

MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS (MRCs) - FATOR INDISPENSÁVEL À RASTREABILIDADE DE MEDIÇÕES.

M.A.C. de Goes¹

1 - Coordenação de Assessoramento Tecnológico - Centro de Tecnologia Mineral. Av. Ipê, 900. Ilha da Cidade Universitária. CEP 21.941-590- Rio de Janeiro - RJ

E-mail: agoes@ctem.gov.br

RESUMO

Medições confiáveis têm um custo significativo, associado à sua realização. O custo de resultados não confiáveis é, certamente, maior. Nesse caso, algumas vezes, pode ser maior que o investimento inicial e, freqüentemente, envolve não apenas os aspectos financeiros. Resultados não confiáveis podem implicar em perda de tempo de produção, desperdício de energia e materiais, geração de rejeitos, contaminação do meio ambiente e problemas de responsabilidade com o produto. Materiais de Referência Certificados (MRCs) em vários casos são protótipos, amostra de material comercial (p.ex: cimento, vidro, aço inoxidável, etc) ou materiais naturais (p.ex: minério, solo ou tecido de planta), cuja composição química é certificada segundo procedimento, sempre que possível, rastreado ao Sistema Internacional de unidades. Os primeiros desenvolvimentos e usos de MRCs foram aplicados à área de controle da qualidade industrial, particularmente na indústria metalúrgica, permitindo um melhor controle das informações e, conseqüentemente, dos processos. Os MRCs também podem auxiliar as transações comerciais, como por exemplo na venda de minério de ferro (milhões de toneladas) onde o preço está diretamente relacionado ao teor de ferro no minério. Nesse caso, uma variação de 0,1% no teor médio pode aumentar ou diminuir em milhares de unidades a massa de ferro contida num grande transporte de minério e, portanto, tanto o comprador como vendedor necessitam de uma medição cuja exatidão seja assegurada pela rastreabilidade a um padrão imparcial, ou seja, um MRC. Este artigo apresenta a evolução da demanda e desenvolvimento de materiais de referência, nos últimos anos, e examina as principais características dos MRCs e as iniciativas de produção no Brasil.

PALAVRAS-CHAVE: materiais de referência; rastreabilidade; controle de processos.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento das transações comerciais no mercado internacional e o aumento das implicações legais, associadas às medições realizadas por laboratórios, torna-se mais importante que os resultados provenientes de diferentes origens e em diferentes tempos sejam comparáveis entre si. As legislações atuais de áreas como segurança, alimentos, controle ambiental e saúde, entre outras, requerem processos de medição complexos, atendendo a rigorosos requisitos de qualidade, para que os resultados sejam confiáveis.

Medições confiáveis têm um custo significativo associado à sua realização. Porém, o custo de resultados não confiáveis é, certamente, maior. Algumas vezes, pode ser maior que o investimento inicial e, freqüentemente, envolve não apenas os aspectos financeiros. Resultados não confiáveis podem conduzir a decisões equivocadas, como por exemplo, diagnóstico e tratamento médicos errados. Nas indústrias, podem implicar em perda do tempo de produção, desperdício de energia e materiais, geração de rejeitos, contaminação do meio ambiente e problemas de responsabilidade com o produto. E, em questões comerciais e relativas ao meio ambiente, podem levar a conflitos entre as partes envolvidas. Por outro lado, uma medição confiável é a chave para produtividade (Parkany *et al.*, 2001).

A utilização de materiais de referência (MRs), métodos analíticos validados e a comprovação da habilidade técnica do laboratório, por meio de ensaios de proficiência, são instrumentos recomendados em normas internacionais sobre boas práticas laboratoriais, tal como a NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração.

Os materiais de referência certificados (MRCs) desempenham papel importante para obtenção de resultados de medições rastreáveis ao Sistema Internacional (SI) ou a outros padrões nacionais ou internacionais, por meio de uma cadeia contínua de comparações. Portanto, eles são, na metrologia química, equivalentes aos padrões de transferência de medidas físicas (Millar, 1999).

A demanda por MRCs tem aumentado consideravelmente, nos últimos anos, devido à crescente importância da padronização e rastreabilidade de medições em diversas áreas da pesquisa e comércio (Fajgelj e Parkany, 1999). Contudo, o usuário de materiais de referência deve poder ter confiança na qualidade desses MRs e dispor de informação completa sobre a rastreabilidade dos valores certificados, de modo que não haja dificuldade para demonstrar, de forma confiável, a rastreabilidade e a estimação da incerteza de suas medições.

2. A EVOLUÇÃO DA DEMANDA E DESENVOLVIMENTO DE MRCs

Em 1901, os padrões eram, em grande parte, vistos como referências para propriedades físicas como massa, comprimento, volume e quantidades elétricas. Os químicos, por outro lado, deveriam desenvolver e manter seus próprios lotes de materiais para serem utilizados como referência para calibração ou ensaio. A adoção dessa prática contribuía para uma maior consistência interna dos laboratórios. Entretanto, a discordância entre resultados de medições obtidos por diferentes laboratórios constituía-se questão a ser solucionada. A maioria dos métodos de ensaios tinha como base princípios primários, que utilizavam padrões de propriedades físicas. Isto, todavia, deixava em aberto a questão da eficácia da separação, estequiometria, pureza de reagentes, entre outras. A necessidade de avaliação da exatidão dos novos métodos instrumentais que surgiam, provocou uma demanda ainda maior por MRCs (Rasberry, 2001).

A história dos materiais de referência se inicia em 1906, com o desenvolvimento do primeiro material de referência de ferro fundido, na ocasião chamado de "amostra padrão", pelo *National Bureau of Standards* (NBS) em parceria com a *American Foundrymen's Association*. Prevenir a futura perda de vidas, devido ao descarrilamento de trens, que ocorriam constantemente na época, causados pela fratura das rodas de ferro fundido, foi a principal razão do engajamento do NBS nesse empreendimento de certificação de materiais de referência. Em 1905, pesquisa realizada pela *American Foundrymen's Association* tinha mostrado que o problema poderia ser solucionado alterando-se a especificação do ferro fundido. Entretanto, os laboratórios das fundições fornecedoras das ferrovias não realizavam medições, suficientemente, exatas para garantir a composição de seus produtos. Havia a necessidade de dispor de amostras de ferro fundido, com composições dentro da especificação aceitável para a liga, cujos valores de propriedades fossem homogêneos e bem estabelecidos por medições exatas. Essas amostras seriam utilizadas pelos laboratórios das fundições, para manter suas medições sob controle.

No início do século XX, muitos dos grandes desafios técnicos foram relacionados a materiais e seus desempenhos. O sucesso dos materiais de referência de ferro fundido fez com que o conceito de desenvolvimento de "amostras padrão", com cooperação de outras instituições para a provisão e preparação das amostras e contribuição de dados para a campanha de certificação, se expandisse rapidamente para outros tipos de materiais. Em 1911, o catálogo de materiais de referência do NBS já continha cerca de vinte e cinco MRCs, tais como minérios de ferro, escórias de cobre, aços e outras ligas.

No período entre as duas Guerras Mundiais, a atividade de desenvolvimento de MRs cresceu lentamente, sendo a demanda industrial para análises químicas, a principal e praticamente exclusiva. No início da Segunda Guerra, foram desenvolvidos MRs para a determinação da composição isotópica de materiais contendo urânio e plutônio.

Durante os anos 50 e 60, as inovações nos campos da eletrônica, aeronáutico, aeroespacial e polímeros e a propagação de instrumentos de espectrometria trouxeram novas demandas por MRs. Os materiais de referência se tornavam cada vez mais importantes para indústria e a demanda industrial continuava a crescer. Foi durante esse período que o NBS começou a transferir para outras instituições, nacionais e internacionais, a capacitação tecnológica para certificação de MRs.

O primeiro esforço de cooperação internacional foi o "*Symposium on an International Reference Materials Program*", realizado no NBS, Washington, D.C., em maio de 1969. Os produtores de materiais de referência reconheceram que a demanda crescente da comunidade analítica por um maior número e variedade de materiais de referência, assim como a necessidade de garantir a qualidade dos MRs, exigia colaboração a nível internacional. A comissão internacional independente REMCO - *Council Committee on Reference Materials of the International Organization for Standardization (ISO)*, foi estabelecida em 1976, com o objetivo de realizar e encorajar o esforço internacional para uma ampla harmonização, produção e aplicação de MRCs (Steger, 2002).

Na década de 70, as atividades de pesquisa por novos tipos de MRs tinham como foco a solução de problemas de medição em áreas de interesse nacional, tais como a química clínica e ambiental. Nesse período, foram desenvolvidos materiais de referência de matrizes ambientais naturais e biológicas, certificados para constituintes inorgânicos, como por exemplo: soro humano, tecido de plantas, sedimentos de rio, material particulado urbano.

Nos anos 80, os materiais de referência ambientais inorgânicos foram aprimorados com a adição da certificação de parâmetros orgânicos de interesse ambiental, em matrizes tais como soro humano, óleo e sedimentos. Nessa mesma década foi iniciado o desenvolvimento de materiais de referência de alimentos, como por exemplo: farinha de trigo, farinha de arroz, fígado bovino, tecido de ostra e folhas de espinafre. Nos anos 90, houve um grande progresso com a certificação de vitaminas em misturas diet, fórmulas infantis e vários outros materiais alimentícios.

Atualmente, identifica-se a demanda por materiais de referência para análises de traços de metais e orgânicos, em matrizes ambientais naturais e biológicas, estando relacionada às questões do meio ambiente, saúde pública e comércio. Além disso, os MRs são críticos para os procedimentos de controle da qualidade de laboratórios. Verifica-se o aumento das exigências para a qualidade dos materiais de referência, visto que cada vez mais laboratórios de ensaio e calibração se esforçam para serem acreditados, como forma de conhecimento de sua competência. Em contrapartida, os produtores de MRs já possuem, ou estão buscando, acreditação segundo o *ISO Guide 34 - General requirements for the competence of reference materials producers*.

3. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS MRCs

3.1. Definições e Usos

Material de referência (MR) é definido como "material ou substância que tem um ou mais valores de propriedades que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para ser usado na calibração de um instrumento, na validação de um método de medição ou atribuição de valores a materiais" (VIM, 1995). Material de referência certificado é um MR acompanhado por certificado que informa os valores das propriedades e respectivas incertezas, certificados por procedimento que estabelece rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores são expressos.

Os materiais de referência podem ser classificados como materiais para composição química, propriedades físicas e propriedades tecnológicas. Por exemplo, os materiais de referência para composição química podem ser divididos nas seguintes categorias (Zygmunt e Namiesnik, 2000):

- Substâncias ou soluções puras, utilizadas, principalmente, para a finalidade de calibração de instrumentos;
- Soluções de matriz conhecida, utilizadas para a finalidade calibração de instrumentos; e
- Materiais de referência de matriz conhecida, utilizados, principalmente, para verificação do processo de medição.

Os materiais de referência de substâncias puras são, geralmente, certificados pelo estabelecimento da quantidade máxima de impurezas, que são caracterizadas por métodos primários de alto nível na cadeia metroológica.

Os materiais de referência de matriz têm a vantagem de evitar efeitos de matriz, que podem ser consideráveis no caso das técnicas químicas modernas de medição comparativa. Usualmente, os materiais de referência de substâncias puras são utilizados na certificação de materiais de referência de matriz.

Qualquer tipo de MR deve ter matriz e composição estáveis por todo período planejado de uso. Eles devem ser suficientemente uniformes em composição quando subamostrados e disponíveis em quantidade suficiente para serem usados por um período razoável de tempo. Quando apropriado para a aplicação, pode ser necessário considerar características adicionais, como por exemplo, distribuição de tamanho de partículas.

O usuário de um MR deve estar ciente de sua responsabilidade na seleção do material mais apropriado. Os produtores de MRs procuram fornecer materiais que melhor atendam as necessidades em geral, os quais não são, necessariamente, os melhores para aplicação específica do usuário (ISO *Guide* 33, 2000). A escolha do MRC deve depender da exatidão requerida para os resultados de medição, bem como considerar critérios utilizados pelo produtor, como por exemplo: aplicação declarada, método utilizado, valor de consenso, cálculo de incerteza (ISO *Guide* 34, 2000). O uso apropriado do MRC exige atenção quanto às condições de armazenagem, data de validade e aplicação de acordo com as instruções descritas no certificado de análise.

3.2. Homogeneidade

A homogeneidade é uma característica importante da amostra que assegura o mesmo resultado de medição, dentro do intervalo de incerteza, para todas as subamostras. O MR deve ser homogêneo, ou passível de ser homogeneizado facilmente. Isto significa que dentro do frasco ou entre frascos de MR, não podem ser encontradas diferenças significativas no valor certificado ou na matriz. Por exemplo, sabendo-se que pode haver segregação durante o armazenamento e/ou transporte é recomendável que a subamostragem seja precedida por homogeneização.

Materiais compostos por várias fases, como os solos e plantas, nunca são homogêneos em relação a componentes traços e ultratraços, uma vez que esses componentes não se distribuem aleatoriamente no material, apesar da homogeneização. Nesses casos, os produtores de MRs, geralmente, indicam a quantidade mínima de amostra para a qual a composição é representativa (Zygmunt e Namiesnik, 2000).

3.3. Estabilidade da Composição

Os valores certificados de um MR devem se manter inalterados durante o transporte e armazenagem. Ensaios de estabilidade se tornam necessários no caso de materiais de referência ambientais para análises de traços orgânicos, que podem ser susceptíveis a degradação por temperatura, luz, umidade, atividade microbiana.

Ensaios de degradação de curta duração são realizados para determinar as condições adequadas de transporte. Para essa finalidade, os componentes certificados são determinados após armazenagem às temperaturas a que os materiais são submetidos durante o transporte, por períodos de tempo planejados. Ensaios de longa duração objetivam determinar as condições de armazenagem. Neste caso, os MRs são armazenados a diferentes temperaturas e ensaiados, semestralmente, por cerca de dois anos. O monitoramento da estabilidade deve levar a estimação do tempo de vida do MRC (Zygmunt e Namiesnik, 2000).

3.4. Certificação

A certificação tem como base atribuição de valor de concentração a componentes do material selecionado e estimação da sua incerteza. O valor certificado é a melhor estimativa do valor verdadeiro da propriedade de

interesse. Não se espera, portanto, que o valor certificado difira do valor verdadeiro mais do que a incerteza estabelecida, dentro de um determinado nível de confiança.

O ISO *Guide 35 - Certification of reference materials - General and statistical principles*, descreve os procedimentos para certificação de materiais de referência, que têm como base:

- Medições realizadas por um único laboratório utilizando métodos primários;
- Medições realizadas por um único laboratório utilizando dois ou mais métodos, com base em princípios diferentes, por dois ou mais analistas independentes; e
- Programas interlaboratoriais envolvendo laboratórios de qualidade comprovada, utilizando um ou mais métodos analíticos.

4. A CADEIA DE RASTREABILIDADE

Rastreabilidade é uma propriedade do resultado de uma medição através de uma cadeia contínua de comparações, tendo todas as incertezas estabelecidas (VIM, 1995). Uma vez que a certificação de matérias de referência é realizada, necessariamente, por medições, o termo rastreabilidade também se aplica aos valores certificados dos MRCs. O certificado de um MRC se constitui numa prova de rastreabilidade, somente, quando os valores certificados estão acompanhados por incertezas.

Os materiais de referência executam dois tipos de funções em um processo de medição (Bièvre, 2000):

- Prover valor para a cadeia de rastreabilidade, uma vez que um valor desconhecido pode ser medido diretamente quando comparado com o valor certificado; e
- Estimar fator de correção, com incertezas estabelecidas, para as etapas difíceis e/ou desconhecidas na cadeia de rastreabilidade, criando a possibilidade de simulação do processo de medição de uma amostra desconhecida, a partir de uma amostra conhecida.

Quando materiais de referência certificados são utilizados para calibração de instrumentos ou para verificar um processo de medição, duas cadeias de rastreabilidade estão envolvidas: uma para o valor medido na amostra e outra para valor certificado do MRC. A cadeia de rastreabilidade do valor medido na amostra, cuja demonstração é de responsabilidade do analista, estabelece comparações até que um valor desconhecido seja comparado com o valor certificado do MRC. Por outro lado, o produtor do material de referência é o responsável por demonstrar a rastreabilidade do valor certificado à unidade escolhida para expressar o resultado da medição, preferencialmente o Sistema Internacional ou buscar, para o MRC produzido, reconhecimento mútuo internacional (Zschunke, 2000).

5. INICIATIVAS DE DESENVOLVIMENTO DE MRCs NO BRASIL

Atualmente, poucos materiais de referência são produzidos no País, fazendo com que os laboratórios de empresas, universidades, institutos de pesquisa e agências reguladoras dependam dos importados para a maioria dos ensaios. Este fato, por envolver altos custos e muita burocracia, inibi o uso de MRCs como ferramenta fundamental para obtenção de resultados de medições rastreáveis.

Ainda não dispomos hoje de um levantamento geral sobre as necessidades do País por materiais de referência e sobre os potenciais produtores. No entanto, existem algumas iniciativas isoladas de instituições e empresas que já desenvolveram atividades diretamente relacionadas com materiais de referência, dentre as quais pode-se citar:

- Na década de 80, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) preparou e certificou MRs de carvões minerais e minérios de ouro, dentro do Convênio DNPM/CRPM e apoiado pela FINEP, respectivamente. Desde então vem prestando serviços de preparação de materiais de referência de minérios e coordenação de programas interlaboratoriais de certificação para algumas empresas de mineração e metalurgia, tais como CVRD, Salobo Metais, Mineração São Bento e Casa da Moeda do Brasil;

- A Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN preparou e certificou MRs de matrizes naturais contendo urânio e tório, em 1987;
- O Instituto Nacional de Controle da Qualidade na Saúde (INCQS) da Fundação Oswaldo Cruz, com apoio da Organização Panamericana da Saúde/ Organização Mundial da Saúde estabeleceu, em 1982, programa para desenvolvimento de MRs de substâncias químicas, fungos e bactérias, sendo incorporados, mais recentemente, diversas vacinas e painéis sorológicos de referência;
- Siderbrás/Siderurgia S.A preparou e certificou MRs espectrométricos, em 1987;
- Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, em conjunto com o Núcleo de Pesquisa em Alimentos da UNICAMP, vem desenvolvendo programas de comparação interlaboratorial para parâmetros relativos a composição química de alimentos, desde de 1987;
- O Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), em 1977, certificou os quatro primeiros materiais de referências: um bronze, um aço baixa liga e dois aços-carbonos. Nos últimos 28 anos, o IPT produziu mais de 100 diferentes MRs com composição química e propriedades físicas certificadas, entre metais, minérios, minerais e óleos minerais. Atualmente, cerca de 23% da produção é exportada para outros países, principalmente, Estados Unidos, Inglaterra, Alemanha, Austrália, Suécia, França e Espanha.

Os projetos de desenvolvimento de materiais de referência, mencionados acima, produziram, na maioria, quantidades limitadas de MRCs para uso exclusivo dos participantes. As instituições e empresas, com exceção do IPT, não tinham interesse na comercialização dos MRCs. Em geral, o objetivo principal consistia na melhoria dos sistemas analíticos dos laboratórios participantes dos programas interlaboratoriais, por meio do intercâmbio de experiências técnicas, revisão dos métodos analíticos e procedimentos operacionais.

O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) vem implementando o Plano Nacional de Metrologia (PNM), com objetivo de, na área de metrologia em química, prover laboratórios secundários, industriais e universitários com materiais certificados no mais elevado nível metrológico no País. Inicialmente, pretende-se desenvolver materiais para a realização de medições de pH e condutividade eletrolítica e materiais de referência de metais em soluções aquosas e outras matrizes.

Em 1998, o projeto multi-institucional "Implementação da Metrologia em Química no Brasil: Organização de Redes de Laboratórios e Estruturação das Atividades de Produção de Materiais de Referência", coordenado pelo IPT, com forte apoio do INMETRO, foi aprovado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, dentro do Programa PACDT/TIB. A constituição de redes tem por objetivo prover à comunidade usuária de química, referências confiáveis em técnicas e matrizes específicas, bem como fornecer padrões, cujos processos de medição estejam totalmente sob controle, com incertezas e rastreabilidade definidas, dentro de parâmetros internacionalmente reconhecidos (Ponçano, 2005).

Atualmente, o Programa Brasileiro de Metrologia em Química está na fase de operacionalização destas redes. No caso da atividade de produção de materiais de referência, a rede de laboratórios de produtores é formada pelas seguintes instituições:

- CETEM, com a produção de MRs de minerais, minérios, solos e sedimentos;
- INT, com a produção de soluções tampão de pH;
- IPEN, com a produção de MRs de peixes e produtos alimentícios; e
- IPT, com a produção de MRs de metais, minérios, minerais e óleos minerais.

A escolha das referidas instituições levou em consideração, além dos fatores relacionados com capacitação e demanda, aspectos como o atendimento a um patamar mínimo de requisitos técnicos e a manifestação formal de interesse em assumir o compromisso de disponibilizar os MRCs produzidos no mercado, através da comercialização pela própria instituição ou por terceiros. Esses laboratórios continuarão a passar por processos de avaliação, de forma aprofundada, visando ratificar a competência previamente identificada, de maneira a continuar atuando como referência em seus temas específicos.

6. CONCLUSÃO

As evidências corroboram com o fato de que os materiais de referência possuem um papel importante na operação de laboratórios. A sua utilização na validação e monitoramento dos processos laboratoriais não pode ser subestimada e tem sido reconhecida em normas internacionais de boas práticas de laboratório. Entretanto, hoje no Brasil, a produção de materiais de referência é insuficiente, uma vez que muitas áreas básicas e prioritárias não são contempladas.

É fundamental a participação do governo, das indústrias, dos institutos de pesquisas, das universidades e órgãos de classe no desenvolvimento de novos tipos de materiais de referência pois isso propiciará o apoio necessário a qualificação e controle dos produtos importados e exportados e o desenvolvimento da pesquisa e tecnologia em nosso País.

7. BIBLIOGRAFIA

- Bièvre P. D. Traceability of (values carried by) reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, 5, p.224-230, 2000).
- ISO Guide 33: 2000 (2000) Uses of certified reference materials. ISO, Geneva.
- ISO Guide 34: 2000 (2000) General requirements for the competence of reference materials producers. ISO, Geneva.
- ISO Guide 35: 1989 (1989) Certification of reference materials – General and statistical principles (Em revisão). ISO, Geneva.
- Fajgelj A., Parkany M. The use of matrix reference materials in environmental analytical processes. *Accreditation and Quality Assurance*, 4, p. 488-489, 1999.
- Millar, R.G. Matrix reference materials – provision in Australia. *Accreditation and Quality Assurance*, 4, p. 371-374, 1999.
- Parkany, M., Klich, H., Rasberry, S.D. REMCO, the ISO Council Committee on Reference Materials – its first 25 years. *Accreditation and Quality Assurance*, 6, p.226-235, 2001.
- Ponçano, V.M.L.P. Implementação da Metrologia em Química no Brasil: Organização de Redes de Laboratórios e Estruturação das Atividades de Produção de Materiais de Referência. [on line] Disponível na Internet via WWW.UR: <http://www.ipt.br/arcas/cmq/files/padct.pdf>. Arquivo consultado em julho 2005.
- Rasberry, S.D. Certified reference materials in analytical chemistry – A century of NIST contribution. *Accreditation and Quality Assurance*, 6, p.96-99, 2001.
- Steger, H.F. Twenty-five years of international collaboration in reference materials via ISO/REMCO. *Accreditation and Quality Assurance*, 7, p.134-145, 2002.
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – VIM. Portaria Inmetro 029 de 1995.
- Zschunke, A. The role of reference materials. *Accreditation and Quality Assurance*, 5, p.441-445, 2000.
- Zygmunt B., Namiesnik J. Reference materials in environmental trace organic analysis. *Accreditation and Quality Assurance*, 5, p.191-197, 2000.