

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 1 / 24

Programa de Ensaio de Proficiência

RMMG

Granulometria

Difração a Laser

GR.02-2021

Relatório Final– Rev.01

2ª Rodada

219/2022 – 12/04/2022



	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 2 / 24

Sumário

1	OBJETIVO	4
2	DEFINIÇÕES	4
3	COORDENAÇÃO	4
4	CONTATOS RMMG	5
5	ATIVIDADE SUBCONTRATADA	5
6	ITENS DE ENSAIO	5
7	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	6
8	MÉTODO DE ENSAIO	6
9	ENVIO DOS RESULTADOS	6
10	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	7
10.1	Valor designado	7
10.2	Tratamento dos dados discrepantes	7
10.3	Desvio Padrão	7
10.4	Estatística de Desempenho	7
10.5	Critérios para avaliação de desempenho	8
10.6	Algarismos significativos	8
11	CONFIDENCIALIDADE	8
12	CONLUIO E FALSIFICAÇÃO	8
13	RECLAMAÇÕES E APELAÇÕES	9
14	RESULTADOS E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO	10
14.1	Resultados e avaliação de desempenho dos participantes para d_{10}	10
14.2	Resultados e avaliação de desempenho dos participantes para d_{50}	13
14.3	Resultados e avaliação de desempenho dos participantes para d_{90}	16
15	HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE	19
15.1	Homogeneidade	19
15.2	Estabilidade	19

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 3 / 24

16	RESULTADOS DA HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE.....	20
16.1	Homogeneidade	20
16.2	Estabilidade	21
17	CONCLUSÕES.....	21
18	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
19	HISTÓRICO DE REVISÃO.....	23
	ANEXO 1 –Dados do equipamento e observações/comentários apresentados pelos participantes	24

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 4 / 24

1 OBJETIVO

Este Relatório apresenta a versão **FINAL rev. 01** dos dados brutos e tratados da **2ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência em Granulometria - Difração a Laser – GR.02-2021**, substituindo ao Relatório Preliminar rev.00, Nº 194/2022 de 01/04/2022.

O Programa foi realizado de acordo com as normas da ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011 e ISO 13528:2015 em atendimento a uma demanda da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM.

Os participantes foram convidados a participar GRATUITAMENTE do Programa de Ensaio de Proficiência que teve como o propósito:

- Avaliar o desempenho individual de laboratórios para os ensaios propostos.
- Identificar diferenças interlaboratoriais e propiciar ações corretivas.
- Prover confiança adicional aos clientes do laboratório.
- Fornecer dados para subsidiar o controle da qualidade dos resultados do laboratório requerido no item 7.7.2 da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017.

Para esta versão, foram necessárias alterações que são descritas no item 19 HISTÓRICO DE REVISÃO.

2 DEFINIÇÕES

Os termos utilizados neste documento estão definidos na ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011.

3 COORDENAÇÃO

A RMMG é a responsável pela coordenação geral desse Ensaio de Proficiência e contou com o apoio de um grupo consultivo técnico (GCT) durante sua execução.

Coordenação geral: Renata Vilela Cecílio Dias, Gerente de Comparações Interlaboratoriais da RMMG (PEP-RMMG).

GCT para o Programa de Ensaio de Proficiência em Granulometria por Difração a Laser

Nome	Organização	Função no Programa
Renata Vilela Cecílio Dias	RMMG	Coordenação do GCT e Coordenadora do programa
Magda Cristina Ferreira Pinto	CPRM	Especialista técnica

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 5 / 24

4 CONTATOS RMMG

Nome	Função	Contato
Kleber Albuquerque de Vasconcelos	Diretor Executivo RMMG	kleberav@rmmg.org.br
Renata Vilela Cecílio Dias	Gerente de Comparações Interlaboratoriais e membro do Comitê da Qualidade da RMMG	pep@rmmg.org.br

5 ATIVIDADE SUBCONTRATADA

A preparação dos itens de ensaio foi realizada em parceria com o laboratório abaixo indicado:

Nome do Laboratório: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM

Laboratório de Análises Minerais – LAMIN-Caeté

Endereço: Av. João Pinheiro, 140 – Bairro Centro – Caeté, MG

NOTA: A RMMG tem total responsabilidade pelas atividades do laboratório subcontratado.

6 ITENS DE ENSAIO

O Programa de Ensaio de Proficiência em Granulometria por Difração a Laser foi realizado para amostras e parâmetros indicados a seguir.

Diâmetro Efetivo	Tipo de material	Quantidade de itens / participante
d ₁₀	Sedimento fluvial de fundo de bacias hidrográficas brasileiras	1
d ₅₀		
d ₉₀		

d_x: diâmetro da partícula correspondente ao Xº percentil da distribuição cumulativa de tamanho inferior (µm)

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 6 / 24

7 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a preparação do material a CPRM realizou a coleta de amostras de sedimento fluvial de fundo em diferentes bacias hidrográficas brasileiras, com características granulométricas variadas, para obtenção de frações granulométricas com partículas de diâmetro menores que 0,062 mm. As amostras de sedimento foram secas e submetidas ao processo de peneiramento utilizando-se peneira calibrada com abertura de 0,062 mm.

A fração granulométrica obtida foi caracterizada por análise de difração de raios X, sendo obtido a seguinte composição: 89,2% quartzo, 7,6% Microclina e 3,1% Albita.

A CPRM disponibilizou a estrutura laboratorial para a preparação dos itens de ensaio, que foi realizada somente pela equipe da RMMG.

A fração granulométrica foi homogeneizada e os itens de ensaio foram preparados pesando uma quantidade aproximada de 20g da amostra numa balança semi analítica.

Os itens de ensaio foram devidamente identificados com um rótulo contendo as seguintes informações: Nome do Programa, Identificação unívoca da amostra, ano da rodada e a faixa granulométrica.

8 MÉTODO DE ENSAIO

No PROTOCOLO do programa foi estabelecido que os laboratórios participantes utilizassem seus procedimentos de rotina para a análise das amostras, podendo utilizar os métodos analíticos previamente sugeridos para o programa.

Método/Técnica sugerido	Normas aplicáveis
Difração a laser	ISO 13320:2020 Particle size analysis –Laser diffraction methods

Os participantes que não utilizaram o método sugerido no Protocolo tiveram seu desempenho avaliado, porém, seu resultado não foi incluído no cálculo do valor designado.

9 ENVIO DOS RESULTADOS

Os resultados foram registrados pelos participantes em **FICHA DE ANÁLISE** enviada na confirmação da inscrição.

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 7 / 24

10 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

10.1 Valor designado

Devido ao pequeno número de participantes o valor designado não foi calculado pelo consenso de resultados dos participantes utilizando o algoritmo A (algoritmo robusto) da ISO 13528:2015(E). Após a retirada dos valores dispersos (*outlier*), o valor designado foi estimado pela média dos valores válidos.

Os participantes só tiveram seus resultados incluídos no cálculo do valor designado se os métodos de análise utilizados estavam entre os sugeridos, equivalentes entre si.

10.2 Tratamento dos dados discrepantes

Foram aplicados teste de valores dispersos (testes de Grubbs e Hampel) e caso detectados valores dispersos os mesmos foram excluídos da análise estatística para definição do valor designado, mas ainda tiveram mantida a avaliação do desempenho.

10.3 Desvio Padrão

O desvio padrão foi calculado considerando os valores válidos após a retirada dos valores dispersos.

10.4 Estatística de Desempenho

Para avaliação da exatidão, a estatística de desempenho foi calculada pelo z-score ou z'-score, cuja fórmulas são descritas a seguir:

$$z = \frac{x - X_D}{\hat{\sigma}} \qquad z' = \frac{x - X_D}{\sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_{VD}^2}}$$

Onde

x = resultado do participante

X_D = valor designado obtido pelo consenso entre participantes

$\hat{\sigma}$ = desvio padrão do ensaio de proficiência

u_{VD} = incerteza padrão do valor designado

NOTA: Será utilizada a estatística de desempenho z'-score caso a incerteza padrão não atenda ao critério $u_{VD} < 0,3\hat{\sigma}$.

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 8 / 24

10.5 Critérios para avaliação de desempenho

Os critérios para avaliação de desempenho são aqueles recomendados no item B.4.1.1, do ANEXO B, da norma ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011.

$ z \leq 2,0$	Desempenho Satisfatório
$2,0 < Z < 3,0$	Desempenho Questionável
$ Z \geq 3,0$	Desempenho Insatisfatório

10.6 Algarismos significativos

Os algarismos significativos são importantes no momento de expressar o valor de uma dada grandeza medida experimentalmente. No caso deste ensaio de proficiência, recomendamos que os participantes reportem seus resultados, com o número máximo de 2 casas decimais.

11 CONFIDENCIALIDADE

É política da RMMG assegurar a confidencialidade dos dados dos participantes.

Para isso, todos os dados foram tratados com confidencialidade, e cuidados especiais foram tomados para manter o sigilo da correspondência entre dados e participantes.

Caso se faça necessário, os resultados dos laboratórios poderão ser divulgados para uma autoridade reguladora ou uma parte interessada e os participantes ficarão cientes de tal prática com antecedência. Os resultados do programa poderão, também, ser utilizados para compor dados para publicação de artigos científicos.

12 CONLUIO E FALSIFICAÇÃO

A ocorrência de fraudes pode ser resultante da não apresentação de dados verdadeiramente independentes.

Coube principalmente a cada participante a análise crítica de seus resultados, verificando as informações nas instruções do programa (Protocolo), para envio de resultados.

A RMMG recomendou que os participantes relatassem seus dados com independência e exatidão, responsabilizando-os em caso de fraudes.

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 9 / 24

A RMMG opta por não divulgar a lista de laboratórios participantes no Relatório do programa, a fim de evitar que os laboratórios desconheçam a participação uns dos outros e que, dessa forma, possam trocar informações.

Até a emissão desse relatório não foram evidenciados indícios de comprometimento da confidencialidade nem da imparcialidade.

13 RECLAMAÇÕES E APELAÇÕES

Os laboratórios têm o direito de reclamar e apelar à RMMG quando não concordarem com quaisquer aspectos do Programa de Ensaio de Proficiência.

É política da RMMG investigar e solucionar todas as reclamações e apelações recebidas por escrito.

As reclamações e apelações deverão ser identificadas e encaminhadas à Renata Vilela para o e-mail pep@rmmg.org.br, contendo a identificação do remetente, no prazo máximo de 10 dias a partir da data de envio do Relatório Preliminar.

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 10 / 24

14 RESULTADOS E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

14.1 Resultados e avaliação de desempenho dos participantes para d_{10}

Tabela 1

Resultados e avaliação de desempenho para d_{10}

Participantes	Resultado d_{10} (μm)	Método	Z' score	Desempenho
GR02N9X	38,46	Granulometria por difração a laser	-9,64	INSATISFATÓRIO
GR02JBN	122,25	U.S. Pharmacopeia – USP 44 NF 39 – <429> Light diffraction measurement of particle size, 2021.	-1,48	SATISFATÓRIO
GR02Q2N	131,76	Granulometria a laser	-0,56	SATISFATÓRIO
GR02EVR	132,125	Espalhamento a Laser	-0,52	SATISFATÓRIO
GR026S2	132,38	Granulometria por Difração a Laser	-0,49	SATISFATÓRIO
GR02S9F	134,57	Difração a laser	-0,28	SATISFATÓRIO
GR021JQ	134,6	Dispersão de Laser via úmida	-0,28	SATISFATÓRIO
GR024LN	134,65	ISO 13320:2020	-0,27	SATISFATÓRIO
GR02LTI	136,87	Manual de Procedimentos Analíticos LabSed	-0,06	SATISFATÓRIO
GR02K9R	146,72	Análise por difração a laser	0,90	SATISFATÓRIO
GR0299C	148,062	Granulometria Difração a Laser - Via úmida	1,03	SATISFATÓRIO
GR023AL	158,1	Fraunhofer	2,01	QUESTIONÁVEL
GR02AC3	178,64	Difratometria a laser	4,01	INSATISFATÓRIO
GR02MYJ	203,75	Difração a Laser	6,46	INSATISFATÓRIO
GR02PAL	261,4	Difração a laser	12,07	INSATISFATÓRIO

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 11 / 24

Tabela 2

Parâmetros estatísticos obtidos para d_{10}

Parâmetro Estatístico	Valor Obtido	Unidade de medida
Valor Designado	X_D 137,46	μm
Desvio Padrão	$\hat{\sigma}$ 9,83	μm
Incerteza Padrão	u_{XD} 2,96	μm
Incerteza Expandida	$U_{95\%,k=2}$ 6,0	μm
Coeficiente de Variação	CV 7,2	%

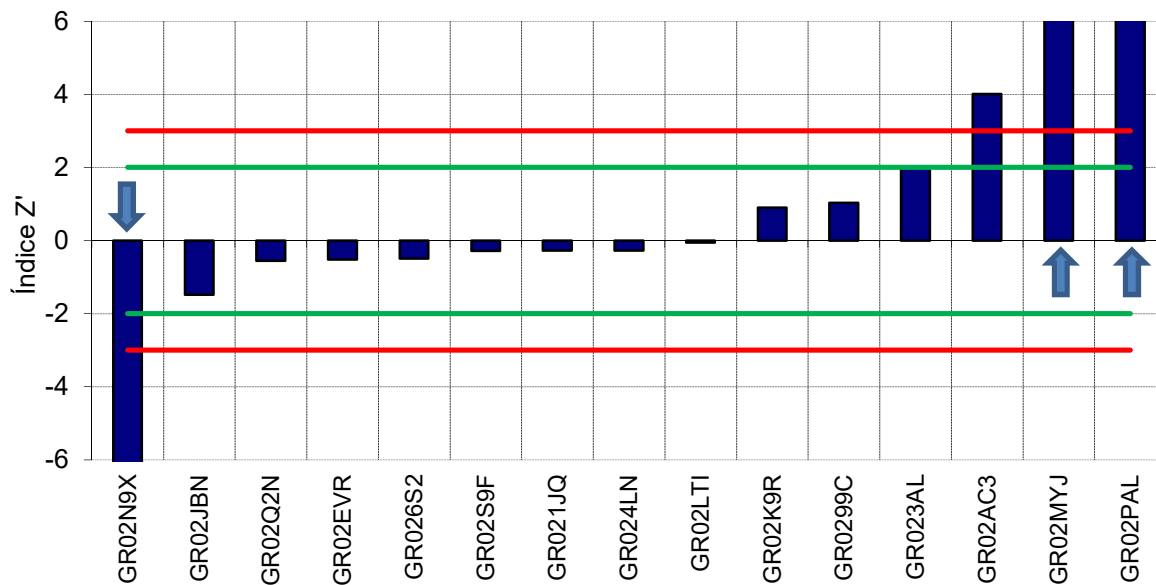
$u_{VD} > 0,3s$ - Desempenho pelo Z' score

COMENTÁRIOS ADICIONAIS:

- I. Os resultados dos laboratórios GR02N9X, GR02AC3, GR02MYJ e GR02PAL foram identificados como *outliers*, após aplicação dos testes de valores dispersos e, portanto, não foram incluídos no cálculo do valor designado por consenso, mas tiveram seu desempenho avaliado.
- II. Para os laboratórios identificados pelos códigos: GR02N9X, GR02AC3, GR02MYJ e GR02PAL, que obtiveram resultados insatisfatórios, a RMMG recomenda que sejam verificados seus processos, adotando ações corretivas de forma a rastrear as possíveis causas, corrigir o erro e aprimorar o processo de medição.
- III. É possível notar que alguns dos participantes apresentaram valores consideravelmente distintos dos demais, sendo claramente um *outlier*. Estes valores estão fora da escala do gráfico, sendo representado por setas.

Gráfico 1

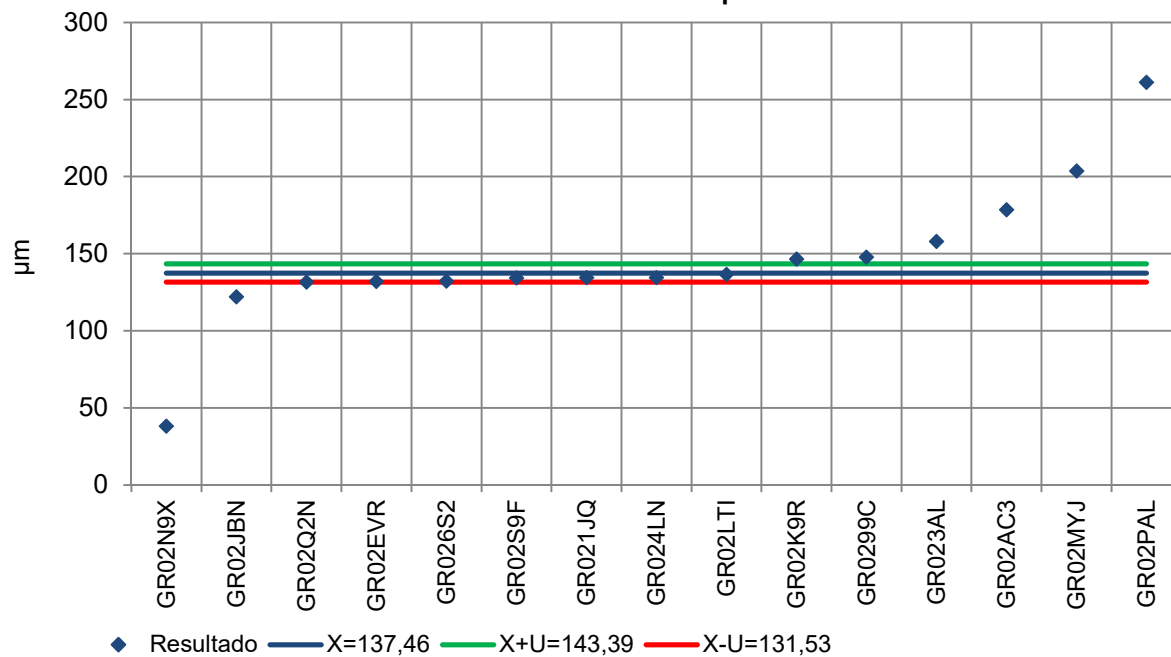
Avaliação de desempenho para d10



Participantes

Gráfico 2

Resultados dos laboratórios para d10



◆ Resultado — X=137,46 — X+U=143,39 — X-U=131,53

Participantes

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 13 / 24

14.2 Resultados e avaliação de desempenho dos participantes para d_{50}

Tabela 3

Resultados e avaliação de desempenho para d_{50}

Participantes	Resultado d_{50} (μm)	Método	Z' score	Desempenho
GR02N9X	68,06	Granulometria por difração a laser	-9,04	INSATISFATÓRIO
GR02K9R	198,05	Análise por difração a laser	-2,68	QUESTIONÁVEL
GR02EVR	243,412	Espalhamento a Laser	-0,46	SATISFATÓRIO
GR02S9F	246,46	Difração a laser	-0,31	SATISFATÓRIO
GR02Q2N	246,69	Granulometria a laser	-0,30	SATISFATÓRIO
GR026S2	246,72	Granulometria por Difração a Laser	-0,30	SATISFATÓRIO
GR024LN	248,04	O ensaio foi realizado de acordo com a ISO 13320:2020 Particle size analysis –Laser diffraction methods	-0,24	SATISFATÓRIO
GR02LTI	248,36	Manual de Procedimentos Analíticos LabSed	-0,22	SATISFATÓRIO
GR023AL	261,03	Fraunhofer	0,40	SATISFATÓRIO
GR02JBN	263,74	U.S. Pharmacopeia – USP 44 NF 39 – <429> Light diffraction measurement of particle size, 2021.	0,53	SATISFATÓRIO
GR021JQ	264,4	Dispersão de Laser via úmida	0,56	SATISFATÓRIO
GR02AC3	264,85	Difratometria a laser	0,59	SATISFATÓRIO
GR02MYJ	272,97	Difração a Laser	0,98	SATISFATÓRIO
GR0299C	282,781	Granulometria Difração a Laser - Via úmida	1,46	SATISFATÓRIO
GR02PAL	343,5	Difração a laser	4,43	INSATISFATÓRIO

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 14 / 24

Tabela 4

Parâmetros estatísticos obtidos para d_{50}

Parâmetro Estatístico		Valor Obtido	Unidade de medida
Valor Designado	X_D	252,88	μm
Desvio Padrão	$\hat{\sigma}$	20,44	μm
Incerteza Padrão	u_{XD}	5,67	μm
Incerteza Expandida	$U_{95\%,k=2}$	12	μm
Coefficiente de Variação	CV	8,1	%

$u_{VD} > 0,3s$ - Desempenho pelo Z' score

COMENTÁRIOS ADICIONAIS:

- I. Os resultados dos laboratórios GR02N9X e GR02PAL foram identificados como *outliers*, após aplicação dos testes de valores dispersos e, portanto, não foram incluídos no cálculo do valor designado por consenso, mas tiveram seu desempenho avaliado.
- II. Para os laboratórios identificados pelos códigos: GR02N9X e GR02PAL, que obtiveram resultados insatisfatórios, a RMMG recomenda que sejam verificados seus processos, adotando ações corretivas de forma a rastrear as possíveis causas, corrigir o erro e aprimorar o processo de medição.
- III. É possível notar que alguns dos participantes apresentaram valores consideravelmente distintos dos demais, sendo claramente um *outlier*. Estes valores estão fora da escala do gráfico, sendo representado por setas.

Gráfico 3

Avaliação de desempenho para d50

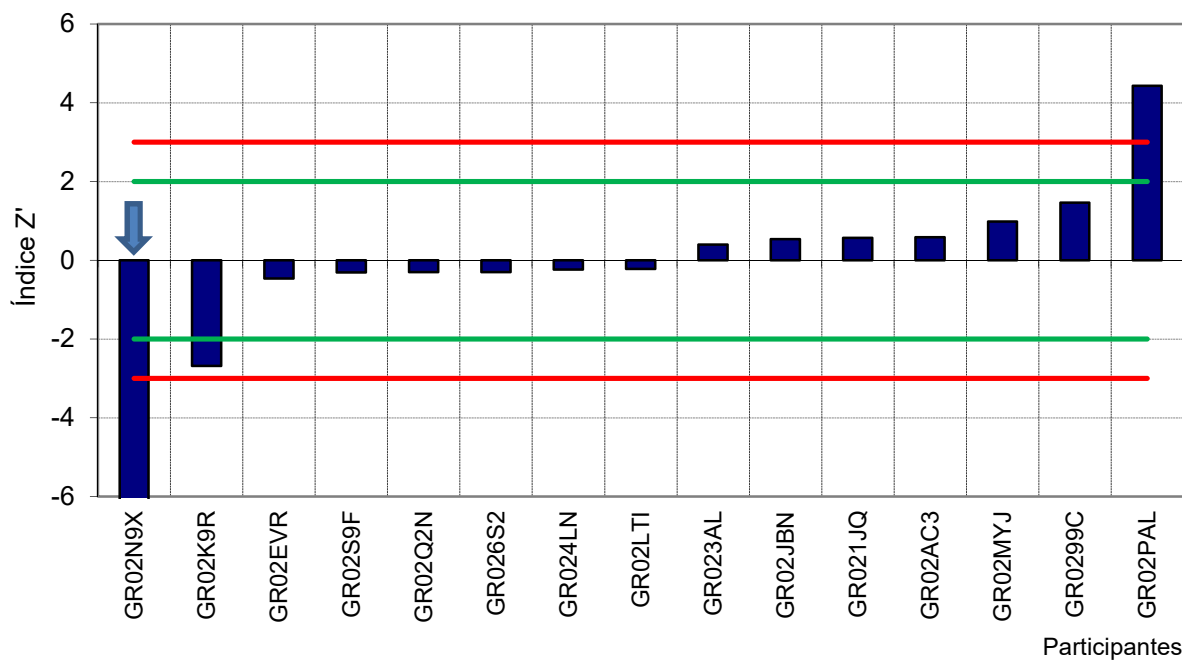
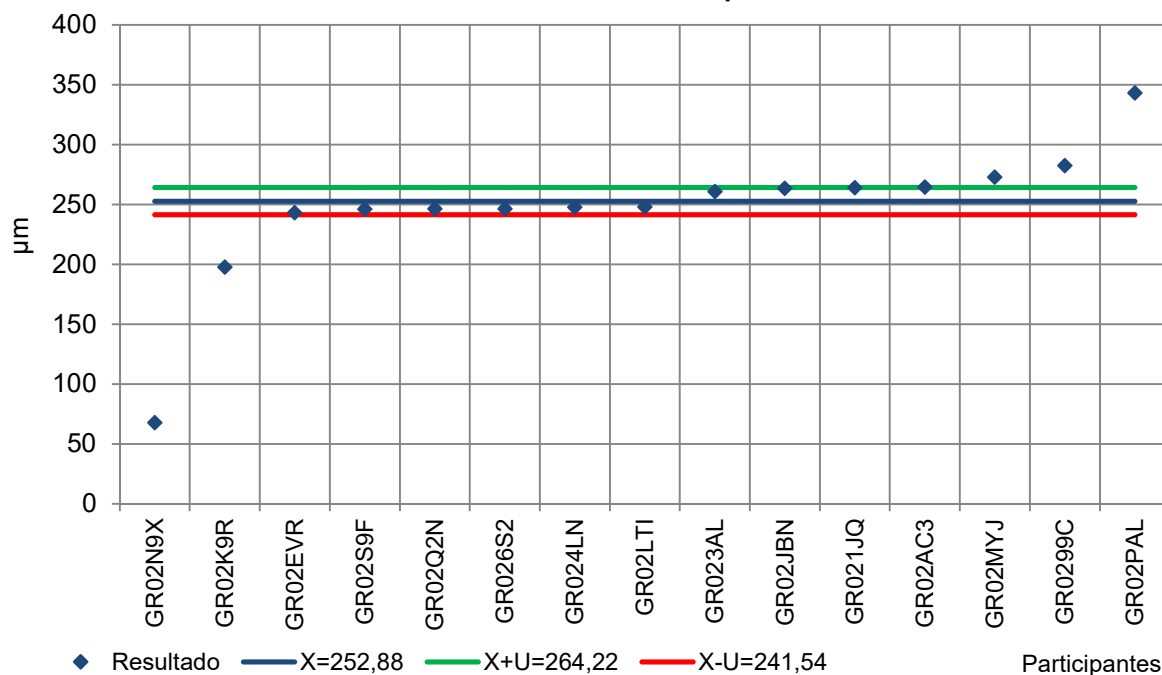


Gráfico 4

Resultados dos laboratórios para d50



	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 16 / 24

14.3 Resultados e avaliação de desempenho dos participantes para d_{90}

Tabela 5

Resultados e avaliação de desempenho para d_{90}

Participantes	Resultado d_{90} (μm)	Método	Z' score	Desempenho
GR02N9X	101,6	Granulometria por difração a laser	-4,12	INSATISFATÓRIO
GR02K9R	251,89	Análise por difração a laser	-2,00	QUESTIONÁVEL
GR0299C	320,165	Granulometria Difração a Laser - Via úmida	-1,04	SATISFATÓRIO
GR02Q2N	351,521	Granulometria a laser	-0,60	SATISFATÓRIO
GR023AL	367,65	Fraunhofer	-0,37	SATISFATÓRIO
GR02MYJ	368,94	Difração a Laser	-0,35	SATISFATÓRIO
GR02AC3	391,76	Difratometria a laser	-0,03	SATISFATÓRIO
GR026S2	402,87	Granulometria por Difração a Laser	0,12	SATISFATÓRIO
GR02EVR	406,419	Espalhamento a Laser	0,17	SATISFATÓRIO
GR02LTI	410,24	Manual de Procedimentos Analíticos LabSed	0,23	SATISFATÓRIO
GR02S9F	411,64	Difração a laser	0,25	SATISFATÓRIO
GR02JBN	438,71	U.S. Pharmacopeia – USP 44 NF 39 – <429> Light diffraction measurement of particle size, 2021.	0,63	SATISFATÓRIO
GR02PAL	443,33	Difração a laser	0,69	SATISFATÓRIO
GR024LN	556,8	O ensaio foi realizado de acordo com a ISO 13320:2020 Particle size analysis –Laser diffraction methods	2,29	QUESTIONÁVEL
GR021JQ	604,1	Dispersão de Laser via úmida	2,96	QUESTIONÁVEL

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 17 / 24

Tabela 6

Parâmetros estatísticos obtidos para d_{90}

Parâmetro Estatístico	Símbolo	Valor Obtido	Unidade de medida
Valor Designado	X_D	394,00	μm
Desvio Padrão	$\hat{\sigma}$	71,02	μm
Incerteza Padrão	u_{XD}	19,70	μm
Incerteza Expandida	$U_{95\%,k=2}$	39,39	μm
Coeficiente de Variação	CV	18,03	%

$u_{VD} > 0,3s$ - Desempenho pelo Z' score

COMENTÁRIOS ADICIONAIS:

- I. Os resultados dos laboratórios GR02N9X e GR021JQ foram identificados como *outliers*, após aplicados teste de valores dispersos e, portanto, não foram incluídos no cálculo do valor designado por consenso, mas tiveram seu desempenho avaliado.
- II. Para o laboratório identificado pelo código: GR02N9X, que obteve resultado insatisfatório, a RMMG recomenda que sejam verificados seus processos, adotando ações corretivas de forma a rastrear as possíveis causas, corrigir o erro e aprimorar o processo de medição.

Gráfico 5

Avaliação de desempenho para d90

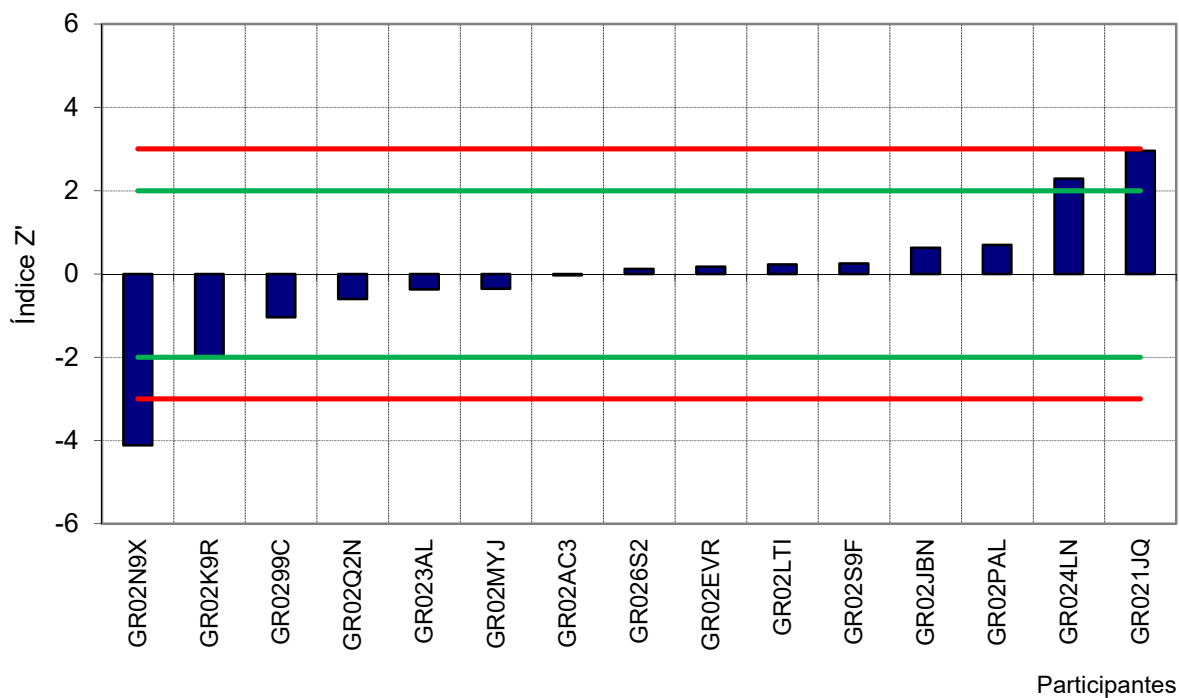
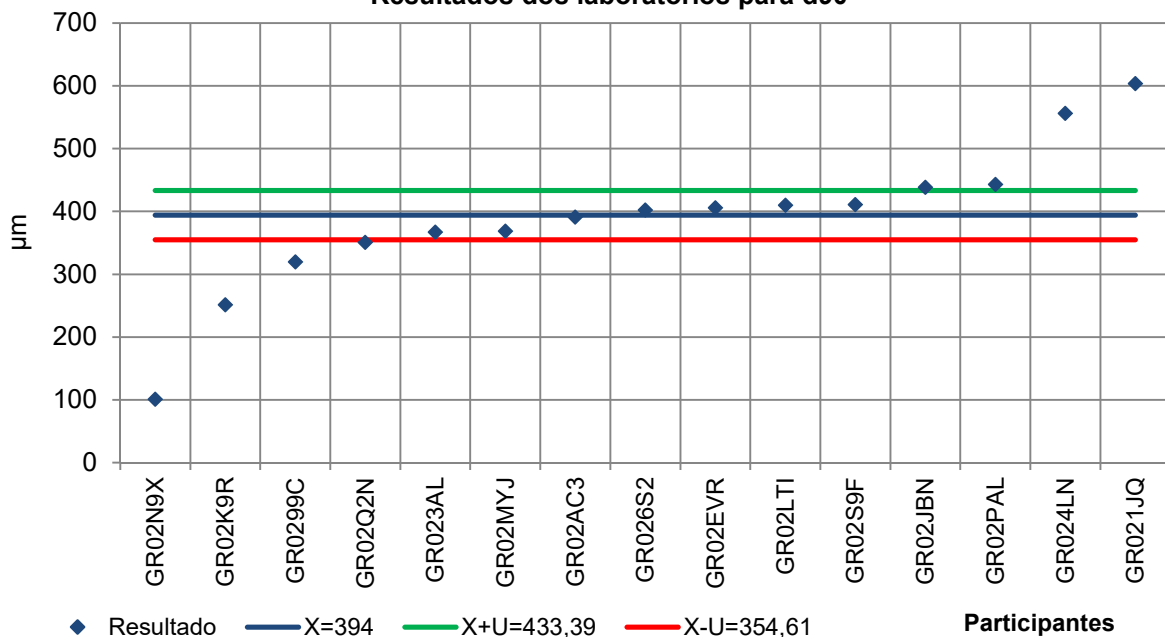


Gráfico 6

Resultados dos laboratórios para d90



	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 19 / 24

15 HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE

15.1 Homogeneidade

Para o estudo de homogeneidade foram realizadas análise de 10 (dez) itens de ensaio, coletados de forma estratificada ao longo do preparo dos itens de ensaio. Os itens de ensaio foram analisados em duplicata pelo laboratório subcontratado.

Os resultados obtidos passaram por análise estatística de *outliers* (homocedasticidade), para que seja avaliada a existência de dados dispersos no teste de homogeneidade. A seleção de dados dispersos é feita utilizando-se Cochran (THOMPSON, 2006).

O cálculo para a verificação da homogeneidade foi realizado utilizando a análise de variância, ANOVA, (ISO 13528:2015).

Foi realizada uma comparação da variação das amostras entre grupos e dentro dos grupos, conforme resultado fornecido pelo Anova.

Se $s_s^2 < C_{crítico}$ o material é considerado homogêneo

Sendo:

$$s_s^2 = \frac{(MQ_{entre} - MQ_{dentro})}{n}$$

$$s_{an}^2 = MQ_{entre} = \text{média quadrática entre os grupos}$$

$$MQ_{dentro} = \text{média quadrática dentro dos grupos}$$

$$n = \text{nº de alíquotas}$$

$$C_{crítico} = F_1 \times (0,3 \times \sigma_{Thp})^2 + F_2 \times s_{an}^2$$

$$\sigma_{Thp} = \text{variabilidade de Thompson}$$

Caso algum parâmetro não atinja o critério de homogeneidade estabelecido, o desvio padrão entre as amostras deverá ser incluído no desvio padrão alvo para avaliação do desempenho.

$$\hat{\sigma}_{final} = \sqrt{\sigma^2 + s_s^2}$$

15.2 Estabilidade

Para o estudo da estabilidade foram selecionados aleatoriamente 4 (quatro) itens de ensaio, que foram analisados em dois tempos distintos: 2 (dois) itens de ensaio no tempo 1 (antes do envio dos itens de ensaio aos participantes) e 2 (dois) itens de ensaio no tempo 2 (no prazo máximo para a realização do ensaio). Os itens de ensaio foram analisados em duplicata pelo laboratório subcontratado.

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 20 / 24

Os resultados médios obtidos foram avaliados conforme definido na ISO 13528(E):2015 (itens B4, B5 e B6):

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,3 \sigma_p$$

Sendo:

\bar{y}_1 = média dos resultados obtidos no tempo 1

\bar{y}_2 = média dos resultados obtidos no tempo 2

σ_p = desvio padrão de proficiência

Caso algum parâmetro não atinja o critério de estabilidade estabelecido, o desvio padrão da inclinação da reta é levada em consideração na estimativa do desvio padrão da avaliação do desempenho.

$$\hat{\sigma}_{final} = \sqrt{\sigma^2 + s_{(b1)}^2}$$

16 RESULTADOS DA HOMOGENEIDADE E ESTABILIDADE

16.1 Homogeneidade

	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Média geral	128,73	241,05	401,97
σ_{Thp}	3,86	6,03	16,08
MQ_{entre}	212,3	75,2	74,1
$MQ_{dentro} = s_{an}^2$	83,9	32,6	85,9
s_s^2	64,2	21,3	0,0
$C_{crítico}$	87,3	39,1	130,5
Critério de avaliação da homogeneidade:	$s_s^2 < C_{crítico}$		
Resultado:	Há homogeneidade	Há homogeneidade	Há homogeneidade

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 21 / 24

16.2 Estabilidade

	d_{10}	d_{50}	d_{90}
$ \bar{y}_1 - \bar{y}_2 $	2,71	3,41	3,70
$0,3 \sigma_p$	2,95	6,13	21,31
Critério de avaliação da estabilidade:	$ \bar{y}_1 - \bar{y}_2 \leq 0,3 \sigma_p$		
Resultado:	Há estabilidade	Há estabilidade	Há estabilidade

17 CONCLUSÕES

A Rede Metrológica de Minas Gerais organizou o Programa de Ensaio de Proficiência em GRANULOMETRIA POR DIFRAÇÃO A LASER com objetivo de promover a melhoria da qualidade das medições realizadas em laboratórios de análise de sedimento e solo em atendimento à demanda da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM.

Da análise criteriosa dos dados obtidos no PEP GR.02-2021, concluímos que:

- Os participantes relataram na FICHA DE INSPEÇÃO que as amostras chegaram íntegras.
- Todos os participantes realizaram os ensaios com a metodologia recomendada no Protocolo do programa.
- A FICHA DE ANÁLISE foi preenchida corretamente por todos os participantes.
- O valor designado e o desvio padrão utilizados na avaliação de desempenho para esta rodada do programa foram estimados a partir dos resultados dos participantes. Isto significa que o resultado apresentado por um participante foi avaliado em relação aos resultados de todo o grupo considerado na análise estatística.
- O quadro a seguir apresenta a avaliação de desempenho pelo z-score por parâmetro. Dos resultados avaliados, 73 % foram avaliados como “Satisfatórios”, 11 % como “Questionáveis” e 16 % como “Insatisfatórios”.
- Dos 15 laboratórios participantes 8 deles apresentaram resultados questionáveis e/ou insatisfatórios.

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 22 / 24

Parâmetro	Número de Resultados			
	Total	Satisfatório	Questionável	Insatisfatório
d ₁₀	15	10	1	4
d ₅₀	15	12	1	2
d ₉₀	15	11	3	1
Resultado Global		33	5	7

Recomenda-se aos laboratórios que não obtiveram resultados satisfatórios, que tratem a não conformidade dentro de seu Sistema de Gestão, sinalizando o erro e corrigindo-o.

Como sugestão são apresentadas algumas possíveis causas de erro na medição:

- procedimento de dispersão inadequado;
- modelo ou parâmetros ópticos inadequados;
- introdução da amostra no feixe de laser fora da distância de trabalho da lente;
- sujidade nas lentes;
- sistema óptico alinhado incorretamente;
- tempo de medição insuficiente ou número de leituras de cada saída do detector;
- obscuração inadequada;
- imperfeições do instrumento;
- treinamentos insuficientes do pessoal envolvido no ensaio.

Para cada parâmetro, foi apresentado um gráfico dos resultados dos participantes frente ao valor designado e a incerteza expandida do ensaio de proficiência, obtidos na avaliação estatística. Recomendamos que os participantes o levem em consideração na avaliação de seus resultados.

Vale ressaltar que os participantes puderam, sim, solicitar alterações em dados e resultados já enviados, porém, a Coordenação do PEP só poderia deferir a solicitação caso ela ocorresse dentro do período de envio dos resultados, de acordo com o Cronograma fornecido no PROTOCOLO de participação da rodada.

Caso se faça necessário, os resultados dos laboratórios poderão ser divulgados para uma autoridade reguladora ou uma parte interessada e os participantes ficarão cientes de tal prática com antecedência. Os resultados do programa poderão, também, ser utilizados para compor dados para publicação de artigos científicos.

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 23 / 24

18 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA. **ABNT NBR ISO/IEC 17043**, Avaliação de conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/IEC 17025**, Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13528**, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison. Geneva, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5725-2**, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. Geneva, 2019.

LINSINGER, et al. The influence of different evaluation techniques on the results of interlaboratory comparisons. **Accred Qual Assur**, Tulln, Austria, v.3: p. 322–327, may. 1998.


INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13220**, Particle size analysis — Laser diffraction methods. Geneva, 2020.

19 HISTÓRICO DE REVISÃO

Revisão	Data	Dados revisados
rev.00	01/04/2022	- Emissão da versão PRELIMINAR
rev. 01	12/04/2022	- Emissão da versão FINAL, alteração no item 1 Objetivo.

Emissão autorizada por:


 Renata Vilela Cecílio Dias
 Gerente de Comparações Interlaboratorias/
 Coordenadora do Programa

	RELATÓRIO	FORMULÁRIO Nº PEP-F010	REV. Nº 10
		REVISADO EM: 22/06/2021	PÁGINA 24 / 24

ANEXO 1 –Dados do equipamento e observações/comentários apresentados pelos participantes

Código	Equipamento	Observações/Comentários
GR02K9R	Granulômetro a laser modelo bettersize 2000.	-
GR02S9F	Malvern Mastersizer 2000 particle size analyser	-
GR02JBN	O ensaio de Determinação da Distribuição Granulométrica por Difração de Raios Laser foi realizado utilizando Analisador de Tamanho de Partícula, marca Cilas, modelo 1180.	Os coeficientes de variação encontrados nas leituras foram de 4,89% para d10; 2,30% para d50 e 0,67% para d90. Obscureção média de leitura: 1%
GR02AC3	Malvern G2000 Hydro	-
GR02LTI	Equipamento do fabricante Malvern, modelo Mastersizer 2000, acessório Hydro 2000MU	-
GR02EVR	Granulômetro a laser Malvern MS 2000	-
GR02PAL	Microtrac Bluewave, equipamento de granulometria por difração a laser, com seguindo as especificações dadas.	-
GR0299C	Equipamento Utilizado: Marca: Anton Paar - Modelo: PSA1190 L	-
GR021JQ	Modelo: Bettersizer S3 Plus; Marca: Bettersize Instruments. Fabricado pela BETTERSIZER INSTRUMENTS, o S3 PLUS é moderno, capaz de alcançar uma ampla faixa de tamanho de partículas de 0,01 a 3500µm e ler os parâmetros de forma de uma grande variedade de materiais.	-
GR02Q2N	Marca: Malvern Instruments; Modelo: Mastersizer 2000 com unidade de dispersão úmida Hydro 2000 MU.	Ensaio de granulometria a laser realizado no dia 22/03/2022, sendo utilizado a água como meio dispersante (IR = 1,330), em temperatura ambiente, sem a utilização de dispersantes químicos e ultrassom. Foi utilizado o modelo óptico de Mie, com partículas irregulares. Índice de refração informado = 1,544 (Sílica/quartzo). O resultado é a média de 4 (quatro) determinações, sendo configurado o tempo de 24 segundos para cada determinação, sendo 12 segundos do tempo de medida com 12000 fechos e 12 segundos do tempo de "background" com 12000 fechos, totalizando 24000 fechos.
GR02N9X	Equipamento da marca Bettersizer, modelo ST	Índice de refração do quartzo: 1,544 Índice AR da partícula: 0,1 Parâmetro Ótico de Mie Dispersão em água sem adição de dispersantes químicos e sem aplicação de ultrassom
GR023AL	Granulômetro a Laser - Marca: CILAS - Modelo: 920L - Número de Série: 313	Ensaio realizado pelo método de Fraunhofer, dispersão em água sem adição de dispersantes químicos e sem aplicação de ultrassom.
GR026S2	Granulômetro a Laser Malvern Mastersizer 2000 com sistema dispersor Hydro 2000MU.	Utilizou-se índice de absorção (IA) de 1,0, agitação do dispersor de 2150 rpm e obscureção alvo de aproximadamente 15%. Seguiu-se os protocolos requisitados quanto ao índice de refração (1,544), dispersante (água sem aditivos), ultrassom (sem a sua aplicação) e formato de partícula (partícula irregular).
GR02MYJ	Equipamento: PSA-Analisador de partículas Modelo:1190 L/D Marca: Anton Paar	-
GR024LN	Cilas - modelo: Microcuve - Ref. F6235 1060713 – no de série 19.	-