de avalaição da conformidade, Rio de Janeiro, 2005.

_____, ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, Rio de Janeiro, 2005.

_____, ABNT, Guia para a expressão da incerteza de medição, 3ª. Edição, 120 p., agosto, 2003.

_____, NBR, NBR 13993, Álcool etílico anidro combustível (AEAC), Determinação do teor de hidrocarbonetos, 2002.

_____, NBR, NBR 13992, Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível em gasolina automotiva, 1997.

_____, NBR, NBR 6601, Veículos rodoviários automotores leves – Determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento, 2005.

Associação Brasileira da Indústria Química, ABQUIM, Relatório Anual Abquim, 2006.

Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores, ANFAVEA, Anuário da indústria automobilística brasileira, 2007. Disponível em http://www.anfavea.com.br/anuario.html.

Association chargée de l'accréditation des laboratoires, organismes certificateurs et d'inspection, COFRAC, Accreditation program, disponível em www.cofrac.fr . Acesso em março de 2007.

Australian Government, Standard setting and laboratory accreditation, Productivity Commission Report, 200 p., November, 2006.

Azevedo, J. S. G., Plano Estratégico 2015, Petrobrás, 2004. Disponível em www.petrobras.com.br. Acesso em fevereiro de 2007.

Azevedo, J. S. G., Plano de Negócios 2007 – 2011, Petrobrás, 2006. Disponível em www.petrobras.com.br. Acesso em fevereiro de 2007.

Bahng, G. W., *An example on how the CIPM MRA assists the international trade*, The BIPM key comparison database Newsletter, 6, December, 2006.

Bailey, D. Solomon, G., *Pollution prevention at ports: cleaning the air*, Environmental Impact Assessment Review, 24, 749-774 p., 2004.

Barral, W., O Brasil e o protecionismo, São Paulo, Editora Aduaneiras, 2002.

Barros Neto, B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E., Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2ª. Edição, Campinas, Editora da UNICAMP, 2003.

Belgian Accreditation Council, BELTEST, Accreditation program, disponível em www.belac.fgov.br. Acesso em março de 2007.

Bonas, G., Zervou, M., Papaeoannou, T., Lees, M., *"SoftCRM": a new software for the certitification of reference materials*, Accreditation and Quality Assurance, 8, 101-107 p., 2003.

Borges, R. M. H., Lemos, I. M. G., d'Avila, L. A, Antunes, A M. S., *et al., Development of software to calculate the uncertainty of pH and conductivity measurements for alcohol fuel*, *Metrology* 2003, *Toulon* / França, 2003.

Borges, R. M. H., Lemos, I. G., d'Avila, L. A, Antunes, A M. S., *Uncertainties sources evaluation associated to sulfur and flash point in diesel fuel*, XVIII IMEKO World Congress, Rio de Janeiro / Brasil, 2006.

British Petroleum, BP, *Statistical Review of World Energy, Renewable energy section*, 2007. Disponível em www.bp.com.

Bureau International des Poids et Mesures, BIPM, Comité International des Poids et Mesures, CIPM, 94th meeting, October, 2005.

_____, BIPM, Comité International des Poids et Mesures, *Signatories of CIPM MRA*. Disponível em www.bipm,fr, 2007.

_____, BIPM, Comité International des Poids et Mesures, *Mutual Recognition of National Measurement Standards and of Calibration and Measurement Certificates Issued by National Metrology Institutes*, Paris, 45p.,1999.

_____, BIPM, Comité International des Poids et Mesures, *Mutual Recognition of National Measurement Standards and of Calibration and Measurement Certificates Issued by National Metrology Institutes*, Technical Supplement revised in October 2003, Paris, 38-41 p., 2003.

_____, BIPM, *Common statement and declaration by BIPM, OIML and ILAC on the relevance of various international agreement on metrology to trade, legislation and standardization*, Sèvres, França, 6 p., 2006.

Brasil, Ministério de Ciência e Tecnologia, MCT, Coordenação de Política Tecnológica Industrial, Programa Tecnologia Industrial Básica e Serviços Tecnológicos para a Inovação e Competitividade, Brasília, 100 p., 2001.

_____, Ministério de Ciência e Tecnologia, MCT, Tecnologia industrial básica: trajetória, desafios e tendências no Brasil, Confederação Nacional da Indústria, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Instituto Euvaldo Lodi. Brasília: MCT; CNI; SENAI/ DN; IEL/NC, 177 p., 2005.

_____, Ministério de Ciência e Tecnologia, MCT, Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, Coordenação Geral de Serviços Tecnológicos, Fomento TIB 2001 a 2005, Avaliação da Conformidade, 2005a. Disponível em www.desenvolvimento.gov.br. Acesso em dezembro de 2006.

_____, Diretrizes de Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, 23 p., 2003. Disponível em www.mdic.gov.br.

_____, Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, MDIC, Barreiras técnicas: conceitos e informações sobre como superá-las, Brasília, 72 p., 2002.

_____, Resolução nº. 09 do Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Conmetro, de 24 de agosto de 1992. Disponível em: www.inmetro.gov.br. Acesso em: março de 2005.

_____, Lei nº 5.966, de 11 de Dezembro de 1973. Disponível em: www.inmetro.gov.br. Acesso em: março de 2005.

_____, Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: março de 2005.

_____, Lei nº 9.933, de 20 de Dezembro de 1999. Disponível em: www.inmetro.gov.br. Acesso em: março de 2005.

_____, Lei 10.847, de 15 de março de 2004. Disponível em www.epe.gov.br/downloads/. Acesso em março de 2007.

_____, Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em www.anp.gov.br. Acesso em março de 2006.

_____, Decreto nº 4.039, de 03 de dezembro de 2001, artigo 12°. Disponível em: www.inmetro.gov.br. Acesso em março de 2005.

_____, Decreto nº 4.630, de 21 de março de 2003, artigo 8°. Disponível em: www.inmetro.gov.br. Acesso em março de 2005.

_____, Decreto nº 5.842, de 13 de julho de 2006. Disponível em: www.inmetro.gov.br. Acesso em: março de 2007.

_____, Decreto nº 5.965, de 14 de novembro de 2006. Disponível em: www.inmetro.gov.br. Acesso em: março de 2007.

_____, Resolução nº. 02 do Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Conmetro, de 23 de julho de 2002. Disponível em: www.inmetro.gov.br. Acesso em: abril de 2007.

_____, Resolução nº. 05 do Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Conmetro, de 10 de dezembro de 2003 (a). Disponível em: www.inmetro.gov.br. Acesso em: abril de 2007.

_____, Portaria nº 29 de 10 de março de 1995. Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia, Inmetro, Brasília, 75p., 1995.

_____, Resolução SMA nº 37, de 30 de agosto de 2006, Secretaria de estado do Meio Ambiente, SMA, Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, Seção I, 2006.

_____, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, Resolução nº 315, de 29 de outubro de 2002.

Carvalho, E., P., Políticas públicas e biocombustíveis, Informativo da Unica, União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, Unica, 9, 76, maio/junho, 2007.

China National Accreditaion Service for Conformity Assessment, CNAS, Accreditation program, disponível em www. eng.cnas.org.cn. Acesso em março de 2007.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB, Emissão Veicular – Proconve, Boletim informativo, 2006. Disponível em www. cetesb.sp.gov.br.

Code d'Indexation des Materiaux de Réference, COMAR, 2007. Disponível em www.comar.bam.de. Acesso em maio de 2007.

Comitê Brasileiro de Metrologia, CBM, Diretrizes Estratégicas para a Metrologia Brasileira 2003 – 2007. Rio de Janeiro: Inmetro, 34 p., 2003.

Comité International des Poids et Mesures, CIPM, Rapport BIPM -80/3, Report on the BIM Enquiry on error statements, Sèvres, França, 1980.

Couto, P. R. G., Estimativa da incerteza da massa específica da gasolina pelo ISO GUM 95 e método de Monte Carlo e seu impacto na transferência de custódia, Dissertação de mestrado, Escola de Química, universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

Couto, P. R. G., Lemos, I.M. G., *Uncertainty of Measurement Results in Fuel Analyses*, RETERM Revista de Engenharia Térmica , edição especial, 2002.

Daroda, R. J., NBR ISO/IEC 17025 – A qualidade na indústria num mundo globalizado, Encontro de Laboratórios de Análises Ambientais, IX ELAM, Setembro, 22 p., 2006.

Dennehy, P., *Conformity assessment and regulations & The ISO/CASCO toolbox*, WTO Workshop on Conformity Assessment, Geneva, 2006. Disponível em www.iso.org. Acesso em agosto de 2006.

Désenfrant, M., Priel, M., *Road map for measurement uncertainty evaluation,* Measurement, 39, 841-848 pp., 2006.

Deutscher Kalibrierdienst, DKD, Accreditation program, Disponível em www.dkd.info. Acesso em março de 2007.

Dias, J. L. M., Normalização e Qualidade, Rio de Janeiro, Fundação Getúlio Vargas Editora, 256 p., 1998.

Emons, H., *The "RM family" – Identification of all of its members*, Accreditation and Quality Assurance, 10, 690-691 p., 2006.

Environmental Protection Agency, EPA, Measuring air quality pollutant standards index, Technical document, National Service Center for Environmental Publications (NSCEP), 1994.

Entidad Nacional de Acreditacion, ENAC, Accreditation program, disponível em www.enac.es. Acesso em março de 2007.

Eurachem, Eurachem/CITAC Guide, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Second Edition, 2000.

Eurolab, Measurement uncertainty revisited; alternative approaches to uncertainty evaluation, Technical Report nº 1 / março, 62 p., 2007.

European Proficiency Testing Information System, EPTIS, 2007. Disponível em www.eptis.bam.de. Acesso em maio de 2007.

Ferraz, G. T., Ribeiro, F. J., O Desafio das exportações – Um Levantamento de Atividades Relacionadas às Exportações das Empresas Brasileiras: Resultados de Pesquisa de Campo com 460 Empresas Exportadoras, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 1ª. Edição, Rio de Janeiro, 623-703 p., 2002.

Figueiredo, S. F., Normalização nacional e internacional, A Transformação de obstáculos em oportunidades, Primeira parte, MDIC, 2001.

Firth, J., *Study of causes of error in chemical methods of analysis, LGC, Valid Analytical Measurement*, United Kingdom, 2005.

General Agreement on Tariffs and Trade, GATT, *Text of General Agreement*, GATT, Geneva, 105 p., 1947. Disponível em www.wto.org/english/docs_e/legal_e/.

General Agreement on Tariffs and Trade, GATT, *Uruguay round of multilateral trade negotiations*, Final text, GATT, Geneva, 1994. Disponível em www.wto.org/english/docs_e/legal_e/.

Göbel, E., Pierre, D., *Improving worldwide traceability and acceptance of measurements carried out within the CIPM MRA and the ILAC Arrangement, A joint statement by the CIPM and the ILAC on the roles and responsibilities of National Metrology Insitutes and National recognized Accreditation Bodies*, BIPM, Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres, França, 13 p., 2005

Hall, B. D., Willink, R. D., *Uncertainty propagation system and method*, US Patent nº 10479676 , outubro, 2006.

Herrador, M. A, González, A G., *Evaluation of measurement uncertainty in analytical assays by means of Monte-Carlo simulation*, Talanta, 64, 415-422 p., 2004.

Hoda, A., *Tariff Negotiations and Renegotiations under the GATT and the WTO: Procedures and Practices*, Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2001.

Huber, L., Wiederoder, H., *Qualification and validation of software and computer systems in laboratories, Part 1: Validation during development*, Accreditation and Quality Assurance , 2, 360-366 p., 1997.

Hufbauer, G., Kotschwar, B., Wilson, J., *Trade, standards and development; perspectives from Latin America*, Washington, World bank, 2000.

Imai, H., *Overall view of ISO REMCO Guides*, RM producer accreditation training course, Tsukuba, Japan, 2007.

Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, IBP, Relatório de Tratamento Estatístico, Amostra 02/2005, Programa Interlaboratorial em Óleo Diesel, março, 2006.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Inmetro, Avaliação da Conformidade, Diretoria da Qualidade, 5ª. edição, 52 p., 2007. Disponível em www.inmetro.gov.br. Acesso em junho de 2007.

_____, Inmetro, DOQ-CGCRE-001, Orientações para a acreditação de laboratórios de calibração e de ensaio, Revisão 02, maio de 2007, 2007a.

_____, Inmetro, Laboratórios Designados, 2007b. Disponível em www.inmetro.gov.br.

_____, Inmetro, Planejamento estratégico institucional do Inmetro para o período de 2007 - 2014, 2007c. Disponível em www.inmetro.gov.br.

_____, Inmetro, Atividades de Ensaios de Proficiência, 2007d. Disponível em www.inmetro.gov.br.

_____, Inmetro, DOQ-CGCRE-007, Informações sobre os acordos de reconhecimento mútuo no campo do credenciamento de laboratórios, Revisão 00, 2003.

_____, Inmetro, Relatório de Atividades 2000/2001, 32 p., Rio de Janeiro, 2001. Disponível em www.inmetro.gov.br. Acesso em dezembro de 2006.

_____, Inmetro, Relatório de Atividades do Gestor, 56 p., Rio de Janeiro, 2003a. Disponível em www.inmetro.gov.br. Acesso em dezembro de 2006.

_____, Inmetro, Relatório de Atividades 2005, 44 p., Rio de Janeiro, 2005. Disponível em www.inmetro.gov.br. Acesso em dezembro de 2006.

_____, Inmetro, Relatório de Atividades 2006, 64 p., Rio de Janeiro, 2006. Disponível em www.inmetro.gov.br. Acesso em março de 2007.

International Laboratory Accreditation Cooperation, ILAC, ILAC P1: *ILAC Mutual Recognition Arrangement (Arrangement): Requirements for Evaluation of Accreditation by ILAC recognized Regional Cooperations*, 2003. Disponível em http://www.ilac.org.

_____,. ILAC, ILAC P9: *ILAC policy for participation in national and international proficiency testing activities*. 2005. Disponível em www.ilac.org. Acesso em fevereiro de 2007.

_____, ILAC, *ILAC Strategic and business plan*, ILAC-S3:2004, 10 p., 2004. Disponível em www.ilac.org. Acesso em dezembro de 2006.

_____, ILAC, *Use of Proficiency Testing as a Tool for Accreditation in Testing*, ILAC-G22:2004, 2004a. Disponível em www.ilac.org. Acesso em março de 2006.

_____, ILAC, Adopted resolutions of the tenth ILAC general assembly, Cancun, México, 2005. Disponível em www.ilac.org. Acesso em março de 2006.

_____, ILAC, Adopted resolutions of the ninth ILAC general assembly, Auckland, New Zealand, 2005. Disponível em www.ilac.org. Acesso em março de 2006.

_____,. ILAC, Adopted resolutions of the eighth ILAC general assembly, cape town, south africa, outubro, 2004b. Disponível em www.ilac.org. Acesso em fevereiro de 2007.

_____, ILAC, *ILAC Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes*, ILAC-G13:08/2007, 2007. Disponível em www.ilac.org. Acesso em agosto de 2007.

International Standardzation Organization, ISO, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, Geneva, Switzerland, 1993 (corrected and reprinted 1995).

_____, ISO Annual Report 2005, ISO, 2005. Disponível em www.iso.org. Acesso em março de 2006.

_____, ISO Guide 35, *Reference materials – General and statistical principles for certification*, ISO, 2006.

_____, ISO 13528, *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*, 2005a.

_____, ISO/TS 21748, *Guidance for the use of repeatability and trueness estimates in measurement uncertainty estimation*, 2004.

_____, ISO/IEC 25051, *Software product quality requirements and evaluation (SQuaRE) – requirements for quality of commercial off-the-self (COTS) software product and instructions for testing*, 2006.

_____, ISO 5725 - 1, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – General principles and definitions*, 1994.

_____, ISO 5725 - 2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Basic method for the determination of repeatibility and reprodutibility of a standard measurement method*, 1994.

_____, ISO 5725 - 3, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Intermediate measures of the precision of a standard measurement method*, 1994.

_____, ISO 5725 - 4, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method*, 1994.

_____, ISO 5725 - 5, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method*, 1994.

_____, ISO 5725 - 6, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Use in practice of accuracy values*, 1994.

_____, ISO/TR 22971, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Practical guidance for the use of ISO 5725-2:1994 in designing, implementing and statistically analysing interlaboratory repeatability and reproducibility results*, 2005.

Jackson, J., *The world trading system: law and policy of international economic relations*. 2. ed., Cambrige, London: MIT press, 73 p. 1997.

Jurado, J. M., Alcázar, A, *A software package comparison for uncertainty measurement estimation according to GUM*, Accreditation Quality Assurance, 10, 373-381 p., 2005.

Kaarls, R. *Evolving needs for metrology in trade, industry and society and the role of the BIPM*, Bureau International des Poids et Mesures, BIPM, Sèvres, França, 144 p., 2003.

Kaarls, R., *Metrology in chemistry: rapid developments in the global metrological infrastructure, the CIPM MRA and its economic and social impact*, Accreditation and Quality Assurance, General Paper, 2006.

Kalligeros, S., *Impact of using automotive diesel fuel adulterated with heating diesel on the performance of a stationary diesel engine*, Energy Conversion and Management, 46, 677-686 p., 2005.

Klee, G. F., *Requirements of physicians for standardized / comparable measurements: Impact on medical decisions*, Workshop on Traceability in Laboratory Medicine, Bureau International des Poids et Mesures, BIPM, Sèvres, França, 2002.

Leito, S., Leito, I., *Introduction of measurement uncertainty estimation into analytical instrument software: mission impossible?*, Accreditation and Quality Assurance, 9, 666-670 pp., 2004.

Leiva-Guzmán, M. A, *Metrología Química, Tendências y Desafios*, Reference Materials and Interlaboratorial Comparisons, Tools for the quality control in testing laboratories, Fundación Centro Nacional del Medio Ambiente, Chile, 2006.

Leist, U., Ernhofer, M., *Typ G Whey powder RVQS 248 SA*, muva Proficiency Testing Study, 2006.

Leist, U., Esteurer, A, *Typ G Whey powder RVQS 248 SA*, muva Proficiency Testing Study, Additional Report, 2007.

Lepek, A, *A computer program for a general case evaluation of the expanded uncertainty*, Accreditation and Quality Assurance, 8, 296-299 p., 2003.

MacDonald, M., De Cecco, D., MacDonald, I., Meriluoto, L., Willians, D., *Potential economic impact of the CIPM Mutual Recognition Arrangement*, Final Report, KPMG consulting, 2002.

Macedo, I. C., Leal, M. L. R. V., Silva, J. E. E. R., Balanço das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil, Unicamp / Centro de Tecnologia Caniveira (CTC) / Copersucar, Secretaria do meio Ambiente, São Paulo, 32 p., 2004.

Manzano, J. V. L., Medición de elementos tóxicos em água Cd, Pb, As y Cr total, Programa Mercosur y Chile de comparición interlaboratorio, Centro nacional de Metrologia, CENAM, 2007.

Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., Jong, S., Lewi, P. J., Smeyers-Verbeke, J., Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Pat A, Elsevier Science, 897 p., 1997.

Martin, S. A, Gallaher, M. P., O'Connor, A C., *Economic impact of standard reference materials for sulfur in fossil fuels*, National Institute of Standards and Technology, NIST, Final Report, 2000.

Meinrath, G., Kalin, M., *The role of metrology in making chemistry sustainable*, Accreditation and Quality Assurance, 10, 327-337 p., 2005.

Miller, J. C., Miller, J. N., *Statistics for analytical chemistry*, 3rd edition, 233 p., 1994.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, MAPA, Balanço Nacional da Cana-de-Açúcar e Agroenergia, 2007.

Ministério das Relações Exteriores, MRE, Memorando de entendimento entre o governo da república federativa do Brasil e o governo dos Estados Unidos da América para avançar a cooperação em biocombustíveis, Divisão de Atos Internacionais, março, 2007.

Ministério de Ciência e Tecnologia, MCT, Fundos Setoriais, 2007. Disponível em www.mct.gov.br. Acesso em março de 2007.

Ministério de Minas e Energia, MME, Balanço Energético Nacional, Ano base 2005, 2006. Disponível em www.mme.gov.br. Acesso em janeiro de 2007.

Monnery, K., *Experience from the assessment of proficiency testing providers*, Accreditation Quality Assurance, 2006.

Montgomery, D. C., Introdução ao controle estatístico da qualidade, 4ª. Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2004.

Mott, J. E., *Method for estimating and reducing uncertainties in process measurements*, US Patent nº 10398425, março, 2006.

NATA, Guide to NATA Proficiency Testing, National Association of Testing Authorities, Australia, Version 1, 2004.

National Association of Testing Authorities, Australia, NATA, Accreditation program. Disponível em http://www.nata.org. Acesso em março de 2007.

National Institute of Standards and Technology, NIST, Technology services, Standard reference materials, 2006, Disponível em https://srmors.nist.gov/. Acesso em julho de 2006.

Nogueira, G., *The first WTO appelate bodt review: United States standards for reformulated and conventional gasoline*, Journal of World Trade, 3, 6, 5-29 p., 1996.

Nogueira, L. A H., Produção e processamento de petróleo e gás natural no Brasil: perspectivas e sustentabilidade nos próximos vinte anos, UNICAMP, fevereiro, 2002.

Petróleo Brasileiro S A, Petrobrás, Relatório Anual, 2006. Disponível em www.petrobras.com.br. Acesso em janeiro de 2007.

Prazeres, T. L., Comércio internacional e protecionismo, As barreiras técnicas na OMC, São Paulo, Editora Aduaneiras, 310 p., 2003.

Quinn, T. J., *Open letter concerning the growing importance of metrology and the benefits of participation in the Metre Convention, notably the CIPM MRA*, Bureau International des Poids et Mesures, BIPM, 2003.

Quinn, T. J., Kovalevsky, J., *Measurement and society*, Fundamental metrology / Métrologie fondamentale, C. R. Physique, 5, 791-797 p., 2004.

Raad voor Acreditatie, RvA, Accreditation program, disponível em www.rva.nl. Acesso em março de 2007.

Rasmussen, S. N., *Software tools for the expression of uncertainty in measurement*, MetroTrade Workshop on Traceability and Measurement Uncertainty in Testing, Alemanha, 2003.

Schmidt, A, Örnemark, U., Golze, M., Henriksen, G. M., *Surveys on accreditation of providers of proficiency testing and external quality assessment schemes*, Accreditation and quality Assurance, 11, 379-384 p., 2006.

Singh, A P., Mukherji, S., Tewari, A K., Kalsi, W. R., Sarpal, A S., *Determination of benzene and total aromatics in commercial gasolines using packed column GC and NMR techniqu*es, Fuel, 82, 23-33 p., 2003.

Silva, G. M. P., Proposta para modificações no processo de acreditação de laboratórios da coordenação geral de credenciamento do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 164 p., 2006.

Silva Júnior, J. F., *Market specification and methods for ethanol analysis,* Workshop – Measurement and standard for biofuels: Enabling a transition from petroleum as a vehicular energy source, Inmetro, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, 2006.

Sistema Interamericano de Metrologia, SIM, Structure, Brief History and Objectives. Disponível em www.sim-metrologia.org.br/structure/sm_brief.html e www.sim-metrologia.org.br/structure/sm_objectives.html. Acesso em julho 2007.

_____, SIM, *Improving the Inter-American Metrology System towards the Free Trade Area of the Americas*, Technical Cooperation Profile, 2001. Disponível em www.sim-metrologia.org.br.

Soares, M. A; Costa, H. G., Os acordos de reconhecimento mútuo na acreditação de laboratórios, Metrologia & Instrumentação, São Paulo, 3, 31, 30-37 p., 2004.

South African National Accreditation System, SANAS, Accreditation program, disponível em www.sanas.co.za. Acesso em março de 2007.

Souza, R. R., Panorama, oportunidades e desafios para o mercado mundial de álcool automotivo, Dissertação de mestrado, COPPE / UFRJ, Programa de Planejamento Energético, 138 p., 2006.

Standards Council of Canada, SCC, Accreditation program, disponível em www.scc.ca. Acesso em março de 2007.

Starink, R. J., Results of proficiency test, Gasoline, Report n. iis03B03X, Institute for Interlaboratory Studies, December, 2003.

Steger, H. F., *Twenty-five years of international collaboratio in referene materials via ISO / REMCO*, Accreditation and Quality Assurance, 7, 134-145 p., 2002.

Tassey, G., *Methods for assessing the economic impacts of government R&D*, Planning report 03-1, Program Office Strategic Planning and Economic Analysis Group, Setembro, 75 p., 2003.

Thompson, M., Ellison, S. L. R., *Fitness for purpose – the integrating theme of the revised Harmonised Protocol for Proficiency Testing in Analytical Chemistry Laboratories*, Accreditation and Quality Assurance, General Paper, 2006.

Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories, IUPAC Technical Report, 78, 145-196 p., 2006.

Thompson, M.,Wood, R., *Harmonized protocol for proficiency testing in analytical laboratories*, Pure and Applied Chemistry, 67, 649-666 p., 1995.

Thorstensen, V., OMC: as regras do comércio internacional e a rodada do milênio. São Paulo, Editora Aduaneiras, 30 p., 1999.

Thorstensen, V., Organização Mundial do Comércio: As regras do comércio internacional e a nova rodada de negociações multilaterais, 2ª. Edição, São Paulo, Editora Aduaneiras, 520 p., 2005.

Thorstensen, V., e Jank, M. S., O Brasil e os grandes temas do comércio internacional, São Paulo, Editora Aduaneiras, 418 p., 2005.

Toledo, M. E., Ferreira, P. L., *Vehicular emissions' laboratories proficiency test*, Society of Automotive Engineers, paper 0026PE, 2004.

União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, Unica, Informativo da Unica, 9, 75, março / abril, 2007.

União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, Unica, www.portalunica.com.br/portalunica/, 2007a.

United Nations Industrial Development Organization, UNIDO, *Laboratory accreditation in development economies, Tested once – accepted everywhere*, Working paper nº 2, 80 p., 2003.

United Kingdom accreditation Service, UKAS, *Proficiency testing organizations schedules*. Disponível em www.ukas.com. Acesso em março de 2007.

United Nations, UN, Investing in the United Nations: for a stronger organization worldwide, Report of the secretary-general, 2006.

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Estudo sobre as possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial de gasolina no mundo, Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético, Relatório final, 2005.

United States International Trade Commission, USITC, Global assessment of standards barriers to trade in the information technology industry, publication 3141, Washington, DC, 1998.

van der Veen, A M. H., Hafkenscheid,T. L., Harmonisation of proficiency testing schemes, Review paper, Accreditation and quality Assurance, 9, 657-661 p., 2004.

van Son, M., van der Veen, A M. H., *PT natural gas X, Evaluation report*, Report code: S-MC-03.12, NMi Van Swinden Laboratorium B. V., Department of mass and chemistry, julho, 2004.

Vasconcelos, C. R. F., Vasconcelos, S. P., Medidas "antidumping" e resultados colusivos: o caso do PEBDL na economia brasileira, Nova Economia, Belo Horizonte, 3, 117-141 p., 2005.

Wallard, A, *Traceability issues in measurement*, Accreditation and Quality Assurance, 8, 319-322 p., 2003.

Wilson, J. S., *Bridging the standards divide: recommendations for reform from a development perspective*, Working Paper, number 27824, Background Paper for the World Development Report 2001 / 2002, World Bank, 2001.

Willians, *Air Polution and Policy, 1995 - 2002*, Science of the Total Environment, 15, 20, 334-335 p., 2004.

Youden, W. J., *Graphical diagnosis of interlaboratory test results*, Industrial quality control, 15, 11, 1959.

Anexo I

1. Valores para utilização no teste de Grubbs para outliers.

p	1%	5%
3	1,155	1,155
4	1,496	1,481
5	1,764	1,715
6	1,973	1,887
7	2,139	2,020
8	2,274	2,126
9	2,387	2,215
10	2,482	2,290
11	2,564	2,355
12	2,636	2,412
13	2,699	2,462
14	2,755	2,507
15	2,806	2,549
16	2,852	2,585
17	2,894	2,620
18	2,932	2,651
19	2,968	2,681
20	3,001	2,709
21	3,031	2,733
22	3,060	2,758
23	3,087	2,781
24	3,112	2,802
25	3,135	2,822
26	3,157	2,841
27	3,178	2,859
28	3,199	2,876
29	3,218	2,893
30	3,236	2,908
31	3,253	2,924
32	3,270	2,938
33	3,286	2,952
34	3,301	2,965
35	3,316	2,979
36	3,330	2,991
37	3,343	3,003
38	3,356	3,014
39	3,369	3,025
40	3,381	3,036

Fonte: ISO, 1994.

2. Valores para uso no teste de Cochran para valores extremos de variância (cinco porcento de risco)

Número de variâncias comparadas	Número de replicatas usadas para calcular cada variância							
	2	3	4	5	6	7	10	∞
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8010	0,5000
3	0,9969	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6167	0,3333
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5017	0,2500
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5441	0,5065	0,4783	0,4214	0,2000
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184	0,3682	0,1667
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3259	0,1429
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2439	0,1000
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1357	0,0500
30	0,2929	0,1980	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137	0,0958	0,0333
40	0,2370	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887	0,0745	0,0250
60	0,1737	0,1131	0,0895	0,0765	0,0682	0,0623	0,0520	0,0167

Fonte: ISO, 1994.

3. Pontos percentuais da distribuição t.

gl	$t_{0,975}$	gl	$t_{0,975}$	gl	$t_{0,975}$
1	12,706	11	2,201	25	2,060
2	4,303	12	2,179	30	2,042
3	3,182	13	2,160	40	2,021
4	2,776	14	2,145	60	2,000
5	2,571	15	2,131	∞	1,960
6	2,447	16	2,120		
7	2,365	17	2,110		
8	2,306	18	2,101		
9	2,262	19	2,093		
10	2,228	20	2,086		

Fonte: Montgomery, 2004.

4. Pontos percentuais da distribuição F ($F_{0,05;\ \nu 1;\ \nu 2}$)

	ν_1 (graus de liberdade do numerador)												
ν_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57

Fonte: Montgomery, 2004.

5. Valores de q para as várias combinações de t e gl para 95% de confiança.

	t								
gl	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	17,97	26,98	32,82	37,08	40,41	43,12	45,40	47,36	49,07
2	6,08	8,33	9,80	10,88	11,74	12,44	13,03	13,54	13,99
3	4,50	5,91	6,82	7,50	8,04	8,48	8,85	9,18	9,46
4	3,93	5,04	5,76	6,29	6,71	7,05	7,35	7,60	7,83
5	3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	6,99
6	3,46	4,34	4,90	5,30	5,63	5,90	6,12	6,32	6,49
7	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16
8	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92
9	3,20	3,95	4,41	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74
10	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,30	5,46	5,60
11	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,20	5,35	5,49
12	3,08	3,77	4,20	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,39
13	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88	5,05	5,19	5,32
14	3,03	3,70	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25
15	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78	4,94	5,08	5,20
16	3,00	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,90	5,03	5,15
17	2,98	3,63	4,02	4,30	4,52	4,70	4,86	4,99	5,11
18	2,97	3,61	4,00	4,28	4,49	4,67	4,82	4,96	5,07
19	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,90	5,01
24	2,92	3,53	3,90	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92
30	2,89	3,49	3,85	4,10	4,30	4,46	4,60	4,72	4,82
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,63	4,73
60	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65
120	2,80	3,36	3,68	3,92	4,10	4,24	4,36	4,47	4,56
1000	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47

Fonte: ASTM, 1996.

6.Indicadores da estatística de Mandel *h* e *k* (99% de confiança).

		k								
		n								
p	h	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,71	1,64	1,58	1,53	1,49	1,46	1,43	1,41	1,39
4	1,49	1,91	1,77	1,67	1,60	1,55	1,51	1,48	1,45	1,43
5	1,72	2,05	1,85	1,73	1,65	1,59	1,55	1,51	1,48	1,46
6	1,87	2,14	1,90	1,77	1,68	1,62	1,57	1,53	1,50	1,47
7	1,98	2,20	1,94	1,79	1,70	1,63	1,58	1,54	1,51	1,48
8	2,06	2,25	1,97	1,81	1,71	1,65	1,59	1,55	1,52	1,49
9	2,13	2,29	1,99	1,82	1,73	1,66	1,60	1,56	1,53	1,50
10	2,18	2,32	2,00	1,84	1,74	1,66	1,61	1,57	1,53	1,50
11	2,22	2,34	2,01	1,85	1,74	1,67	1,62	1,57	1,54	1,51
12	2,25	2,36	2,02	1,85	1,75	1,68	1,62	1,58	1,54	1,51
13	2,27	2,38	2,03	1,86	1,76	1,68	1,63	1,58	1,55	1,52
14	2,30	2,39	2,04	1,87	1,76	1,69	1,63	1,58	1,55	1,52
15	2,32	2,41	2,05	1,87	1,76	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
16	2,33	2,42	2,05	1,88	1,77	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
17	2,35	2,44	2,06	1,88	1,77	1,69	1,64	1,59	1,55	1,52
18	2,36	2,44	2,06	1,88	1,77	1,70	1,64	1,59	1,56	1,52
19	2,37	2,44	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,59	1,56	1,53
20	2,39	2,45	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
21	2,39	2,46	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
22	2,40	2,46	2,08	1,90	1,78	1,70	1,65	1,60	1,56	1,53
23	2,41	2,47	2,08	1,90	1,78	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
24	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
25	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
26	2,43	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
27	2,44	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
28	2,44	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
29	2,45	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
30	2,45	2,49	2,10	1,91	1,79	1,71	1,65	1,61	1,57	1,53

Fonte: ISO, 1994.

7.Indicadores da estatística de Mandel *h* e *k* (95% de confiança).

		k								
		n								
p	h	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,65	1,53	1,45	1,40	1,37	1,34	1,32	1,30	1,29
4	1,42	1,76	1,59	1,50	1,44	1,40	1,37	1,35	1,33	1,31
5	1,57	1,81	1,62	1,53	1,46	1,42	1,39	1,36	1,34	1,32
6	1,66	1,85	1,64	1,54	1,48	1,43	1,40	1,37	1,35	1,33
7	1,71	1,87	1,66	1,55	1,49	1,44	1,41	1,38	1,36	1,34
8	1,75	1,88	1,67	1,56	1,50	1,45	1,41	1,38	1,36	1,34
9	1,78	1,90	1,68	1,57	1,50	1,45	1,42	1,39	1,36	1,35
10	1,80	1,90	1,68	1,57	1,50	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
11	1,82	1,91	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
12	1,83	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,40	1,37	1,35
13	1,84	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,43	1,40	1,37	1,35
14	1,85	1,92	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,37	1,35
15	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
16	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
17	1,87	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
18	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
19	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
20	1,89	1,94	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
21	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
22	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
23	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
24	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
25	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
26	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
27	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
28	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
29	1,91	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
30	1,91	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36

Fonte: ISO, 1994.

Anexo II

1. Questionário submetido e respondido por um representante do Insituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

Levantamento dos provedores de ensaios de proficiência: matriz de interesse - combustíveis automotivos

Por favor, identifique -se

NEIMAR NOGUEIRA DE ARAÚJO

Qual a sua instituição?

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS - IBP

Em que região do País seu laboratório está localizado?

- [ ] Norte
- [ ] Nordeste
- [x] Sudeste
- [ ] Sul
- [ ] Centro-Oeste

Em que tipo de organização você trabalha?

- [ ] Pública
- [x] Privada sem fins lucrativos
- [ ] Privada
- [ ] Outros

Como você descreve sua linha de atuação?

- [ ] Pesquisa e desenvolvimento
- [ ] Laboratório de ensaio e/ou calibração
- [x] Consultoria
- [ ] Outros — Quais? SISTEMA DA QUALIDADE E SEGURANÇA EM LABORATÓRIO

Desde quando a sua Instituição vem atuando como provedor de ensaio de proficiência?

1989 Anos

Para a organização do ensaio de proficiência, a ABNT ISO Guia 43 - 1 é aplicada?

- [x] Sim
- [ ] Não

Para a organização do ensaio de proficiência, o documento ILAC G-13 é aplicado?

☐ Sim ☑ Não

Para os testes de homogeneidade do material, quais as normas utilizadas?

☐ ISO 13528: 2005 (Anexo B) ☑ ISO Guide 35:2006

☐ ASTM E 826:1996 ☐ Protocolo Internacional Harm. Para Ensaios de Prof.: 2006

☐ Outras Quais?

Para os testes de estabilidade do material, quais as normas utilizadas?

☐ ISO 13528: 2005 (Anexo B) ☑ ISO Guide 35:2006

☐ Protocolo Internacional Harm. Para Ensaios de Prof.: 2006

☐ Outras Quais?

Para a análise estatística de desempenho dos laboratórios, quais as normas utilizadas?

☐ ISO 13528: 2005 (Algoritmo A) ☐ ISO 13528: 2005 (Horwitz)

☐ ISO 5725-2: 1994 ☑ Guide to NATA Proficiency Testing:2004

☐ ISO 5725-5: 1994 (Algoritmo A) ☐ ASTM E 691: 2005

☐ Outras Quais?

No ensaio de proficiência é solicitado aos laboratórios o cálculo da incerteza de medição?

☐ Sim ☑ Não

Caso seja utilizada a norma ISO 5725-2, como é feita a análise de valores "outliers"?

- [ ] Análise da consistência gráfica: estatística h e k de Mandel
- [ ] Análise numérica aplicando o teste de Cochran
- [ ] Análise numérica aplicando o teste de Grubbs
- [ ] Análise numérica aplicando o teste de Cochran e, em seguida, o de Grubbs
- [ ] Outros testes Quais? _____

Caso existisse um software contendo as análises estatísticas referidas neste questionário,incluindo a disponibilização de relatórios automáticos sobre os testes de homogeneidade e de estabilidade, além da avaliação do desempenho dos laboratórios, sua Instituição teria interesse em utilizá-lo?

- [x] Sim
- [ ] Não

Caso tenha algum comentário, por gentileza preencha este campo.

Os estudos de homogeneidade e estabilidade estão em fase de implantação nos diferentes programas.

2. Questionário submetido e respondido por um representante da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Levantamento dos provedores de ensaios de proficiência: matriz de interesse - combustíveis automotivos

Por favor, identifique -se

Cristiane Brito Costa Melo

Qual a sua instituição?

Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis - ANP

Em que região do País seu laboratório está localizado?

- [ ] Norte
- [ ] Nordeste
- [ ] Sudeste
- [ ] Sul
- [x] Centro-Oeste

Em que tipo de organização você trabalha?

- [x] Pública
- [ ] Privada sem fins lucrativos
- [ ] Privada
- [ ] Outros

Como você descreve sua linha de atuação?

- [ ] Pesquisa e desenvolvimento
- [x] Laboratório de ensaio e/ou calibração
- [ ] Consultoria
- [ ] Outros Quais?

Desde quando a sua Instituição vem atuando como provedor de ensaio de proficiência?

6 Anos

Para a organização do ensaio de proficiência, a ABNT ISO Guia 43 - 1 é aplicada?

- [x] Sim
- [ ] Não

Para a organização do ensaio de proficiência, o documento ILAC G-13 é aplicado?

- [ ] Sim
- [x] Não

Para os testes de homogeneidade do material, quais as normas utilizadas?

- [ ] ISO 13528: 2005 (Anexo B)
- [ ] ISO Guide 35:2006
- [ ] ASTM E 826:1996
- [x] Protocolo Internacional Harm. Para Ensaios de Prof.: 2006
- [ ] Outras

Quais?

Para os testes de estabilidade do material, quais as normas utilizadas?

- [ ] ISO 13528: 2005 (Anexo B)
- [ ] ISO Guide 35:2006
- [ ] Protocolo Internacional Harm. Para Ensaios de Prof.: 2006
- [ ] Outras

Quais? Não é realizado teste de estabilidade

Para a análise estatística de desempenho dos laboratórios, quais as normas utilizadas?

- [ ] ISO 13528: 2005 (Algoritmo A)
- [ ] ISO 13528: 2005 (Horwitz)
- [x] ISO 5725-2: 1994
- [ ] Guide to NATA Proficiency Testing:2004
- [ ] ISO 5725-5: 1994 (Algoritmo A)
- [ ] ASTM E 691: 2005
- [ ] Outras

Quais?

No ensaio de proficiência é solicitado aos laboratórios o cálculo da incerteza de medição?

- [ ] Sim
- [x] Não

Caso seja utilizada a norma ISO 5725-2, como é feita a análise de valores "outliers"?

- [ ] Análise da consistência gráfica: estatística h e k de Mandel
- [ ] Análise numérica aplicando o teste de Cochran
- [ ] Análise numérica aplicando o teste de Grubbs
- [ ] Análise numérica aplicando o teste de Cochran e, em seguida, o de Grubbs
- [x] Outros testes

Quais? Através do z-score

Caso existisse um software contendo as análises estatísticas referidas neste questionário,incluindo a disponibilização de relatórios automáticos sobre os testes de homogeneidade e de estabilidade, além da avaliação do desempenho dos laboratórios, sua Instituição teria interesse em utilizá-lo?

- [x] Sim
- [ ] Não

Caso tenha algum comentário, por gentileza preencha este campo.

3. Questionário submetido e respondido por um representante do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.

Levantamento dos provedores de ensaios de proficiência: matriz de interesse - combustíveis automotivos

Por favor, identifique -se

Paulo Roberto da Fonseca Santos

Qual a sua instituição?

Inst. Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

Em que região do País seu laboratório está localizado?

- [ ] Norte
- [ ] Nordeste
- [x] Sudeste
- [ ] Sul
- [ ] Centro-Oeste

Em que tipo de organização você trabalha?

- [x] Pública
- [ ] Privada sem fins lucrativos
- [ ] Privada
- [ ] Outros

Como você descreve sua linha de atuação?

- [x] Pesquisa e desenvolvimento
- [x] Laboratório de ensaio e/ou calibração
- [ ] Consultoria
- [ ] Outros Quais?

Desde quando a sua Instituição vem atuando como provedor de ensaio de proficiência?

3 Anos

Para a organização do ensaio de proficiência, a ABNT ISO Guia 43 - 1 é aplicada?

- [x] Sim
- [ ] Não

Para a organização do ensaio de proficiência, o documento ILAC G-13 é aplicado?

☐ Sim ☑ Não

Para os testes de homogeneidade do material, quais as normas utilizadas?

☐ ISO 13528: 2005 (Anexo B) ☑ ISO Guide 35:2006

☐ ASTM E 826:1996 ☐ Protocolo Internacional Harm. Para Ensaios de Prof.: 2006

☐ Outras Quais?

Para os testes de estabilidade do material, quais as normas utilizadas?

☐ ISO 13528: 2005 (Anexo B) ☑ ISO Guide 35:2006

☐ Protocolo Internacional Harm. Para Ensaios de Prof.: 2006

☐ Outras Quais?

Para a análise estatística de desempenho dos laboratórios, quais as normas utilizadas?

☐ ISO 13528: 2005 (Algoritmo A) ☐ ISO 13528: 2005 (Horwitz)

☑ ISO 5725-2: 1994 ☐ Guide to NATA Proficiency Testing:2004

☐ ISO 5725-5: 1994 (Algoritmo A) ☐ ASTM E 691: 2005

☐ Outras Quais?

No ensaio de proficiência é solicitado aos laboratórios o cálculo da incerteza de medição?

☑ Sim ☐ Não

Caso seja utilizada a norma ISO 5725-2, como é feita a análise de valores "outliers"?

- [ ] Análise da consistência gráfica: estatística h e k de Mandel
- [x] Análise numérica aplicando o teste de Cochran
- [x] Análise numérica aplicando o teste de Grubbs
- [ ] Análise numérica aplicando o teste de Cochran e, em seguida, o de Grubbs
- [ ] Outros testes Quais?

Caso existisse um software contendo as análises estatísticas referidas neste questionário,incluindo a disponibilização de relatórios automáticos sobre os testes de homogeneidade e de estabilidade, além da avaliação do desempenho dos laboratórios, sua Instituição teria interesse em utilizá-lo?

- [x] Sim
- [ ] Não

Caso tenha algum comentário, por gentileza preencha este campo.

1) Embora seja solicitada a incerteza aos laboratórios, a maioria não envia ou envia o desvio padrão. 2) Estamos realizando a primeira rodada do EPde álcool anidro combustível. Além deste também já realizamos uma rodada do EP de emissões veiculares.