

Ensaaios Colaborativos para a Produção de Materiais de Referência

Ana Rita de Araujo Nogueira
Ana.nogueira@embrapa.br

Todos sabemos a importância do uso dos CRM no desenvolvimento de um método analítico.....

Mas, quando usado de forma apropriada, MRC propicia maior:

- rastreabilidade
- conhecimento das incertezas
- validação (não somente veracidade)
- calibração

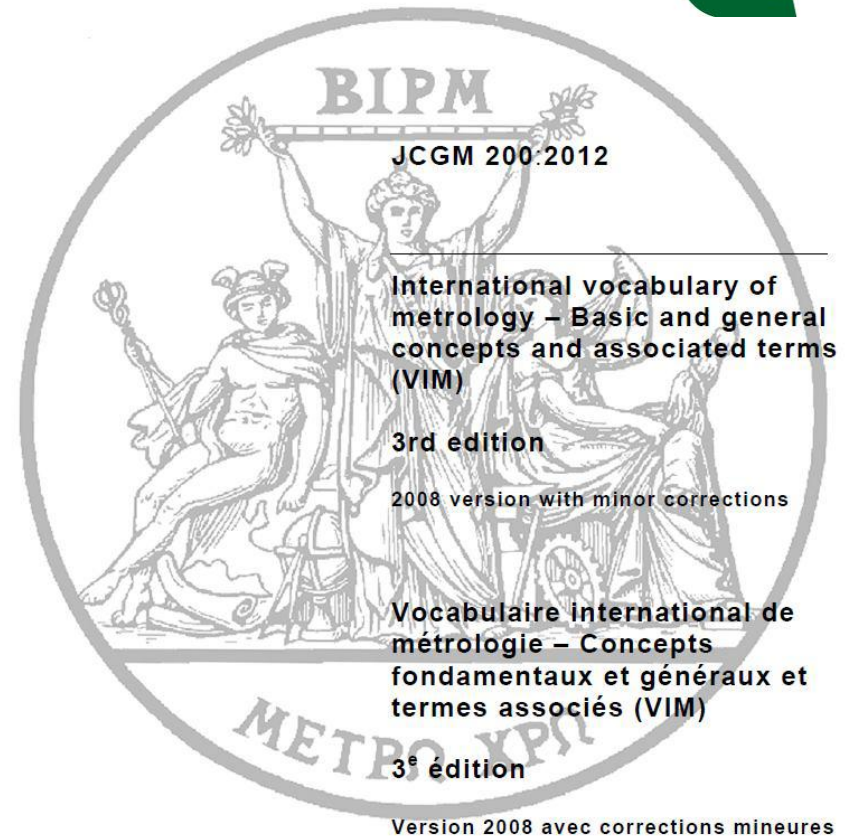
Importante – conhecimento destes conceitos para o entendimento do papel e do valor dos CRMs

**INTERNATIONAL
VOCABULARY
OF BASIC AND
GENERAL TERMS
IN METROLOGY**

**VOCABULAIRE
INTERNATIONAL
DES TERMES
FONDAMENTAUX
ET GÉNÉRAUX
DE MÉTROLOGIE**

**Joint Committee for Guides in Metrology.
International vocabulary
of metrology—Basic and general
concepts and associated terms (VIM). 3rd
ed. Geneva: Joint Committee for Guides
in Metrology; 2008**

BIPM International Bureau of Weights and Measures
IEC International Electrotechnical Commission
IFCC International Federation of Clinical Chemistry
ISO International Organization for Standardization
ILAC International Union of Pure and Applied Chemistry
ILAP International Union of Pure and Applied Physics
OIML International Organization for Legal Metrology
BIPM Bureau International des Poids et Mesures
CIPM Comité International de Poids et Mesures
FICP Fédération Internationale de Chimie Pure et Appliquée
ISO Organisation internationale de normalisation
OIML Organisation internationale de métrologie légale
JICPA Union internationale de chimie pure et appliquée
JIPPA Union internationale de physique pure et appliquée



Disponível para download:

http://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf

A comparabilidade das Medidas

considerar o Boeing 777:

- dispõe de 3 milhões de peças
- fornecido por mais de 900 fornecedores
- fornecida a partir de 17 países

..... .o **Que** poderia dar errado!??!!!

Benefícios da medidas metrológicas

Economia de recursos

... 5% do PIB dos países industrializados pode ser associado com os custos das medições ...

Até 30% das medições químicas são impróprias para a sua finalidade, havendo necessidade de ser repetido

B. King, LGC, 1990

Rastreabilidade – “na prática”:

É importante ser capaz de comparar os resultados de laboratórios diferentes ou do mesmo laboratório em diferentes épocas, com confiança.

Isto é conseguido, garantindo que todos os laboratórios estão utilizando a mesma escala de medida, ou os mesmos "Pontos de referência".

Resistance is futile: NASA finally goes metric

BY TOM SPEARS

NASA has finally agreed to fly to the moon in metric — a move its own scientists have wanted ever since they mixed up kilometres with miles and crashed an expensive Mars probe.

Space is an international business.

And NASA says that only the United States, Burma and Liberia still measure distance in miles.

NASA's Vision for Space Exploration calls for returning astronauts to the moon by 2020 and eventually setting up a manned lunar outpost.

See METRIC on PAGE A14

Metric: 'NASA has been seen as maybe a bit stubborn by other space agencies'

Continued from PAGE A1

This week, after talks with space agencies from Canada and 14 other nations, the agency announced it will make the entire lunar project a metric-only job.

NASA quotes a senior moon mission manager, Jeff Volosin, as saying: "I think NASA has been seen as maybe a bit stubborn by other space agencies in

the past, so this was important as a gesture of our willingness to be co-operative when it comes to the moon."

The change could leave any space experts in Burma and Liberia on their own. Canada, however, seems pleased.

"Space engineering is tough enough without continuously having to remember all the conversion factors between various units," said Ben Quine,

a professor of space engineering at York University.

"So it's good news that they're joining us, and good news for international collaboration.

"All of our courses are taught in SI (Système International, or metric measure) so it will make it easier for our graduates to get jobs south of the border."

A probe called Mars Climate Orbiter reached Mars in 1999,

but entered far too low in orbit and crashed on its first loop around the planet's far side. NASA later said its engineers had messed up a conversion of orbital information from metric to imperial units.

NASA started using metric measurements in some operations in 1990, but much of its work — such as aspects of shuttle missions and the International Space Station — continues in

miles, pounds and gallons.

"My favourite imperial unit is the slug. The launch force of the shuttle is measured in slugs," Mr. Quine said. (The slug is defined as the mass that receives an acceleration of one foot per second per second when a force of one pound is applied to it.)

Making the change won't be easy for the Americans, he noted. "Everybody has to be care-

ful with their units when they convert."

But he believes it will make calculations easier in the long run. Everything fits together by tens, hundreds, and so on.

"The foot was based on the size of the foot of one of the kings of England. I can't remember which one it is now. That's no way to run a space program, based on the size of a dead king's foot."

Adotando Unidades Globais

A NASA perdeu a \$ 125.000.000 no projeto "Mars orbiter" porque a Equipe de engenharia da Lockheed usou unidades de medidas inglesas, enquanto outra equipe da agência utilizou o sistema métrico mais convencional para uma operação chave na nave espacial

MATERIAIS DE REFERÊNCIA



Onde um Material de Referência pode ser utilizado?

- ✓ Calibração de equipamentos
- ✓ Verificação da exatidão de métodos
- ✓ Cálculo da incerteza de medição
- ✓ Validação de métodos
- ✓ Treinamento de analistas





MATERIAIS DE REFERÊNCIA



A produção do material candidato à certificação será baseada em requisitos estabelecidos internacionalmente por **ISO Guias:**

ISO 30 - Termos e definições relacionados com materiais de referência

ISO 31 - Materiais de referência - Conteúdo de certificados e rótulos

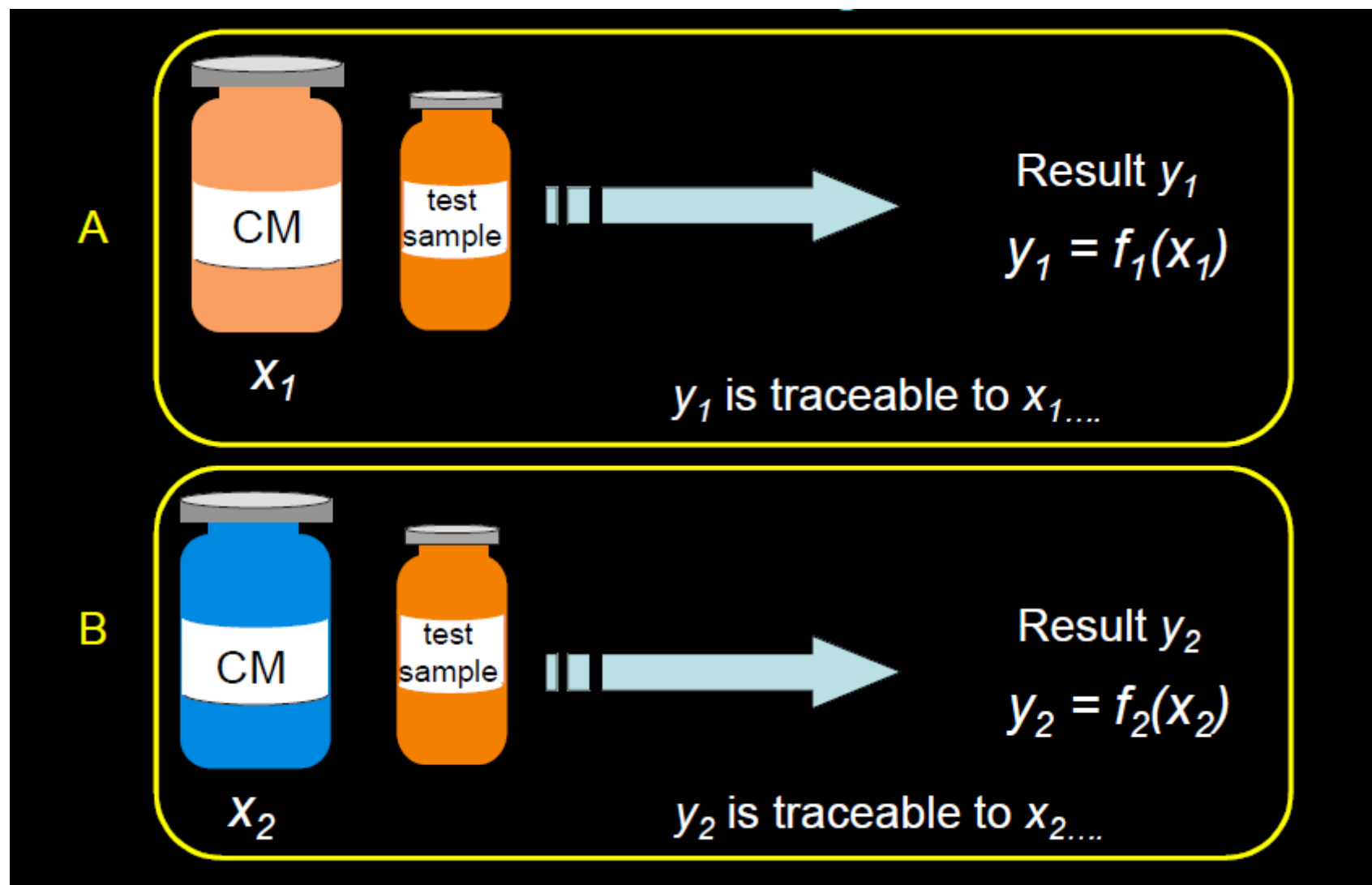
ISO 32 - Calibração em química analítica e uso de materiais de referência certificado

ISO 33 - Utilização de materiais de referência certificado

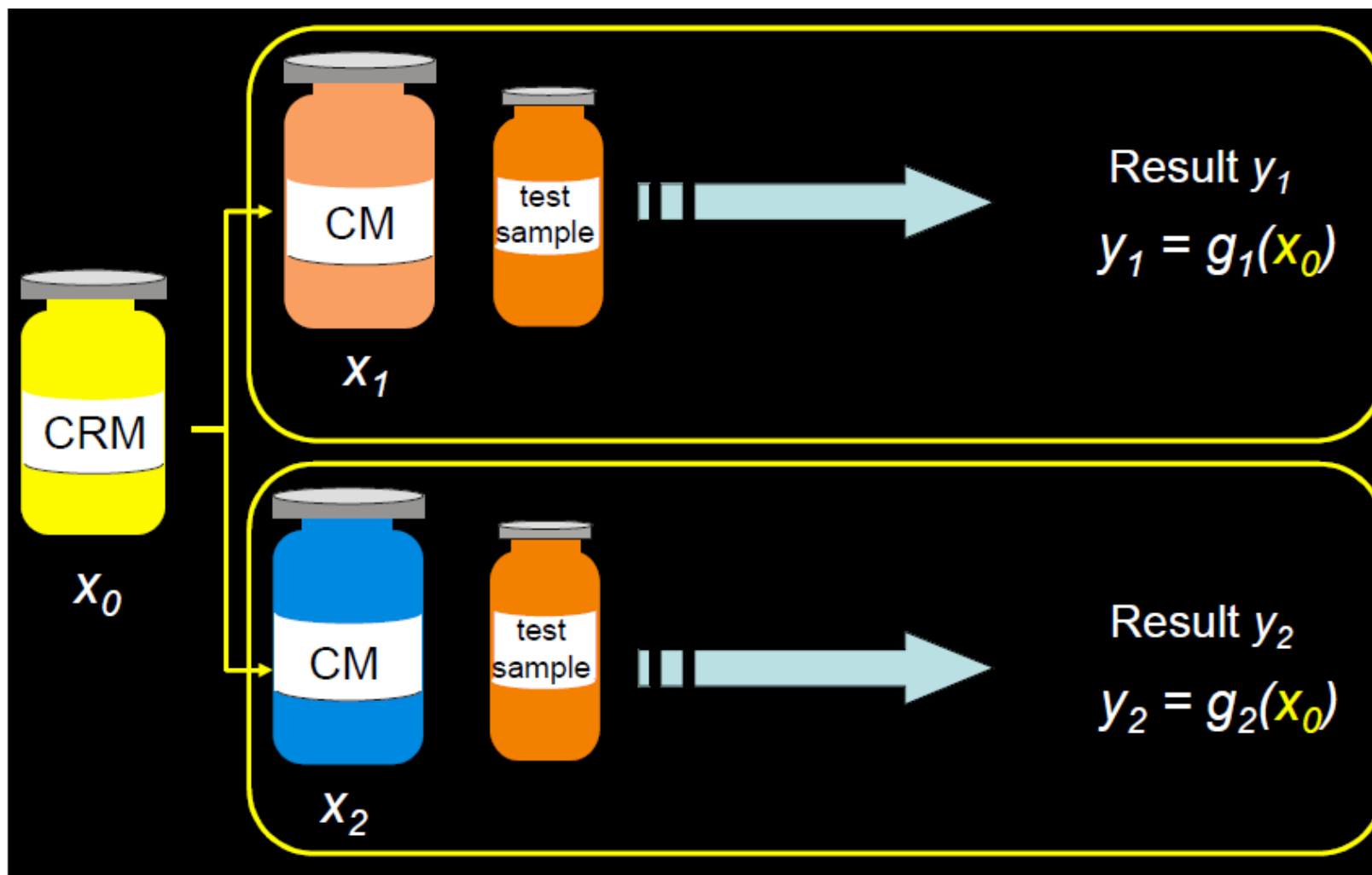
ISO 34 - Exigências gerais para a competência de produtores de material de referência

ISO 35 - Princípios gerais e estatísticos para certificação

Considerando dois laboratórios realizando medidas.....



Considerando dois laboratórios realizando medidas.....



Y_1 e Y_2 são agora rastreáveis à mesma referência X_0

Eurachem 

CITAC 
Co-operation in International Traceability in Analytical Chemistry

EURACHEM / CITAC Guide

Traceability in Chemical Measurement

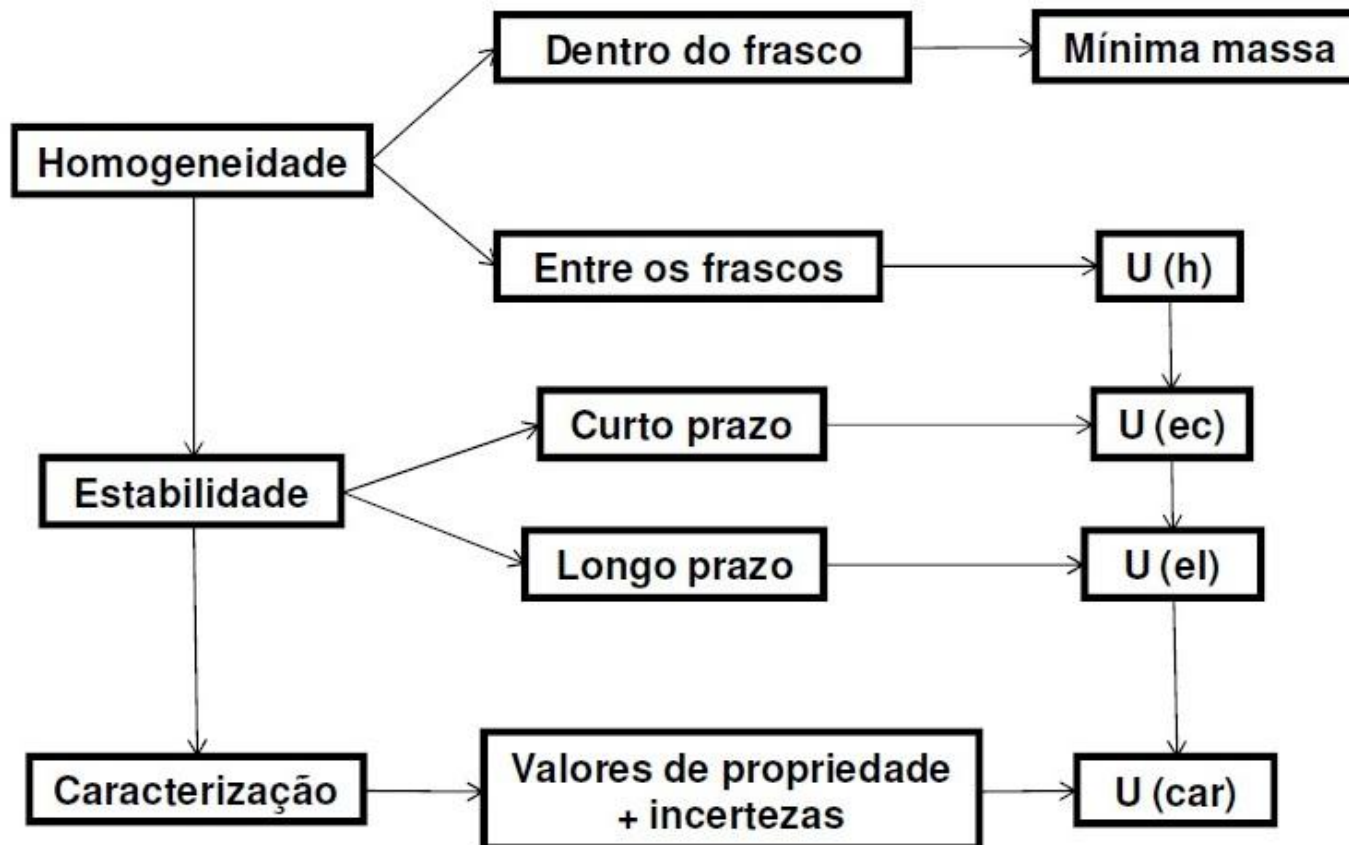
A guide to achieving comparable results
in chemical measurement

2003

Disponível para download em:

http://www.citac.cc/EC_Trace_2003.pdf

MATERIAIS DE REFERÊNCIA



$$U_{CRM} = (U^2_{caracterização} + U^2_{homogeneidade} + U^2_{estabilidade})^{1/2}$$

Eurachem  **CITAC** 
Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry

EURACHEM / CITAC Guide CG 4

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement

Third Edition

QUAM:2012.P1

Disponível para download:

http://www.citac.cc/QUAM2012_P1.pdf

Produção de Materiais de Referência

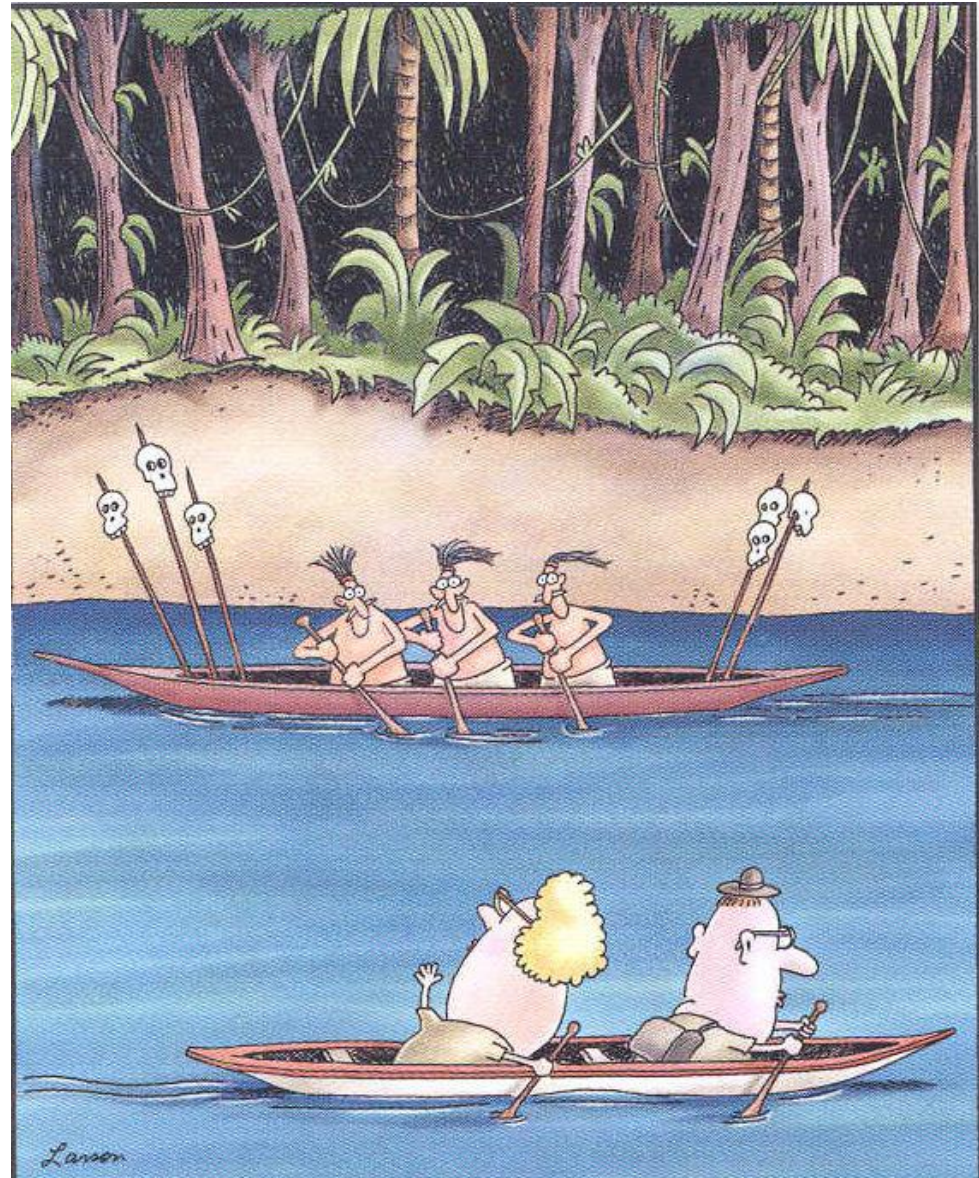
Identificando necessidades
prioritárias



Fonte do material

Encontrar um material
adequado pode ser um
desafio

.....assim com encontrar uma forma
adequada de preparo



MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Materiais de referência no Brasil



Porque o Brasil precisa produzir material de referência certificado?

- ✓ Escassez de materiais no país
- ✓ Importação de países produtores a custos elevados
- ✓ Não representa de forma segura uma amostra do Brasil
- ✓ Pode ser utilizado pelos órgãos regulamentadores de avaliação da conformidade



MATERIAIS DE REFERÊNCIA

CUSTO



90g NIST 694 (Western Phosphate Rock) = U\$240,00
(R\$ 720,00 + impostos)

70g NIST 695 (Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer) =
U\$654 (Cotado no Brasil – R\$ 3.550,00 a R\$ 6.100,00,
60 dias para entrega)



Produtores de MRC

Fabricante	País	Website
NIST	EUA	http://www.nist.gov/
IRMM	Bélgica	http://irmm.jrc.ec.europa.eu/
BAM	Alemanha	http://www.bam.de/en/
LCG	Inglaterra	http://www.lcg.co.uk/
CETEM	Brasil	www.cetem.gov.br/
INMETRO	Brasil	https://www.inmetro.gov.br/
IPT	Brasil	www.ipt.br/

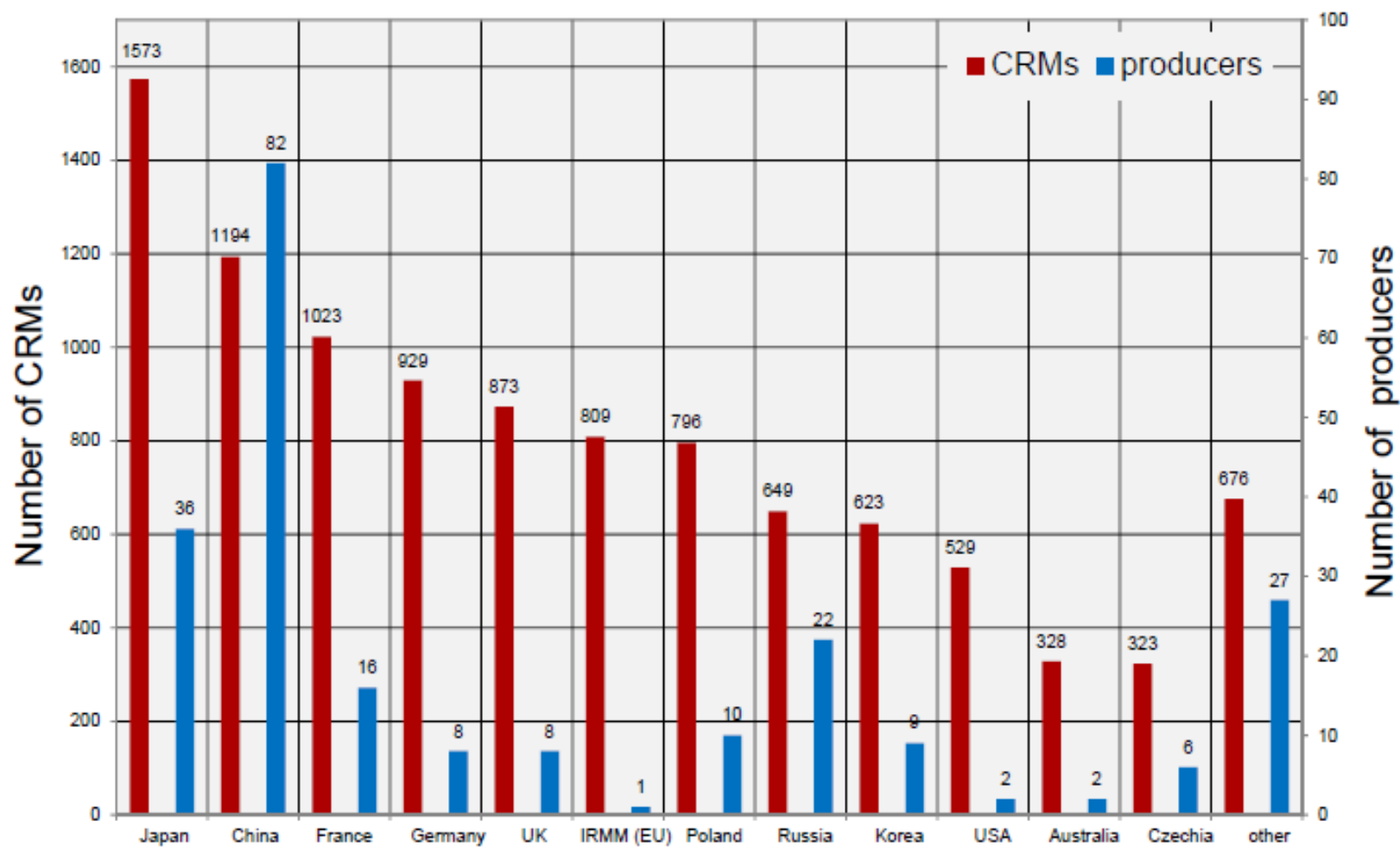
COMAR (Banco Internacional de Dados de Materiais de Referência Certificados)

**10300
MRCs**

25 países

**230
produtores**

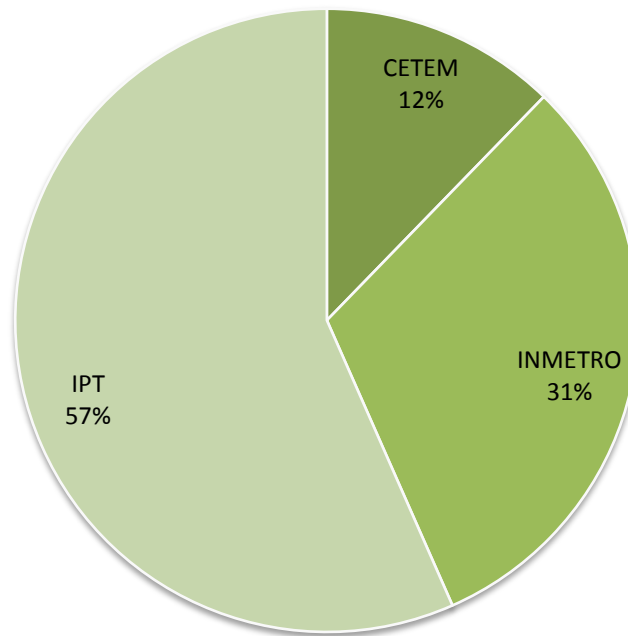
Número de MRCs e produtores por países



Brasil

✓ Possui 106 MRC

Produtores Brasileiro de MRC

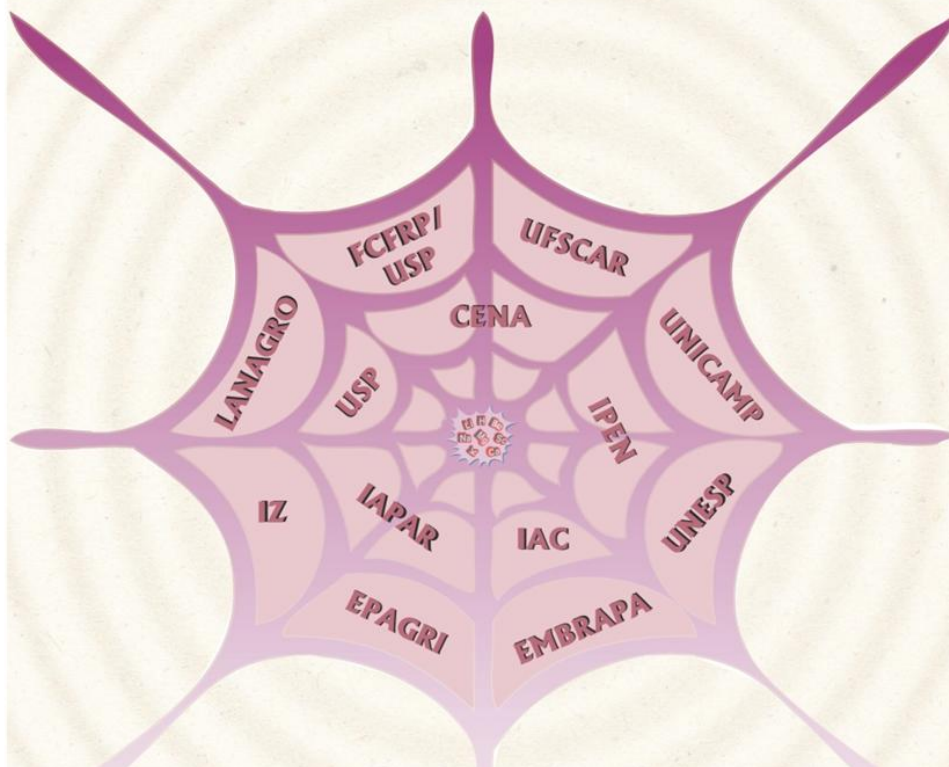


Histórico dos materiais de referência - BRASIL

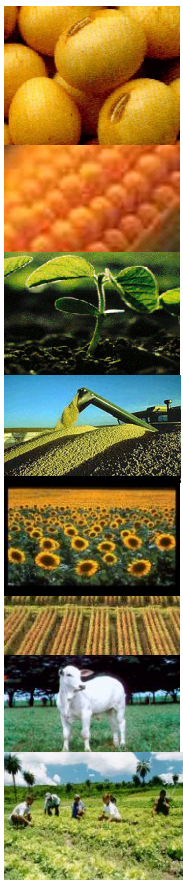
- ✓ 1975 – Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) – certificação de ligas metálicas, minérios e óleos minerais – atualmente possuem 130 MRCs
- ✓ 1982 – Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) – matrizes biológicas
- ✓ 1986 - Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) – carvão mineral
- ✓ 1992 - Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) e Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) – matriz ambiental

III WORKSHOP REPENSA

Rede Agro - Produção de Materiais de Referência
e Organização de Ensaio de Proficiência para
Contaminantes Inorgânicos e Nutrientes



Área de inserção na chamada:



II.1.3.8.3 - Qualidade e segurança dos produtos: qualidade e valor nutricional e biofortificação, contaminação química e biológica, valor industrial e tendências de padrões de consumo e comerciais para o mercado interno e externo e novas tendências de mercado para produtos agrícolas; redução de perdas da lavoura à mesa e agregação de valor, todos abordados no contexto da sustentabilidade.

Tema: B - Ampliação e consolidação de redes já existentes e que já contam com financiamento do CNPq ou de qualquer outra fonte

Objetivo geral do REPENSA:

Consolidar rede de laboratórios aptos a realizar ensaios analíticos confiáveis e reprodutivos, dentro de padrões exigidos internacionalmente e produzir materiais de referência voltados à sustentabilidade da agropecuária nacional.

Objetivos específicos

- Fomentar a interação entre os laboratórios que atuam na determinação de contaminantes inorgânicos e nutrientes em amostras de interesse agropecuário.
- Produzir materiais de referência de amostras empregadas em análises de alimentos para animais;
- Produzir material de referência a ser empregado em análises toxicológicas;
- Produzir material de referência para a determinação de contaminantes em amostra de solo;
- Operacionalizar ensaio de proficiência capaz de contribuir para a geração de base de dados e informações necessários para a avaliação e certificação dos materiais produzidos;
- Formar recursos humanos aptos a atuarem na área com visão metrológica.

PROJETOS: PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE REFERENCIA



Projeto CNPq - Edital MCT/CNPq/MAPA/SDA nº 64/2008 - Ações de Defesa Agropecuária / Linha 4 - Centros Colaboradores em Defesa Agropecuária:

Produção de Materiais de Referência Certificados e Organização de Ensaio de Proficiência de Resíduos e Contaminantes Inorgânicos - CENA/USP RP/Embrapa



Instituto Nacional de Tecnologias Analíticas Avançadas

Produção de materiais de referência e estabelecimento de ensaio colaborativo



Ensaio de Proficiência dos Laboratórios de Nutrição Animal

Desempenho dos Laboratórios

Produção de materiais de referência: forragem, alimento animal e suplemento mineral

Ensaio colaborativo para caracterização dos materiais de referência
cadastro do participante

Nome da Empresa / Instituição:

Nome do Laboratório:

Responsável Técnico:

Endereço:

Cidade:

Estado:

CEP:

Telefone:

Fax:

Endereço eletrônico (E.mail):

Público atendido:

Tipos de amostras que analisa:

Análises que realiza:

Quantidade de amostras que realiza por ano:

Quantidade de análises que realiza por ano:

O laboratório possui ensaios acreditados:

Quais os ensaios acreditados:

Material de referência de interesse (assinalar com X na célula da frente):

Comunicação dos resultados

Os resultados devem ser enviados por e-mail: cppse.mr@embrapa.br

Política de confidencialidade

Os resultados do ensaio colaborativo serão enviados para todos os participantes, sendo que os dados recebidos serão tratados como estritamente confidenciais. Cada participante será identificado com um **código numérico**, cuja identidade associada será revelada apenas para o respectivo participante.

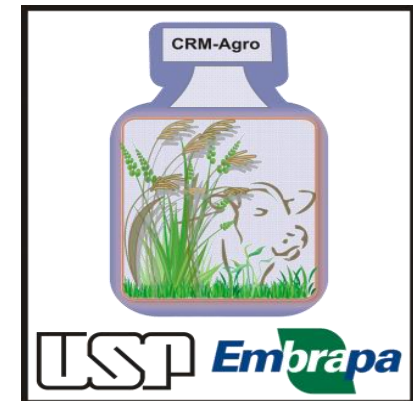
Materiais de Referência

CNPq - Edital MCT/CNPq/MAPA/SDA

CRM-Agro - Materiais de Referência para Agricultura, Pecuária e Toxicologia (CENA, EMBRAPA e FCFRP/USP)

RM

- Soja
- Arroz
- Tomate
- Mistura mineral
- Fosfato de rocha
- Forragem
- Sangue e tecido animal



PRODUZIDOS

Braquiaria brizantha cv. Marandu, Solo (contaminado), Mistura mineral para gado de leite e Fígado bovino

- Contaminantes: Pb, Cd, Cr e As
- Macro e micronutrientes: Ca, P, Mg, K, Cu, Fe, Mn, Zn e Na

Brachiaria brizantha cv. Marandu

- DDM, CP, NDF, ADF, CF, Gordura e Cinzas

Fosfato de Rocha de Marrocos

- Contaminantes: Pb, Cd, Cr e As

Disponíveis em: <http://www3.cppse.embrapa.br/materiaisdereferencia/>

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS E PRODUÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA DE FORRAGEM PARA NUTRIENTES E CONTAMINANTES INORGÂNICOS

Doutoranda: Carla M. Bossu

Orientadora: Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

Etapas Realizadas

- Correção com calcário dolomítico (20g/vaso – 1,43 t/ha);



Exemplo de vaso com a semente de *Brachiaria brizantha* Stapf. cv. Marandu

Etapas Realizadas

- Montagem do experimento - 400 vasos de 25 L;



Vasos plantados com forrageira *Brachiaria brizantha* Stapf. cv. Marandu, instalados em casa de vegetação.

Etapas Realizadas

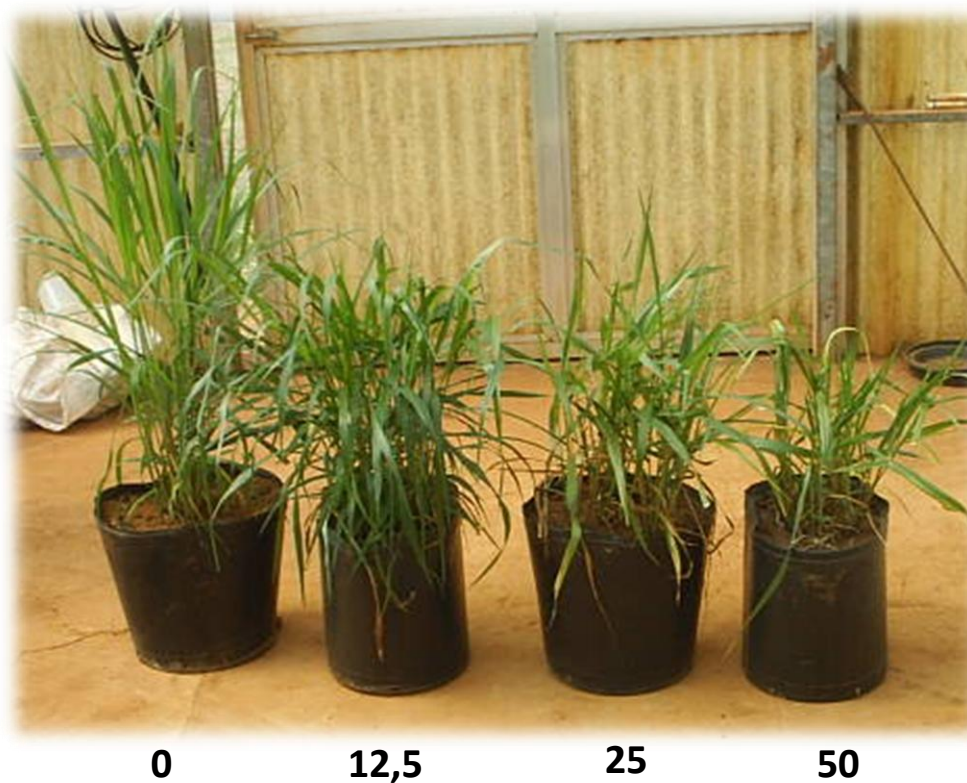
- Replântio com 5 mudas por vaso e;
- Adubação com KCl e Super Simples.



Vasos com as mudas *Brachiaria brizantha* Stapf. cv. Marandu

Parte II: Avaliação da adição de contaminantes (As, Pb, Cd e Cr) em Brachiaria brizantha Stapf. cv. Marandu

- Estudo da Adição de Contaminantes:
- Cd, As, Pb e Cr : 0; 12,5; 25; 50 mmol/vaso



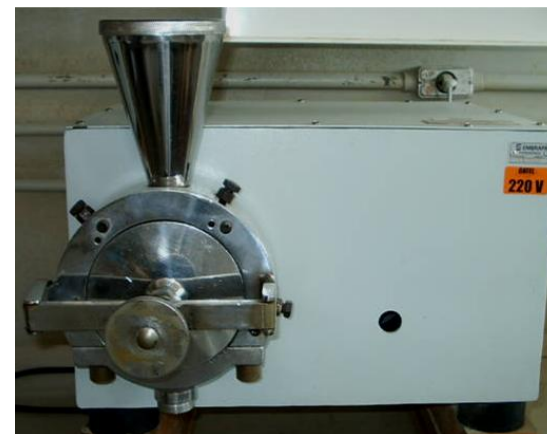
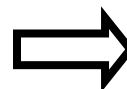
Experimental



Corte após 60 dias da
adição dos
contaminantes



Estufa a 45 °C por 72 h



Moinho de facas



Programa de aquecimento

Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
12	900	120
6	1100	180
10	1100	180

250 mg de amostra
2,0 mL de H₂O₂ (30% m/m)
6 mL HNO₃ (25% v/v)



**Adição da dose
25 mmol/vaso
em 375 vasos**



Vasos contaminados depois de ~ 60 dias



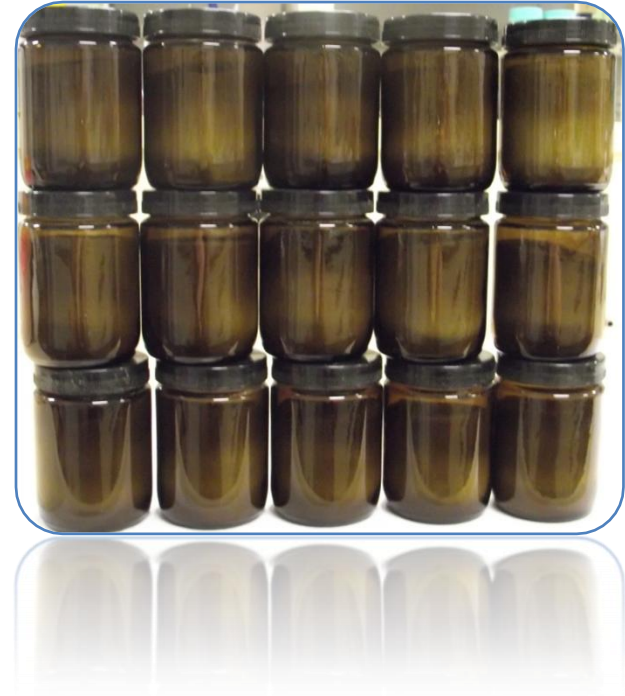
(a)



(b)

(a) *Brachiaria brizantha* Stapf. cv. Marandu após 2 meses e **(b)** realização do primeiro corte

Preparação do material candidato



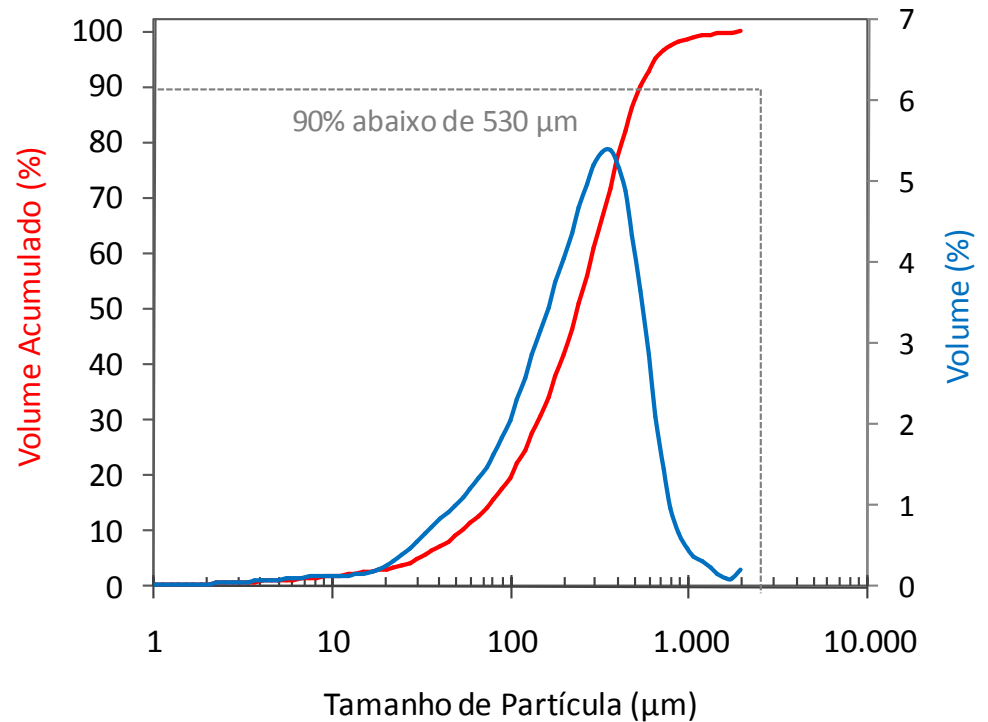
360 frascos de vidro âmbar contendo 50 g destinados aos testes de homogeneidade, estabilidade, umidade

Distribuição de Tamanho de Partícula

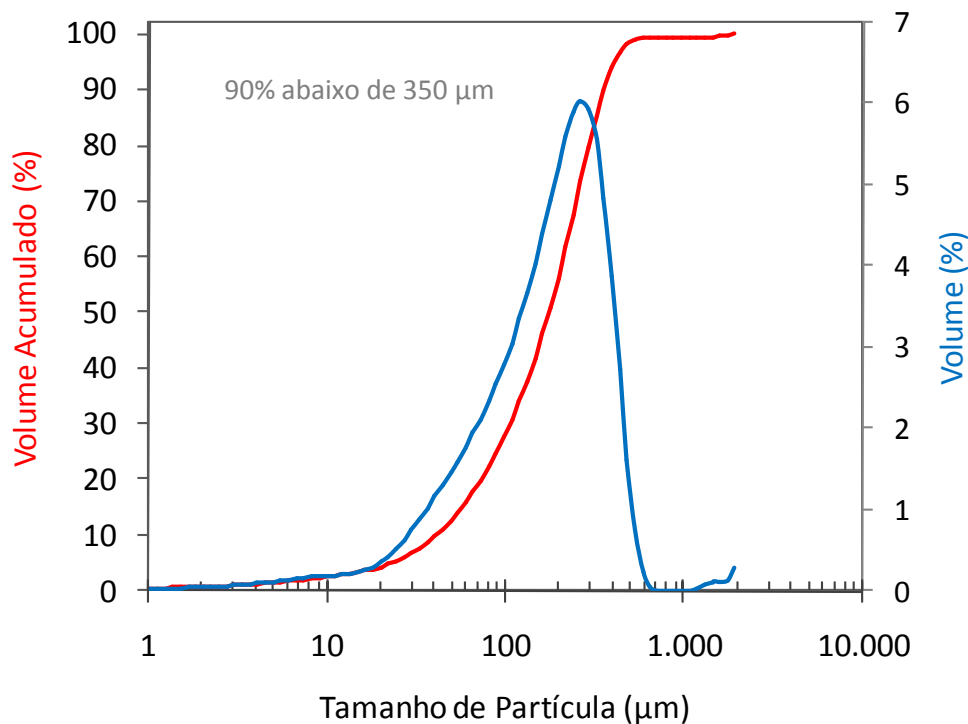


Moinho de facas

Peneira de 500 μ m

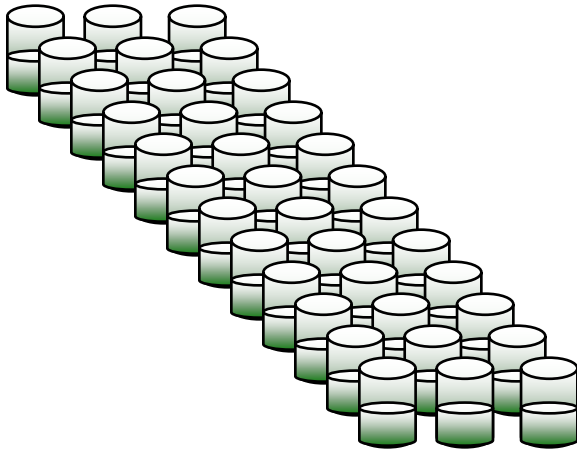


Distribuição de Tamanho de Partícula



Moinho ultracentrífugo ZM 200
Peneira de 250 μm

Preparo do Candidato a Material de Referência



10 frascos para o teste de homogeneidade entre frascos

1 frasco para o teste de homogeneidade dentro do frasco

3 frascos para o teste de estabilidade a curto prazo

3 frascos para o teste de estabilidade a longo prazo

3 frascos para o teste de umidade

Preparo de amostra



250 mg de amostra
6 ml de solução Nítrico-Perclórica
(4:1)
Pré-digestão por 4h, aquecer 120
°C e depois a 210 °C



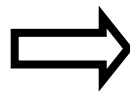
200 mg de amostra
2,0 mL de H_2O_2 (30% m/m)
4,0 mL HNO_3 (50% v/v)
4,0 mL de H_2O



Preparo da Amostra



200 mg de amostra
2,0 mL de H_2O_2 (30% m/m)
4,0 mL HNO_3 (50% v/v)
4,0 mL de H_2O



Programa de aquecimento

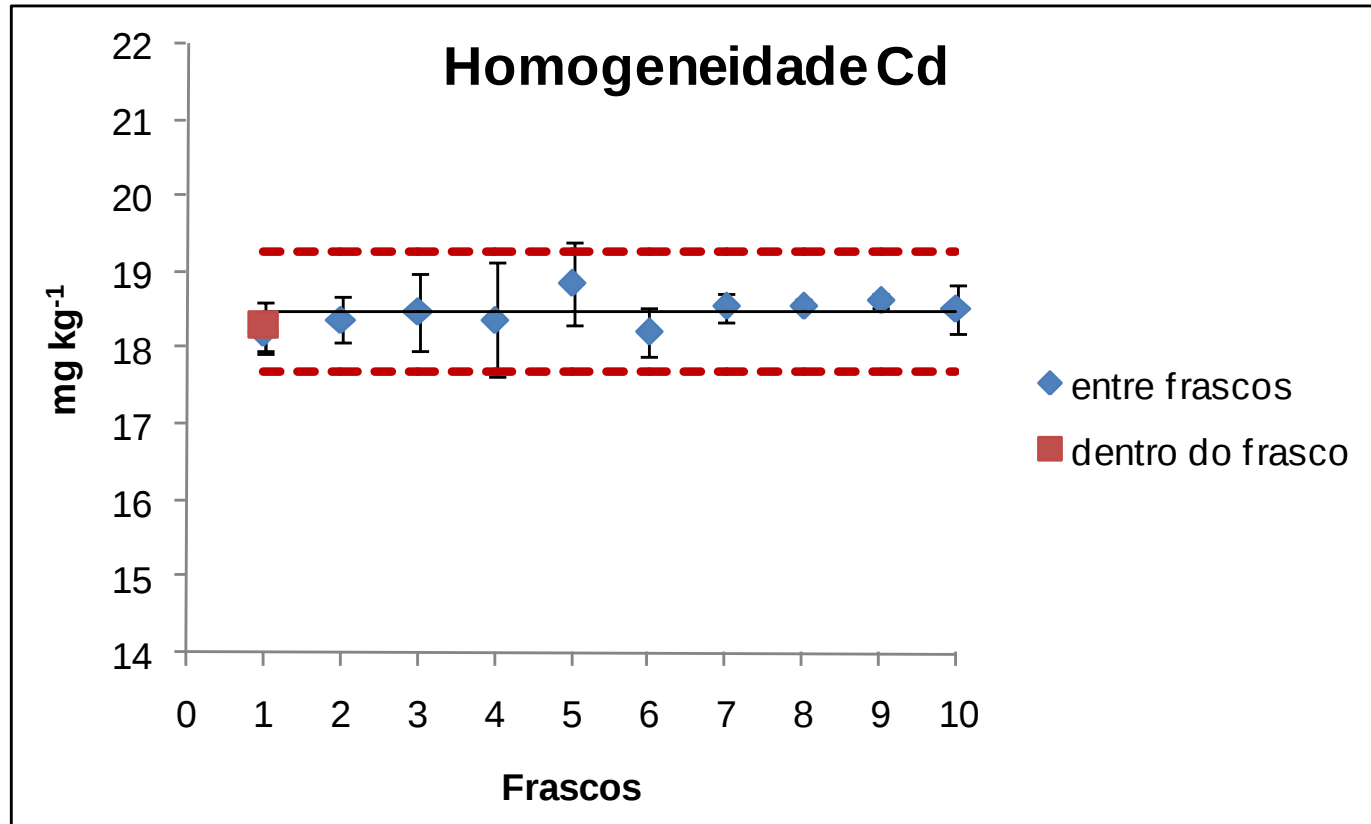
Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
15	1300	120
35	1500	180
20	1500	180



ICP OES

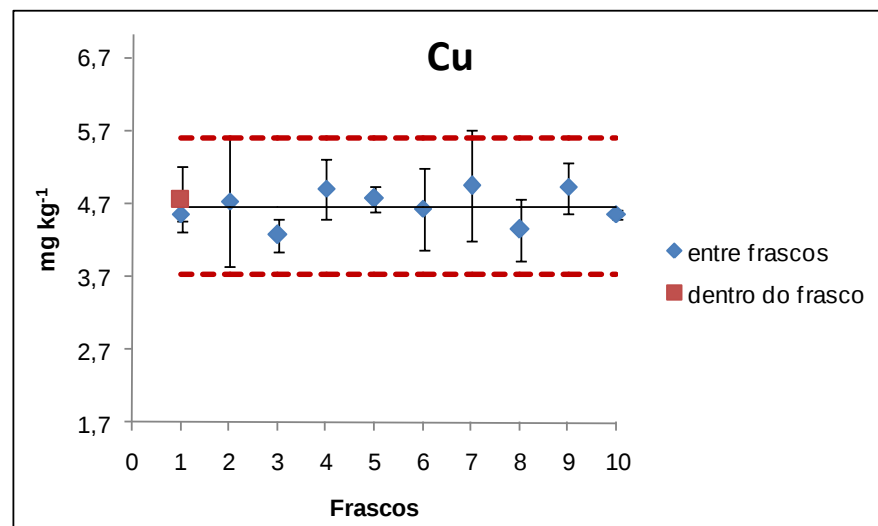
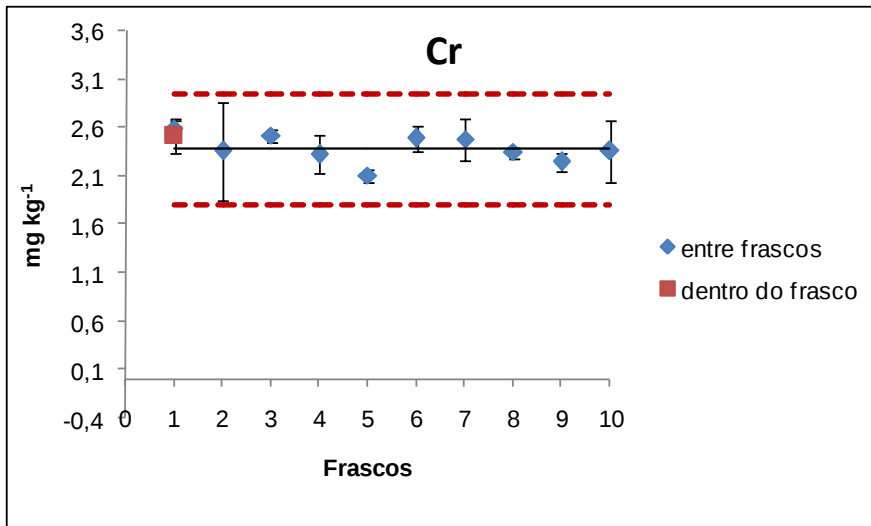
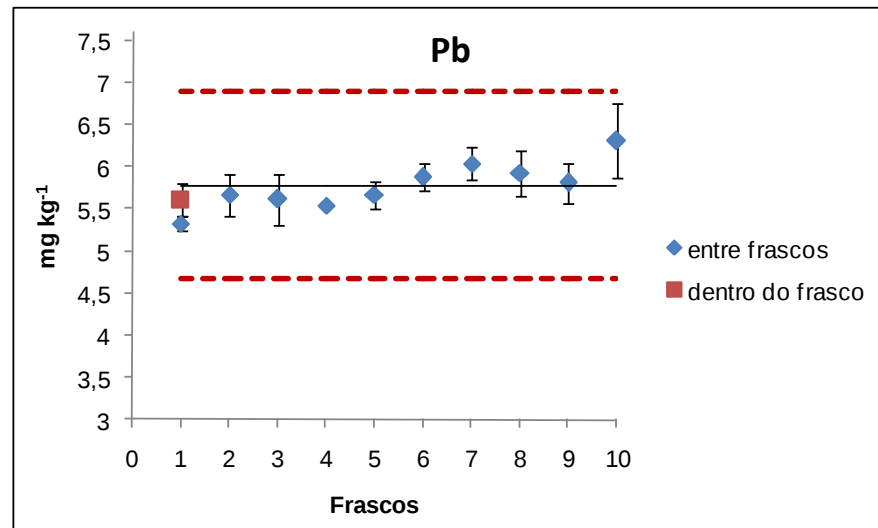
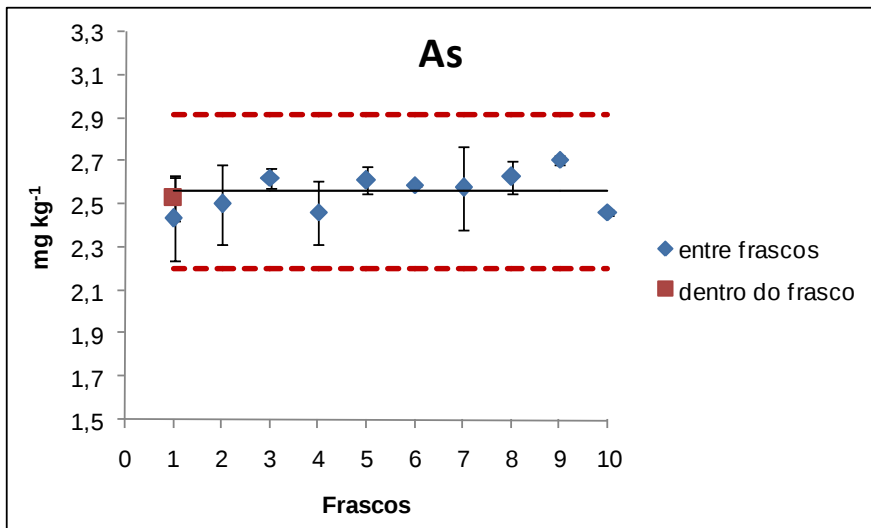
ICP-MS

Teste de homogeneidade



- ✓ Análise de variância ANOVA one-way e o $F_{\text{crítico}}$ foi comparado ao $F_{\text{analítico}}$.
- ✓ Quando o $F_{\text{crítico}}$ é maior que o $F_{\text{analítico}}$, aceita-se H_0 e o material é considerado homogêneo.

Teste de homogeneidade



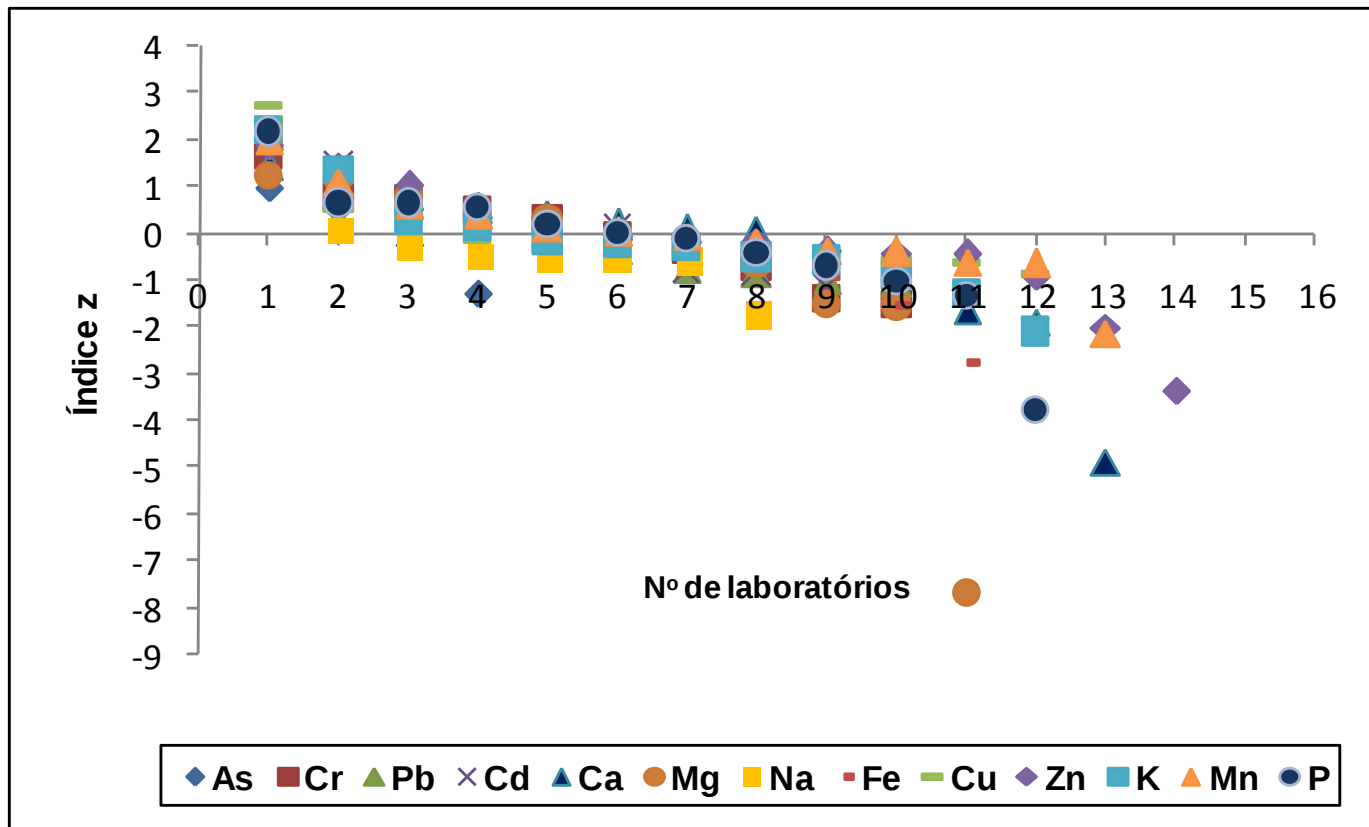
Caracterização do Material Candidato

Participantes do Ensaio Colaborativo

A.W. Faber-Castell S.A
CBO Análises Laboratoriais
Embrapa Amapá
Embrapa Pecuária Sudeste
Embrapa Milho e Sorgo
Universidade Estadual Paulista - IBILCE
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Instituto de Zootecnia / Nova Odessa
Laboratório de Elementos Inorgânicos - LEI/LANAGRO/MG
Laboratório Exata
Moinho Primor S/A / Labprimor
Universidade Federal do Ceará
Ribersolo Laboratório de Análises do Solo e Foliar
Universidade Federal do Pará
CENA USP / Piracicaba
Universidade de São Paulo - Campus Ribeirão Preto

Resultados

Valores obtidos do índice z para o ensaio colaborativo



➤ Teste de Grubbs: outliers de cada laboratório;

➤ Teste de Cochran: laboratórios outliers;

➤ Análise de Variância ANOVA

Resultados

Estimativas de todas as incertezas obtidas para cada elemento nas concentrações g kg⁻¹ ou mg kg⁻¹ correspondentes (base seca).

Elementos (unidade)	u_{car}	u_{bb}	u_{ts}	u_{MR}
As (mg kg ⁻¹)	0,026	0,06	0,48	0,97
Cr (mg kg ⁻¹)	0,4	0,11	0,72	1,66
Pb (mg kg ⁻¹)	0,28	0,12	0,83	1,8
Cd (mg kg ⁻¹)	1,26	0,2	2,21	5,1
Ca (g kg ⁻¹)	0,25	0,05	0,14	0,58
Mg (g kg ⁻¹)	0,101	0,015	0,193	0,44
Na (g kg ⁻¹)	0,04	0,006	0,041	0,12
Fe (mg kg ⁻¹)	4,37	1,65	4,45	12,9
Cu (mg kg ⁻¹)	0,256	0,24	0,084	0,72
Zn (mg kg ⁻¹)	0,633	0,006	0,465	1,57
K (g kg ⁻¹)	0,84	0,08	0,84	2,38
Mn (mg kg ⁻¹)	2,15	0,59	8,98	18,52
P (g kg ⁻¹)	0,053	0,01	0,08	0,19

Valores de referência atribuídos aos elementos determinados no MR de forrageira (g kg^{-1} ou mg kg^{-1}) acompanhado da incerteza expandida (U_{MR}) em porcentagem (base seca).

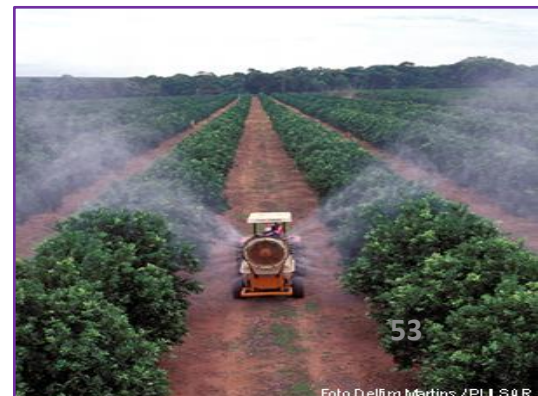
Elementos (unidade)	Concentração	U_{MR} (%)
As (mg kg^{-1})	$1,69 \pm 0,97$	57
Cr (mg kg^{-1})	$3,30 \pm 1,66$	50
Pb (mg kg^{-1})	$4,04 \pm 1,8$	44
Cd (mg kg^{-1})	$19,9 \pm 5,1$	26
Ca (g kg^{-1})	$4,37 \pm 0,58$	13
Mg (g kg^{-1})	$2,95 \pm 0,44$	11
Na (g kg^{-1})	$0,196 \pm 0,12$	59
Fe (mg kg^{-1})	$91 \pm 12,9$	14
Cu (mg kg^{-1})	$4,0 \pm 0,72$	19
Zn (mg kg^{-1})	$9,9 \pm 1,6$	16
K (g kg^{-1})	$12,0 \pm 2,4$	20
Mn (mg kg^{-1})	$76,0 \pm 18,5$	24
P (g kg^{-1})	$0,65 \pm 0,19$	30



PRODUÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA E ORGANIZAÇÃO DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA NUTRIENTES E CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM FOSFATOS DE ROCHA EMPREGADOS NA FABRICAÇÃO DE FERTILIZANTES



Doutoranda: Caroline Santos da Silva
Orientadora: Ana Rita A. Nogueira



N	P	K
---	---	---



Fosfato de Rocha

Um dos três nutrientes primários das plantas

Essencial para a fotossíntese das plantas



O fosfato é extraído de depósitos de rocha sedimentária e tratado quimicamente para aumentar a sua concentração e torná-lo mais solúvel, o que facilita sua absorção pelas plantas.

Principal fonte de fósforo para a fabricação de fertilizantes



CERTIFICADO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA Nº 1917-103

IPT 18B

Concentrado Fosfático (Jacupiranga)

Este material de referência foi certificado por meio do consenso de uma rede de laboratórios especialistas, utilizando diversas metodologias, e pode ser utilizado para calibração, verificação de precisão e exatidão e para demonstração de rastreabilidade de resultados em métodos de análise química por via clássica e instrumental.

Este material é um concentrado fosfático moído, apresentado na forma de pó na fração passante em peneira de abertura 0,075 mm (ABNT 200). Os resultados referem-se ao material seco a 110°C.

- ✓ Material certificado para Ca, P, F, Si, Al, K, Fe, Mg, Sr, Na e Mn
- ✓ Massa mínima de 100 mg
- ✓ Técnicas utilizadas: FAAS, FAES, ICP-OES, Volumetria e Gravimetria

OBJETIVO PRINCIPAL

- *Produção de material candidato a referência nacional em amostra de fosfato de rocha*

Serão avaliados os parâmetros analíticos:

- Preparo do material (moagem, homogeneização, testes de estabilidade e etc.)
- Distribuição, ensaio de proficiência e avaliação dos resultados

OBTENÇÃO E PREPARO DO MATERIAL CANDIDATO

PARTE EXPERIMENTAL

OBTENÇÃO DO MATERIAL CANDIDATO

- ✓ Foram avaliadas 5 amostras de fosfatos de rocha provenientes de diferentes fontes, de acordo com a umidade e a estabilidade;
- ✓ As amostras selecionadas foram preparadas para a determinação de constituintes inorgânicos baseados nos métodos oficiais utilizados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA);
- ✓ De acordo com os valores mais representativos de constituintes inorgânicos, principalmente de contaminantes, o material foi selecionado.

Material selecionado: Fosfato de rocha do Marrocos (apatita)

PARTE EXPERIMENTAL

OBTENÇÃO DO MATERIAL CANDIDATO

Tabela 1. Resultados para P, Ca, Cd, Cr, Pb, Ni e As utilizando os métodos oficiais do MAPA.

Identificação	P ₂ O ₅ total	Ca	Cd	Cr	Pb	Ni	As
	%	%	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
Fosfato de rocha 1	29,1	12,45	27,0	197	<10,0	29,0	5,7
Fosfato de rocha 2	31,1	17,25	18,9	295	<10,0	46,0	15,3

Métodos Oficiais do Ministério da Agricultura , Pecuária e Abastecimento (MAPA):

Determinação de Fósforo – método gravimétrico utilizando quimociac;

Determinação de Cálcio – Espectrometria de Absorção Atômica com chama;

Determinação de Cádmio, Cromo, Chumbo e Níquel - ICP OES;

Determinação de Arsênio – Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos.

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARO DO MATERIAL CANDIDATO

Avaliação da moagem, através de um ensaio de tamanho de partícula

Diminuição do tamanho da partícula e a homogeneidade do material



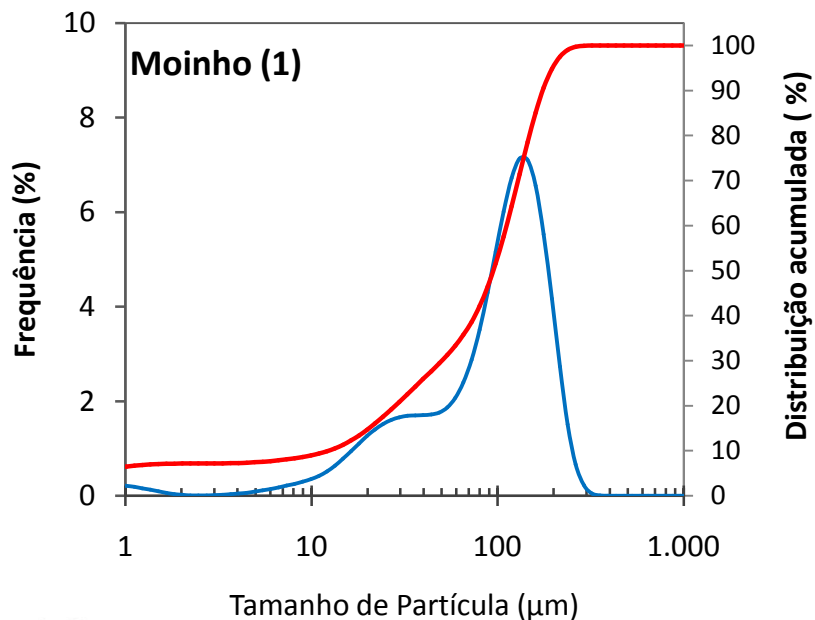
**Moagem com moinho de
almofariz e pistilo**



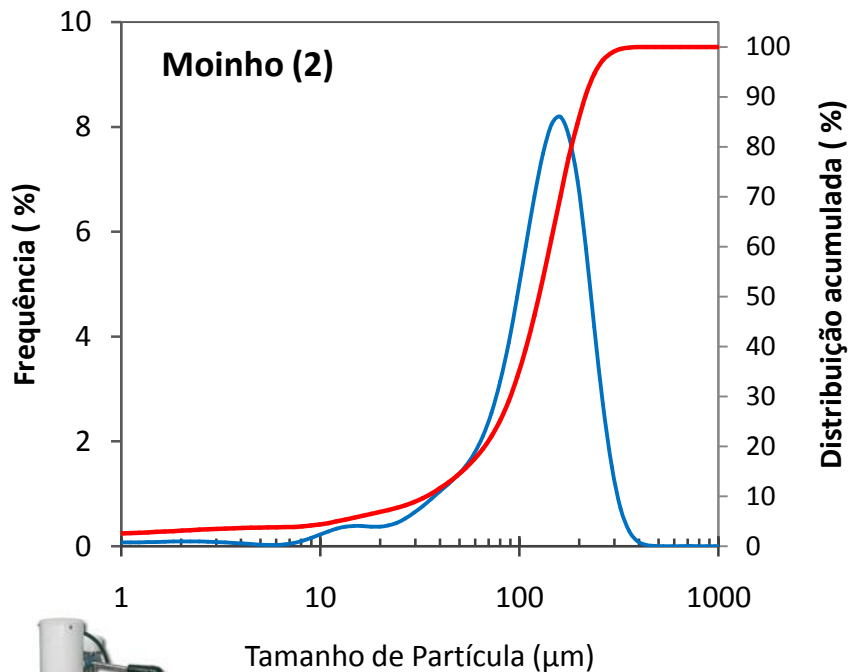
**Moagem com moinho de copos de
alta rotação**

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARO DO MATERIAL CANDIDATO



**Moagem com moinho de
almofariz e pistilo**



**Moagem com moinho de copos de
alta rotação**

Aproximadamente 80% do volume com partículas entre 177 e 216 μm .

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARO DO MATERIAL CANDIDATO



Antes da moagem (peneirado 0,30 mm)



Depois da moagem em Moinho de Copos



10 kg do material foi moído



PARTE EXPERIMENTAL

PREPARO DO MATERIAL CANDIDATO

Peneirado (150 μm)**



Homogeneizado



Envasado*



*100 frascos com 100g cada frasco

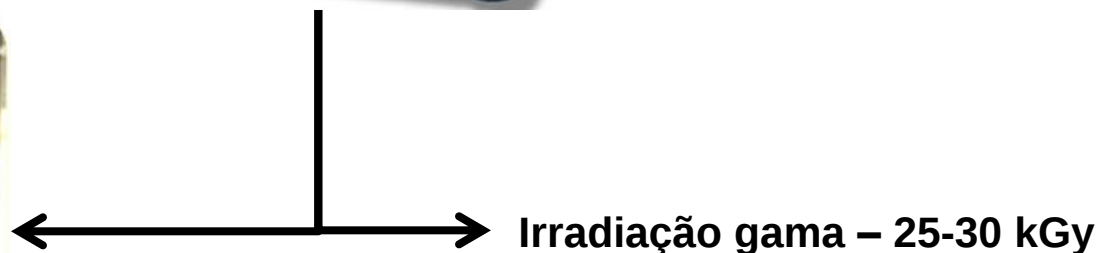
✓ Tamanho de partícula : fator muito importante para a homogeneidade

** Granulometria para fertilizantes fosfatados, segundo a Legislação Brasileira (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento)

Preparo da amostra



360 frascos contendo 50 g



Teste de homogeneidade e estabilidade

Preparo da amostra

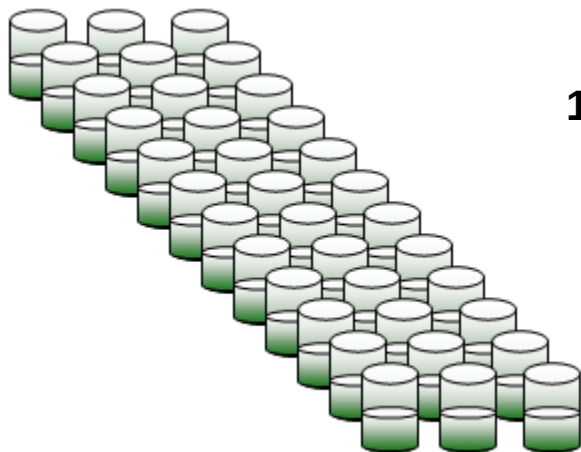
10 frascos: homogeneidade entre-frascos

1 frasco: homogeneidade dentro do frasco

3 frascos: estabilidade a curto período

3 frascos: estabilidade a longo período

3 frascos: matéria seca



Preparo da amostra



- ✓ **umidade relativa: 100%**
- ✓ **Temperatura: 38°C**
- ✓ **Periodo: 30 dias**

AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DO MATERIAL

PARTE EXPERIMENTAL

AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DAS AMOSTRAS

HOMOGENEIDADE - pré-requisito para um material de referência - ISO GUIA 30;



10 frascos de um lote de 100 frascos foram selecionados aleatoriamente para avaliação



Determinação dos analitos de interesse em triplicata

Tratamento dos resultados : Teste F de Fisher (comparação entre as variâncias) = ANOVA

ISO 30 - Termos e definições relacionados com materiais de referência.

PARTE EXPERIMENTAL

DIGESTÃO DA AMOSTRA



10 frascos



200 mg (n=3)



6 mL HNO_3 (7 mol L^{-1}) +
2 mL H_2O_2 (30% m m^{-1})

Micro-ondas com cavidade Ethos 1 (Milestone)

Volume final
de 20 mL



Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
20	1100	200
20	1100	200



Programa de aquecimento proposto por Kane, P.F;
Hall, W.L. ; J. AOAC Int., 89-6, 1447-1466, 2006.

PARTE EXPERIMENTAL

DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS



ICP OES Thermo Scientific.

Parâmetro	Condições operacionais
Potência de rádio-frequência (W)	1150
Fluxo do gás de resfriamento (L min ⁻¹)	12
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,7

✓ Antes da determinação, as amostras foram centrifugadas para separar a massa restante do sobrenadante para que problemas não ocorressem, como o entupimento do nebulizador do sistema de introdução de amostra.

PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais de referência certificado de “*Western Phosphate Rock*” (NIST 694) e “*Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer*”(NIST 695) foram incluídos na determinação analítica para avaliação da exatidão do método.

Analito (λ nm)	Concentração (mg kg^{-1}) $\pm$ S.D.	Recuperação MRC
Al (394,4) **	2.239,23 $\pm$ 21,04	^a 89%; ^b 95%
As (189,0) *	14,87 $\pm$ 0,11	^b 82 %
Ca (422,6) **	38,34 $\pm$ 0,59 (%)	^a 97%; ^b 97%
Cd (228,8) **	18,00 $\pm$ 0,41	^a 96%; ^b 90%
Cr (283,5) **	170,57 $\pm$ 3,58	^a 92%
Cu (224,7) **	27,83 $\pm$ 0,62	^b 92%
Fe (240,4) **	1.290,75 $\pm$ 15,91	^a 86%; ^b 110%
K (769,8) **	744,26 $\pm$ 19,53	^a 89%; ^b 116%
Mg (280,2)**	1.956,71 $\pm$ 37,64	^a 87%; ^b 100%
Mn (257,6) **	9,95 $\pm$ 4,55	^b 100%
Na (589,5) **	4.621,17 $\pm$ 85,94	^a 91%; ^b 110%
Ni (341,4) *	34,49 $\pm$ 0,76	^b 80%
V (292,4) **	159,83 $\pm$ 2,91	^a 83%; ^b 113%
Zn (213,8) **	252,66 $\pm$ 4,55	^a 81%; ^b 93%

*visão axial; ** visão radial; MRC: NIST ^a694 e ^b695

PARTE EXPERIMENTAL

A avaliação estatística dos resultados foi obtida utilizando a análise de variância com fator único (ANOVA) no nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$) considerando-se valor crítico de $F_{9,20}$ ($\alpha = 0,05$) = 2,39 , também foram calculados os valores das incertezas da homogeneidade (u_{bb}) e o valor-p.

Analito (λ nm)	F _{calculado}	u_{bb} (mg kg ⁻¹)	Valor-p
Al (394,4) **	1,11	14,91	0,40
As (189,0) *	1,25	0,11	0,32
Ca (422,6) **	1,10	0,18	0,41
Cd (228,8) **	1,43	0,22	0,24
Cr (283,5) **	1,50	2,07	0,21
Cu (224,7) **	0,80	0,15	0,62
Fe (240,4) **	1,65	13,68	0,17
K (769,8) **	0,33	4,48	0,96
Mg (280,2) **	0,91	9,68	0,54
Mn (257,6) **	1,29	0,33	0,30
Na (589,5) **	0,73	20,99	0,67
Ni (341,4) *	1,12	0,24	0,40
V (292,4) **	0,44	0,79	0,90
Zn (213,8) **	1,88	3,48	0,12

*visão axial; ** visão radial;

TESTE DE ESTABILIDADE



3 frascos (n=3)

CURTA DURAÇÃO

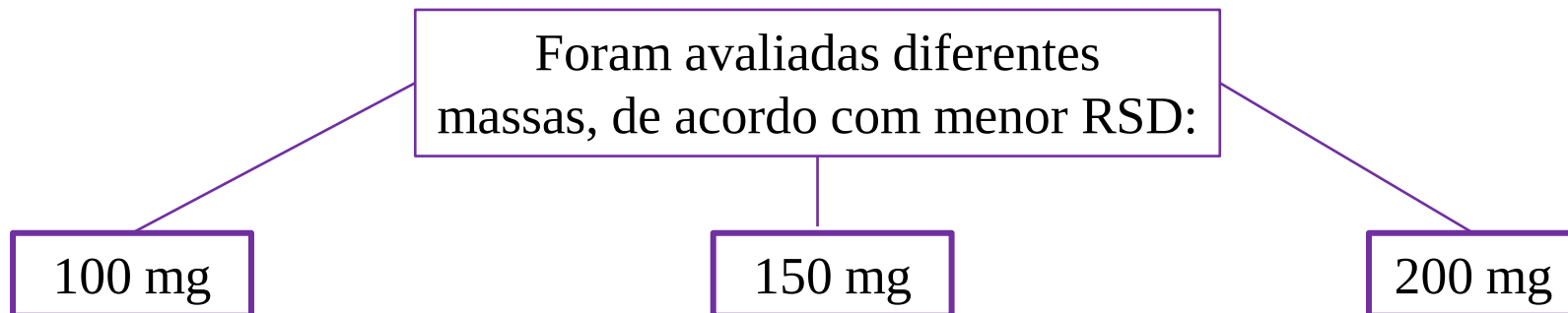
- ✓ Temperatura de 37 °C e umidade relativa próxima a 100% por 4 semanas;

LONGA DURAÇÃO

- ✓ Temperatura ambiente (25°C) – condições adequadas de armazenamento
- ✓ Análise a cada 3 meses após o envasamento até que se complete 1 ano
- ✓ Teste repetido após 6 meses

ESTUDO DA MASSA MÍNIMA

Segundo a ISO 34, é importante que se estabeleça a massa mínima de amostra para a utilização do candidato a material de referência



Elemento	100 mg	150 mg	200 mg
Alumínio	2.513,87 ± 55,65	2.567,98 ± 66,36	2.581,26 ± 48,37
Arsênio	13,07 ± 0,29	13,49 ± 0,27	13,49 ± 0,13
Cálcio	37,76 ± 5,51	36,41 ± 1,10	33,90 ± 2,59
Cádmio	17,33 ± 0,42	17,33 ± 0,34	16,81 ± 0,18
Cromo	176,79 ± 3,78	178,88 ± 4,45	176,56 ± 2,56
Cobre	30,23 ± 0,62	29,72 ± 0,54	29,05 ± 0,33
Ferro	1.365,55 ± 33,86	1.385,56 ± 37,15	1.340,49 ± 19,61
Potássio	937,74 ± 15,44	886,06 ± 15,86	867,10 ± 13,83
Magnésio	2.137,33 ± 48,66	2.095,69 ± 50,83	2.039,52 ± 19,95
Manganês	8,43 ± 0,77	9,03 ± 0,75	9,25 ± 0,90
Sódio	4.586,21 ± 101,28	4.612,54 ± 106,14	4.617,49 ± 73,54
Níquel	32,89 ± 0,76	33,81 ± 0,80	34,14 ± 0,49
Vanádio	163,65 ± 3,29	163,08 ± 3,36	160,40 ± 1,85
Zinco	231,16 ± 4,94	233,95 ± 4,62	230,74 ± 2,51

ENSAIO COLABORATIVO

- O material foi enviado para laboratórios que possuem ensaios certificados segundo a norma ISO/IEC 17025 e/ ou por terem demonstrado desempenho satisfatório em estudos de proficiência

Definição das incertezas relacionadas com cada teste:

$$U_{CRM} = (U^2_{\text{caracterização}} + U^2_{\text{homogeneidade}} + U^2_{\text{estabilidade}})^{1/2}$$

- **Descrição sucinta** - processo de obtenção e preparo do material, recomendações para utilização e armazenamento e instruções para determinação de umidade

CONCLUSÕES PARCIAIS

- O material candidato a material de referência pode ser considerado homogêneo para Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, V e Zn em um nível de significância de 5%.

- Pode-se concluir também, que apesar da digestão da matriz ser considerada incompleta, o procedimento proposto foi adequado e possibilitou a determinação dos analitos com suas respectivas incertezas, utilizando ácidos diluídos no preparo da amostra.

Ensaio colaborativo

Cooperativa de Guaxupé

Instituto Agronômico

IQ – USP

Labfert

Lanagro MG

Lanagro SP

Ribersolo

Tecpar

UNISC

CONNAN

Yara Brasil

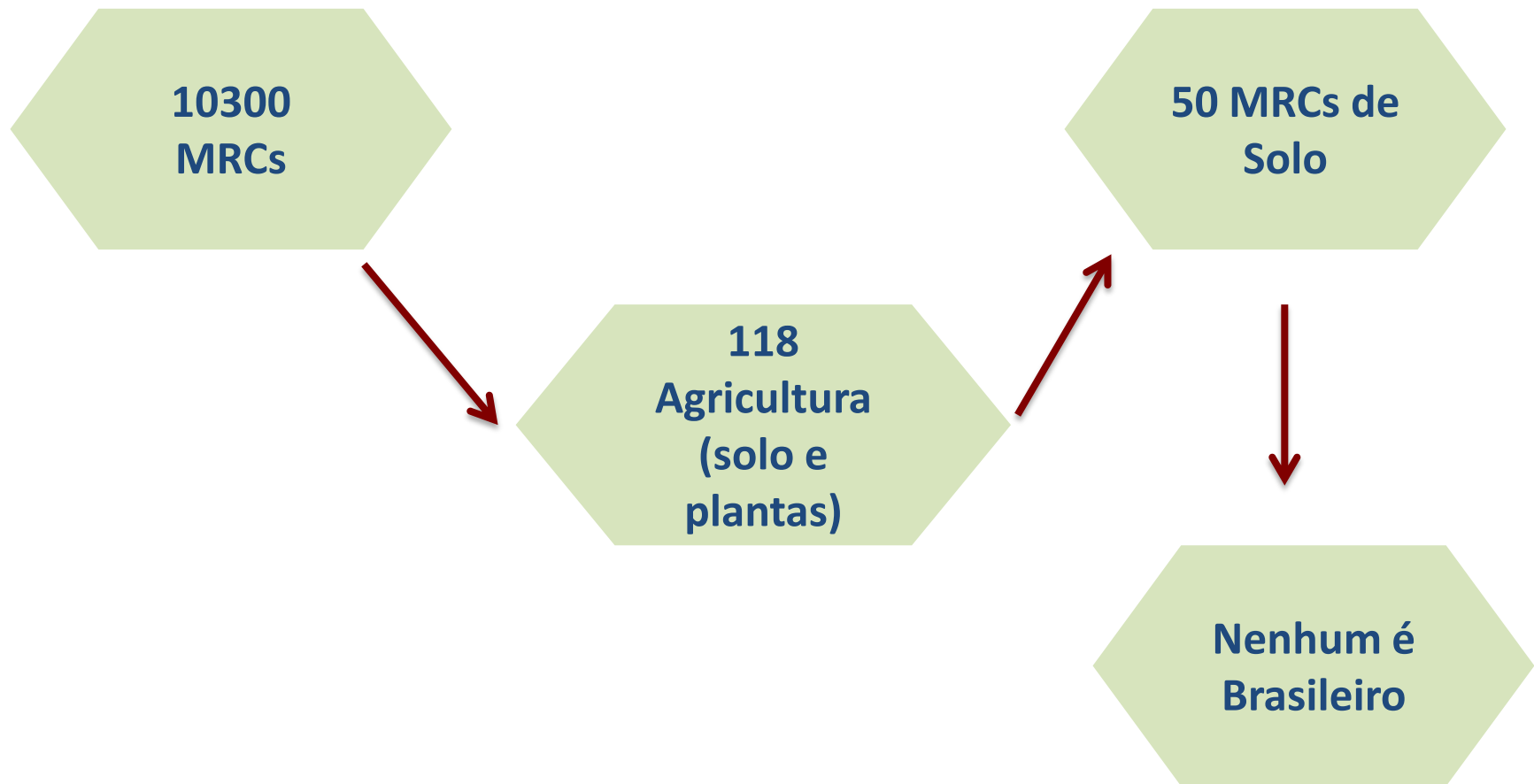


PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA DE SOLO PARA NUTRIENTES E CONTAMINANTES INORGÂNICOS

Mestranda: Tatiane Rosane Verhalen

Orientadora: Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

Material de referência certificado de solo



Obtenção do material candidato

- ✓ Doutora Carla M. Bossu em estudos voltado à produção de material de referência forrageira.



Solo contaminado com As, Cd, Cr e Pb

25 mmol/vaso

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - 5,18 g por vaso

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 2,8 g por vaso

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,87 g por vaso

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - 1,30 g por vaso

Preparo do material candidato a material de referência



65 kg de solo foram secos a temperatura ambiente



Moinho de amofariz e pistilo (Retch)



Peneiradora vibratória (Bertel)
600 μ m



Betoneira própria para solo com resina inerte (Metalpama)



Envase
100g em cada frasco
645 frascos



Lote foi irradiado com raios gama (20 – 25 kGy) – IPEN

- 12 frascos – Teste de Homogeneidade
- 3 frascos para o – Teste de Estabilidade a Curto Prazo
- 3 frascos – Teste de Estabilidade a Longo Prazo
- 50 frascos – Ensaio Colaborativo
- 1 frasco – Distribuição do tamanho de partícula

CENA USP/ Piracicaba

Preparo de Amostra

US EPA

Método 3050

$\text{HNO}_3 + \text{HCL} +$

H_2O_2

- Sistema Aberto
- Perda por volatilização (As, Pb e Cd)
- Tempo longo da digestão

Método 3051

HNO_3

- Sistema Fechado – Microondas
- Baixa probabilidade de perdas ou contaminações
- Controle das condições de reação, melhorando a repetibilidade
- Temperatura mais elevadas que o ponto de ebulição dos reagentes
- Redução do tempo de reação

Método 3052

$\text{HNO}_3 + \text{HF}$

Estimativa da massa mínima



100, 200 e
300 mg
Triplicata



Frasco



10 ml de
 HNO_3
concentrado



Programa de aquecimento



ICP OES

Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
12	1100	120
10	1100	180
15	1100	200

Estudo da Homogeneidade

12 frascos
aleatoriamente



200 mg
Triplicata



10 ml de
 HNO_3
concentrado



Programa de aquecimento

Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
-------------	--------------	------------------

12	1100	120
----	------	-----

10	1100	180
----	------	-----

15	1100	200
----	------	-----



ICP OES

Estudo da estabilidade a curto prazo

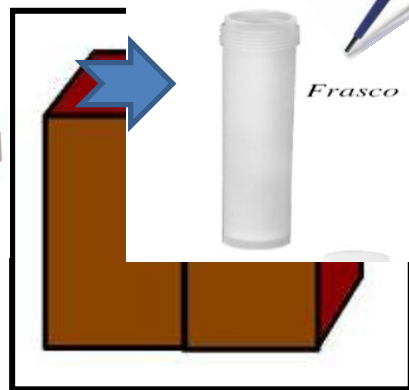


Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
12	1100	120
10	1100	180
15	1100	200

Estudo da estabilidade a longo prazo



200 mg
Triplicata



10 ml de
 HNO_3
concentrado

A cada 3 meses
foi feita uma
quantificação dos
analitos



Programa de aquecimento



ICP OES

Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
12	1100	120
10	1100	180
15	1100	200

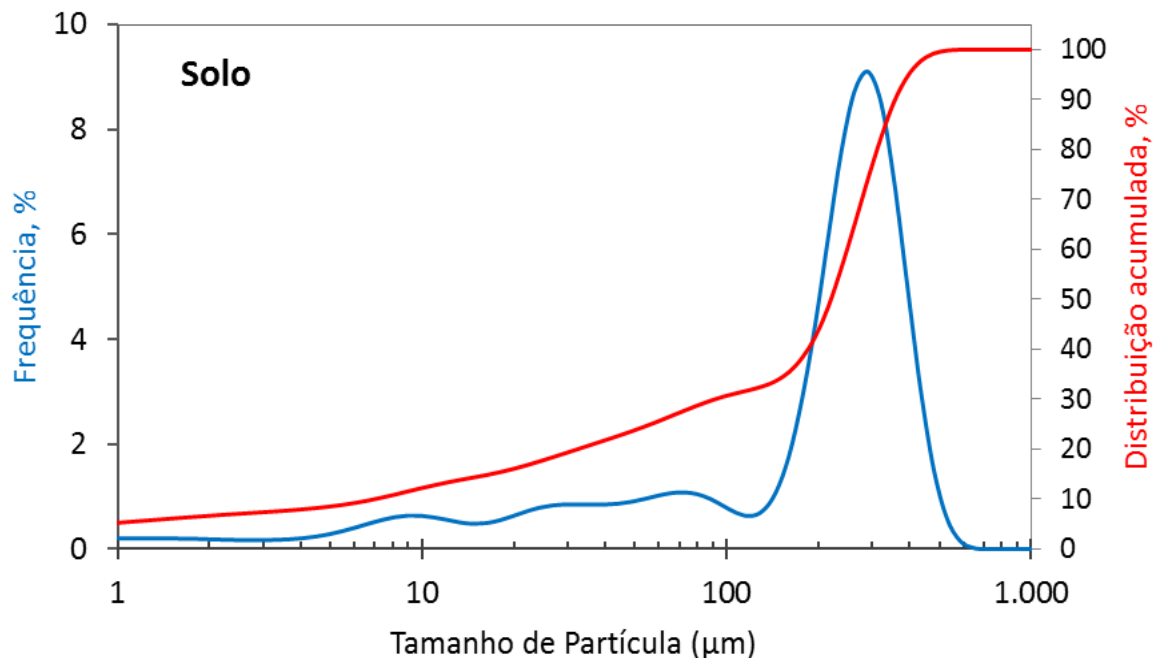
Ensaio Colaborativo



Tabela 6 : Participantes do ensaio colaborativo

Laboratório Exata
CBO Análises Laboratoriais
CENA – USP / Piracicaba – SP
Embrapa Solos
Embrapa Milho e Sorgo
Embrapa Pecuária Sudeste
IPEN – CNEN/SP
Universidade Federal de São Carlos- Campus Araras

Distribuição do tamanho de partícula



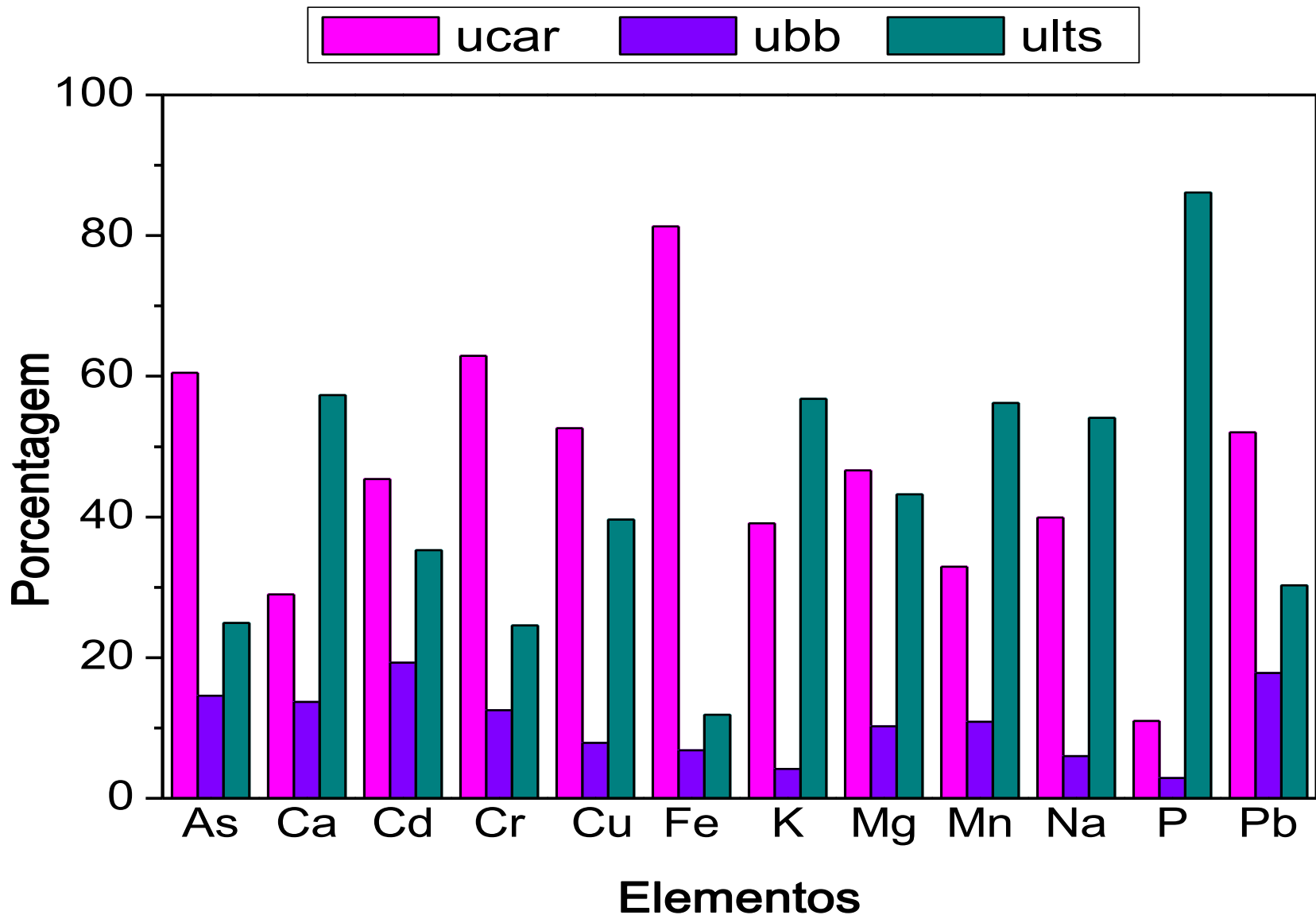
Curva de Distribuição Granulométrica



Aspecto do material antes da moagem (A) e depois da moagem (B).

$< 390 \mu\text{m}$

Representação de cada incerteza na incerteza final do Material



**Valores extraíveis de referência atribuídos aos elementos determinados no
MR de solo (g kg⁻¹ ou mg kg⁻¹)**

Elementos (Unidade)	Valor determinado	U_{MR} (%)
As (mg kg⁻¹)	59,3±7,2	12
Ca (g kg⁻¹)	0,25±0,07	28
Cd (mg kg⁻¹)	92,0±11,4	12
Cr (g kg⁻¹)	0,12±0,03	22
Cu (mg kg⁻¹)	8,8±4,0	46
Fe (g kg⁻¹)	32,9±12,7	39
K (g kg⁻¹)	0,24±0,07	30
Mg (g kg⁻¹)	0,33±0,06	18
Mn (g kg⁻¹)	0,13±0,02	15
Na (g kg⁻¹)	0,08±0,02	30
P (g kg⁻¹)	0,21±0,04	21
Pb (mg kg⁻¹)	173,8±18,8	11

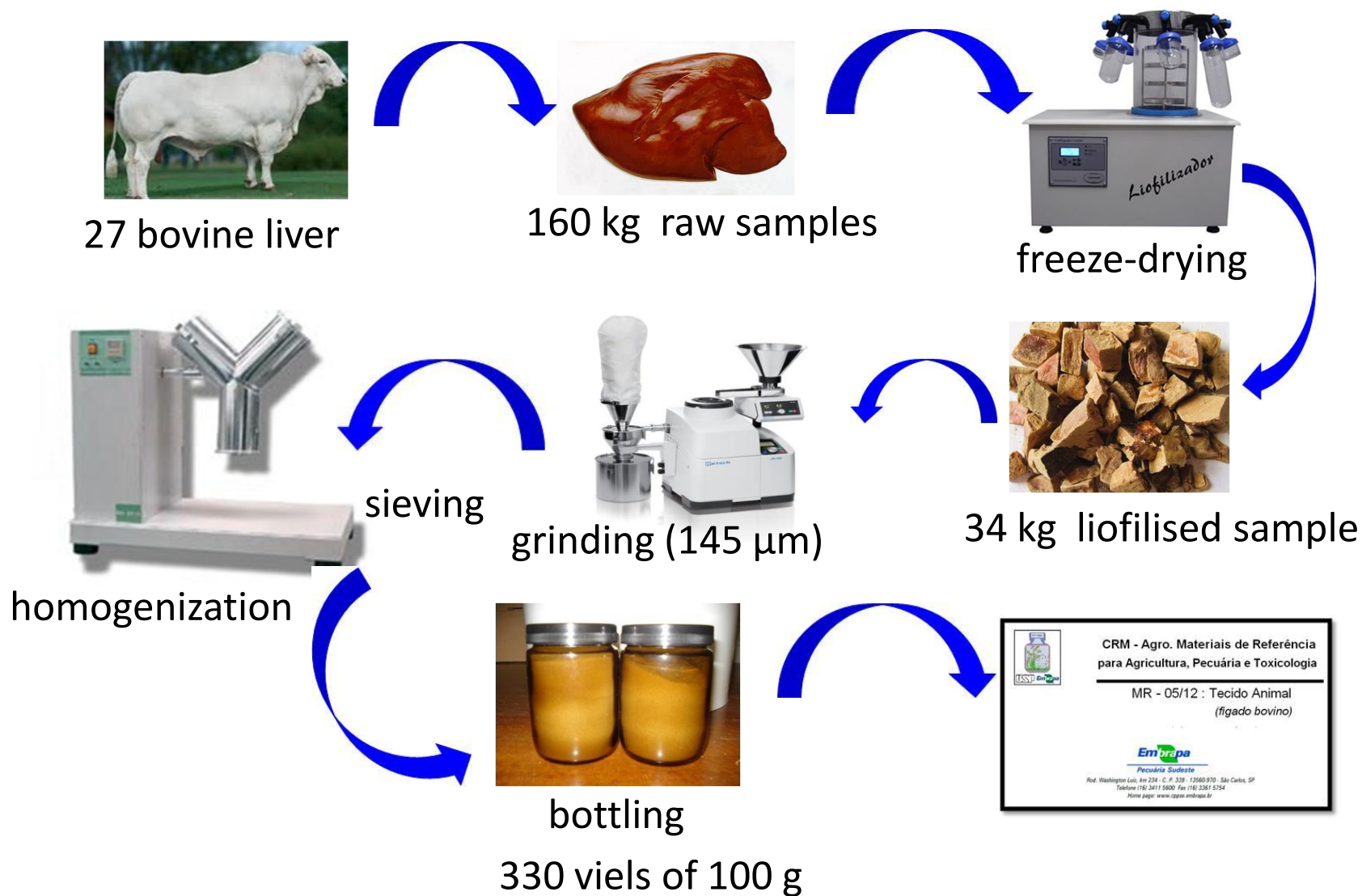
**Valores totais informativos atribuídos aos elementos determinados no
MR de solo (g kg⁻¹ ou mg kg⁻¹) por INAA**

Elementos (Unidade)	Intervalo Informativo	Média	Número de Laboratório
As (mg kg ⁻¹)	71- 85	79	2
Ca (g kg ⁻¹)	32 - 42	36	1
Cd (mg kg ⁻¹)	69 - 122	106	2
Cr (mg kg ⁻¹)	133 – 187	167	2
Fe (g kg ⁻¹)	49 - 63	53	2
K (mg kg ⁻¹)	231 - 397	333	1
Mn (mg kg ⁻¹)	190 - 249	218	1
Na (mg kg ⁻¹)	102 – 123	111	1

Preparo e caracterização de material de referencia

FIGADO BOVINO

Bovine Liver



CONTINUIDADE?

Preparo e caracterização de material de referencia

**RAÇÃO PARA PEIXES
TECIDO DE PEIXES
FERTILIZANTE**

Materiais de referência

- A produção de materiais de referência não é uma atividade simples
- Os laboratórios responsáveis por seu preparo devem apresentar competência na medida das propriedades que serão determinadas
- Seria a acreditação na ISO 17025 suficiente para a produção de materiais de referência?

Maria Belli - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Eurachem 2008, Roma

AGRADECIMENTOS

-Todos os participantes dos ensaios colaborativos

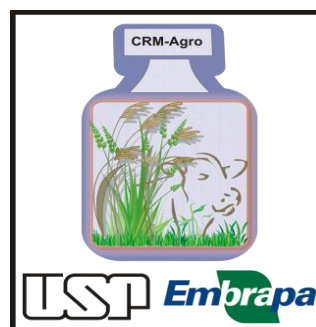


*Grupo de Análise
Instrumental Aplicada*

Universidade Federal de São Carlos



Pós-Graduação em Química



Centro de Energia Nuclear na Agricultura
Campus "Luiz de Queiroz"





Silmara R. Bianchi
Embrapa Solos



Patricia H. Toniolo Silva
TASCA



Carla M. Bossu
IPT/USP



Tatiane R. Verhalen
Embrapa



Mayumi Kawamoto
IQSC/Embrapa



Amanda Peixoto
Embrapa



Doutoranda
Caroline S. Silva
NRC-Canadá



Poliana M. Santos
UFPr

Agradecimento Especial !

Implementação da Rede de Metrologia Química do Inmetro (Remeq-I)

Portal da Remeq-I (www2.inmetro.gov.br/remeq-i)

 www2.inmetro.gov.br/remeq-i/   Google 

 **Remeq-I**
Rede de Metrologia Química do Inmetro

[Apresentação](#) [Remeq-I](#) [Ações](#) [Eventos](#) [Metrologia Química](#) [Contato](#) 

Formulário de Proposta de Adesão disponível [Faça parte da rede](#)

Apresentação

Desde os anos 90, os **Institutos Nacionais de Metrologia** têm mostrado preocupação com a confiabilidade e comparabilidade dos resultados das medições químicas. Por isso, em 1993, foi criado no âmbito do Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), o **Comitê Consultivo para Quantidade de Matéria (CCQM)**, que é o fórum de referência nas discussões que envolvem a metrologia química no mundo.

Considerando a necessidade de apoiar as empresas brasileiras para responder aos desafios de qualidade, competitividade e inovação do setor industrial e do comércio exterior, bem como de aumentar a confiabilidade dos resultados das medições, considera-se necessário estabelecer sistemas de coordenação e cooperação em metrologia química que visem à integração das competências dos diversos atores e a melhor utilização dos recursos e infraestrutura disponíveis no país.

Por esse motivo, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Inmetro, decidiu criar a **Rede de Metrologia Química do Inmetro (Remeq-I)**, publicada no DOU e no Boletim de Serviço como Portaria nº 664 de 17 de dezembro de 2012.

Ações

[Faça parte da rede](#)
Até o momento 37 laboratórios mostraram interesse em fazer parte da rede. E seu Laboratório não...

[Formulário de Proposta de Adesão](#)
Está disponível no "Faça parte da rede" o Formulário de Proposta de Adesão à Remeq...

[Publicada a Portaria que institui o Comitê Executivo da Remeq-I](#)
Foi publicada no dia 06 de dezembro de 2013 a portaria 598 que institui o Comitê Executivo da R...

Eventos



[Workshop de Estruturação da Remeq-I](#)
O Workshop de Estruturação da Rede de Metrologia Química do Inmetro (Remeq-I) fez parte do 7º C...

Finalidade

A Remeq-I visa reunir os diversos atores da metrologia química no Brasil com o objetivo de promover a integração de interesses, a melhor utilização dos recursos e da infraestrutura disponíveis no País, a troca de experiências, a colaboração técnica, a capacitação metrológica e a disseminação da metrologia e das unidades de medidas.

Utilizar o site da Remeq-I como um repositório de informações para: MR/MRC e EP em desenvolvimento, regulamentos e novas demandas.

Objetivos(cont.)

d) O estímulo ao desenvolvimento e a produção de materiais de referência pelos participantes da Rede;

O fomento à acreditação de produtores de materiais de referência pelos participantes da Rede;

f) O estímulo à organização de programas de ensaios de proficiência pelos participantes da Rede;

Objetivos(cont.)

- g) O fomento à acreditação de provedores de ensaios de proficiência pelos participantes da Rede;
- h) A elaboração de documentos orientativos e normativos necessários às atividades da Rede;
- i) O mapeamento de demandas por atividades de pesquisa, desenvolvimento tecnológico, serviços tecnológicos e tendências internacionais;

Apoio do Comitê Consultivo no mapeamento de demandas e orientação para utilização de MR/MRC e participação em EP exigidas em regulamentos/Portarias.

Etapas de Criação da Remeq-I

1ª ETAPA
2011

- 1º Estudo de Demandas

2ª ETAPA
2012

- 2º Estudo de Demandas

3ª ETAPA
2013

- Criação da Remeq-I e do GCT

4ª ETAPA
2013

- Modelo de Funcionamento - RI

5ª ETAPA
2014

- Comitê Executivo

6ª ETAPA
2014

- Comitê Consultivo

⇒ material suficientemente *homogêneo* e *estável* com respeito a uma ou mais propriedades especificadas, que foi estabelecido como sendo adequado para o seu uso pretendido em um processo de medição  “Nome da família”

▪ *ABNT ISO GUIA 30 –Segunda edição, 05.07.2011 - Emons, H., Fajgelj, A., Van der Veen, A.M.H. and Watters, R. New definitions on reference materials. Accreditation and Quality Assurance, 10, p. 576-578, 2006.*

MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

⇒ *Material de referência, caracterizado por um **procedimento metrologicamente válido** para uma ou mais **propriedades especificadas**, acompanhado de um **certificado** que fornece o valor de propriedade especificada, sua **incerteza** associada e uma declaração de **rastreabilidade** metrológica.*

▪ *ABNT ISO GUIA 30 –Segunda edição, 05.07.2011 -Emons, H., Fajgelj, A., Van der Veen, A.M.H. and Watters, R. New definitions on reference materials. Accreditation and Quality Assurance, 10, p. 576-578, 2006.*