

PROGRAMA INTERLABORATORIAL DE **LUBRIFICANTES**

6ª Edição

Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas



anp
Agência Nacional
do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis



RELATÓRIO PRELIMINAR Programa Interlaboratorial de Lubrificantes **PIL – 6º EDIÇÃO**

Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas



anp
Agência Nacional
do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis



Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Diretor-Geral

Rodolfo Henrique de Saboia

Diretores

Symone Araújo

Dirceu Amorelli

José Cesário Cecchi

Marcelo Castilho (Diretor substituto)

Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos

Carlos Orlando Enrique da Silva - Superintendente de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos

Danielle Machado e Silva - Superintendente Adjunta de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos

Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas

Alex Rodrigues Brito de Medeiros – Coordenador do Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas

Comissão Técnica do Programa Interlaboratorial

Felipe Feitosa de Oliveira – Coordenador de Petróleo, Lubrificantes e Produtos Especiais

Cristiane Brito Costa

Igor Freitas Figueiredo

Maristela Lopes Silva Melo

Paulo Roberto Rodrigues de Matos

Coordenação de Petróleo, Lubrificantes e Produtos Especiais

Felipe Feitosa de Oliveira

Luana Maira Curvello Wutke

Bruno N. L. Bezerra de Oliveira

Luiz Filipe Paiva Brandão

Cristiane Brito Costa

Maria da Conceição Carvalho França

Euler Martins Lage

Maristela Lopes Silva Melo

Graziele Duarte Colbano

Millene Lopes Ribeiro

Gabriela Cavalcante Alvim

Paulo Roberto Pivesso

Guilherme Vianna de Melo Jacintho

Paulo Roberto Rodrigues de Matos

Helena Silva Pereira Carneiro

Vianney Oliveira dos Santos Júnior

Igor Freitas Figueiredo

Sumário

1. VISÃO GERAL	6
1.1 Objetivos.....	6
1.2 Instituições Participantes	6
2. METODOLOGIA.....	8
2.1 Amostras	8
2.2 Identificação dos participantes.....	8
2.3 Sigilo de participação	8
2.4 Homogeneidade	8
2.5 Estabilidade.....	9
2.6 Método de obtenção do valor designado.....	9
2.7 Avaliação do desempenho do participante.....	10
3. RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO	11
3.1 Resultados dos ensaios físico-químicos.....	11
3.2 Estatística robusta	17
3.3 Avaliação do ensaio de HTHS.....	45
3.4 Avaliação do ensaio de espuma.....	46
3.5 Avaliação do ensaio de magnésio	47
3.6 Avaliação do ensaio de molibdênio	48
3.7 Avaliação do ensaio de boro	49
3.8 Avaliação do ensaio de nitrogênio	50
3.9 Gráficos de desempenho	51
4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	53
4.1 Resumo do tratamento estatístico.....	53
4.2 Recomendações.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1ª versão – Data de publicação 26 de Julho de 2021

Dúvidas, sugestões e informações adicionais sobre o Programa Interlaboratorial de Lubrificantes podem ser tratados pelo e-mail: pil_anp@anp.gov.br

1. VISÃO GERAL

O Programa de Comparação Interlaboratorial em Lubrificantes da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PIL-ANP) é realizado pelo Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT), vinculado à Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos (SBQ). Este relatório apresenta a análise estatística e a discussão dos resultados obtidos pelos laboratórios participantes da sexta edição do PIL-ANP, que foi conduzida conforme as recomendações da norma ISO/IEC 17043:2011 ^[1].

1.1 Objetivos

A discussão da análise estatística dos resultados deste PIL busca, em linhas gerais, fornecer subsídios para que os laboratórios participantes possam aprimorar suas metodologias analíticas. As informações aqui contidas podem ser utilizadas para, por exemplo:

- determinar e monitorar o desempenho de laboratórios;
- identificar problemas analíticos e iniciar ações corretivas;
- fornecer confiança adicional aos clientes do laboratório.

1.2 Instituições participantes

Estão listadas abaixo, em ordem alfabética de razões sociais, todas as instituições participantes na 6ª edição do Programa Interlaboratorial de Lubrificantes.

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - CPT
- ANTON PAAR BRASIL IMP. EXP. COM. DE INSTRUMENTOS ANALÍTICOS LTDA
- BIOENERGÉTICA VALE DO PARACATU AS
- COSAN LUBRIFICANTES E ESPECIALIDADES S.A.
- DUNAX LUBRIFICANTES LTDA
- ELUS SERVIÇOS DE INSTRUMENTAÇÃO EIRELI
- ELVIN LUBRIFICANTES INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA
- ENERGIS8 AGROQUÍMICA LTDA
- ENERGIS8 INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES LTDA
- ETERNAL – INDÚSTRIA, COMÉRCIO, SERVIÇOS E TRATAMENTO DE RESÍDUOS DA AMAZÔNIA
- FUCHS LUBRIFICANTES DO BRASIL LTDA
- FUNDAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA
- GC. INDUSTRIAL IMPORTADORA E EXPORTADORA DE LUBRIFICANTES LTDA
- GTOIL DO BRASIL
- ICONIC LUBRIFICANTES S.A CTC DUQUE DE CAXIAS
- ICONIC LUBRIFICANTES S.A CTC SÃO CRISTOVÃO
- INGRAX INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE GRAXAS S.A.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - LRM
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - LBE

- LUBRIFICANTES FÊNIX LTDA.
- LUBRIMOTOR'S IND.E COM.IMP.E EXP.LTDA
- LUBRIZOL DO BRASIL ADITIVOS LTDA
- LUCHETTI LUBRIFICANTES LTDA
- LWART LUBRIFICANTES LTDA.
- MERCEDES-BENZ DO BRASIL LTDA
- PAX LUBRIFICANTES LTDA
- PETROBRAS DISTRIBUIDORA SA
- PETRONAS LUBRIFICANTES BRASIL S/A
- PROMAX PRODUTOS MÁXIMOS S/A INDÚSTRIA E COMÉRCIO
- QUANTIQ DISTRIBUIDORA LTDA
- SAFRA QUÍMICA INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES LTDA
- SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL - SENAI-LABELT
- SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL - SENAI-LELCO
- SGS DO BRASIL LTDA
- SPARK LUBRIFICANTES EIRELLI
- SRIII INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES EIRELLI
- TAMCO LUBRIFICANTES E DERIVADOS LTDA
- TECLUB INDUSTRIA E COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES LTDA
- TEST OIL DO BRASIL LTDA – EPP
- TEXSA DO BRASIL LTDA
- TG INDUSTRIA E COMERCIO DE LUBRIFICANTES E GRAXA LTDA
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
- USINA DE AÇÚCAR SANTA TEREZINHA LTDA
- YPF BRASIL COMERCIO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO LTDA

2. METODOLOGIA

2.1 Amostras

A amostra foi obtida através da mistura de óleos lubrificantes automotivos coletados pelo Programa de Monitoramento de Lubrificantes. Todas as amostras utilizadas foram consideradas conformes quanto à qualidade e possuíam o mesmo grau de viscosidade.

Ensaio de homogeneidade e estabilidade foram conduzidos, com o intuito de garantir que os resultados obtidos pelos participantes não fossem influenciados por heterogeneidade ou instabilidade.

O volume de amostra enviado a cada laboratório variou entre um e dois litros, a depender da quantidade de ensaios selecionados no formulário de inscrição. A coleta e o transporte das amostras foram de responsabilidade exclusiva do laboratório inscrito.

2.2 Identificação dos participantes

Visando preservar o sigilo dos resultados reportados no programa interlaboratorial, o código de identificação do participante foi enviado para os e-mails informados no formulário de inscrição, sendo este um código sigiloso conhecido apenas pelos representantes do laboratório e a comissão organizadora do programa.

2.3 Sigilo de participação

A coordenação deste programa mantém os códigos em absoluto sigilo e, desta forma, os mesmos só poderão ser informados a terceiros mediante uma autorização formal do responsável do laboratório participante ou solicitação de representante legal credenciado da própria empresa participante.

2.4 Homogeneidade

A avaliação da homogeneidade das amostras preparadas foi realizada a fim de evitar intercorrências causadas por eventuais falhas no processo de homogeneização. Dez amostras foram selecionadas aleatoriamente após o término do envase dos óleos. As análises físico-químicas listadas na Tabela 1 foram realizadas em duplicata. Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente seguindo o método descrito na norma ISO 13528:2015^[2], sendo constatada, ao final das análises, a homogeneidade do lote enviado aos participantes.

Tabela1 – Parâmetros de avaliação da homogeneidade das amostras.

Produto	Parâmetro	Norma
Óleo Lubrificante Automotivo	VISCOSIDADE DINÂMICA A BAIXA TEMPERATURA	ASTM D5293
	CÁLCIO	ASTM D4951
	ZINCO	ASTM D4951
	FÓSFORO	ASTM D4951

2.5 Estabilidade

A garantia da estabilidade das amostras é fundamental para que o objetivo do programa seja alcançado. Segundo a ABNT ISO Guia 30:2015 [3], a estabilidade é definida como sendo a capacidade que um material possui para manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período pré-estabelecido, quando estocado nas condições especificadas.

Durante a realização de um programa interlaboratorial, é importante que seja fornecida evidência que suporte a estabilidade das amostras para garantir que não ocorram quaisquer alterações expressivas em um dado espaço temporal. Isso significa garantir que as variações que podem ocorrer durante o período do programa são mínimas em relação ao valor designado e não afetarão a avaliação dos resultados.

Neste programa interlaboratorial, a estabilidade das amostras foi monitorada desde o período de preparação até o término das medições pelos laboratórios participantes (10/05/2021 a 28/06/2021). Foram utilizadas 12 amostras no total, sendo metade na primeira semana e o restante na última semana. Todas foram analisadas em duplicata. Os parâmetros empregados no estudo de estabilidade estão relacionados na Tabela 2.

A partir dos dados avaliados pelo método descrito na norma ISO 13528:2015^[2], ficou constatada a estabilidade dos itens de comparação para todos os ensaios realizados. O método utilizado considera fatores intrínsecos ao ensaio para o tratamento estatístico, através da variável de incerteza analítica, além do desvio padrão robusto e as médias dos dois grupos testados, conforme equação abaixo:

$$|y_1 - y_2| \leq 0,3\sigma_{pt} + 2\sqrt{u^2(y_1) + u^2(y_2)}$$

Tabela2 – Parâmetros de avaliação da estabilidade das amostras.

Produto	Parâmetro	Norma
Óleo Lubrificante Automotivo	VISCOSIDADE DINÂMICA A BAIXA TEMPERATURA	ASTM D5293
	CÁLCIO	ASTM D4951
	ZINCO	ASTM D4951
	FÓSFORO	ASTM D4951

2.6 Método de obtenção do valor designado

O valor designado ou valor real convencional foi obtido por consenso mediante tratamento robusto da média dos resultados obtidos por todos os participantes em cada ensaio, conforme indicado pela norma ISO 13528:2015, Anexo C^[2]. Esse método é baseado na mediana do conjunto de dados e sua principal característica é a atenuação do efeito dos valores dispersos (*outliers*), por meio de sucessivas iterações nas quais ocorre um ajuste de dados. Após essa etapa, são calculados os parâmetros estatísticos de média robusta e desvio padrão robusto.

2.7 Avaliação do desempenho dos participantes

Os resultados dos ensaios são avaliados por meio de uma estatística de desempenho para permitir a comparação com parâmetros preestabelecidos.

Essa comparação é realizada medindo-se a diferença entre o valor médio obtido pelo laboratório e o valor de consenso do grupo. A diferença é dividida pelo desvio padrão robusto do grupo.

Na análise dos resultados, foi utilizado o método z-score para realizar a avaliação de desempenho dos laboratórios, de acordo com a seguinte fórmula:

$$z = \frac{x_i - x_{pt}}{S_R}$$

onde:

x_i = valor obtido pelo laboratório;

x_{pt} = valor de consenso;

S_R = desvio padrão robusto do grupo.

O desempenho do laboratório é indicado de acordo com o índice z obtido:

$$|Z| \geq 3 \text{ Resultado Insatisfatório}$$

$$2 < |Z| < 3 \text{ Resultado Questionável}$$

$$|Z| \leq 2 \text{ Resultado Satisfatório}$$

O laboratório participante poderá adotar esses índices como um indicativo de melhoria contínua, de maneira a tomar ações preventivas e corretivas, caso o desempenho no programa seja questionável ou insatisfatório.

3. RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO

3.1 Resultados dos ensaios físico-químicos

Tabela 3. Média dos resultados obtidos pelos laboratórios. (Parte 1)

Ensaio	Viscosidade Cinemática a 100°C	Viscosidade Cinemática a 40°C	Índice de Viscosidade	Viscosidade Dinâmica à Baixa Temperatura	HTHS
Unidade	mm²/s (cSt)	mm²/s (cSt)	Adimensional	mPa.s	mPa.s
Metodologia	NBR 10441	NBR 10441	NBR 14358	NBR 14173	
	ASTM D445/D7042	ASTM D445/D7042	ASTM D 2270	ASTM D5293	ASTM D4741/D5481/D4683
1	18,25	154,12	133		
2	18,22	156,51	130		
3	18,60	155,20	135		
4	18,42	153,61	135	6007	
5	18,53	152,40	137	6127	
6	18,54	153,01	136	5490	
7	18,71	157,59	132	5766	
8	18,75	156,61	135		
9	18,59	154,65	135		
10	18,67	153,33	137		
11	18,51	155,20	134	6019	
12	18,49	154,00	135	6041	
13					
14	18,50	153,90	135	6106	4,84
15	18,52	151,75	137	5915	
16	18,55	154,01	135	5771	
17	18,30	199,35	101		
18	18,53	153,64	135	6121	
19	18,33	158,49	129		
20	18,46	156,75	132		
21	18,72	155,21	136		
22	18,52	152,29	136	6178	
23	18,00	149,50	134		
24	18,32	160,14	128	5628	
25	18,40	155,55			
26	18,56	153,55	136		
27	18,95	148,57	145	5926	
28	17,93	157,38	126	5784	
29					
30	18,26	153,04	134	5961	
31	151,70	18,40	136		
32	18,55	153,55	136	5938	
33	18,47	153,65	135	8682	
34	19,42	151,75	147		
35	18,59	153,00	137		
36	19,26	152,20	144	5794	
37	18,49	151,10	137	5882	
38	154,05	18,33	133	5997	
39	18,77	151,95	140	6041	
40	17,59	152,39	127	6074	
41	18,51	149,60	139		
42	18,43	154,35	134	6121	4,7
43					
44	18,09	154,84			
45	18,53	154,00	135	6191	
46	18,29	149,21	137		

Tabela 4. Média dos resultados obtidos pelos laboratórios. (Parte 2)

Ensaio	Ponto de Fulgor	Ponto de Fluidez	Perda por Evaporação - NOACK	Espuma - Sequência II (Tendência)	IBT (TBN)
Unidade	°C	°C	%	mL	mgKOH/g
Metodologia	NBR 11341	NBR 11349 NBR 15468	NBR 14157-2	NBR 14235	NBR 5798
	ASTM D92	ASTM D97/D5950/ D7346	ASTM D5800 (Proced B)	ASTM D892	ASTM D2896
1	229,0	-12	9,4		
2				0	6,5
3	236,0	-30			
4	228,0	-27	5,3	0	6,4
5		-36	8,8		6,4
6	228,0	-27	6,6	10	7,8
7	240,0			20	
8	247,0		7,4		
9	235,0		7,1	0	7,4
10	242,0	-12			
11		-20			
12	234,0	-30	6,7	0	6,6
13					
14	243,0	-18	7,4	0	6,5
15	235,0	-23		10	6,4
16	222,0	-27			7,0
17	239,0				8,1
18	226,0	-24		10	6,0
19	242,0				
20	233,0	-27			
21	245,0	-24			
22	236,0	-24		0	5,9
23	249,0	-27	1,3	50	8,0
24	227,0	-18	7,3		
25					
26	244,0				
27	236,0	-21			6,4
28	245,0	-35	8,0	10	6,7
29					
30	240,0	-33	7,3	10	6,4
31	244,0	-26			
32	237,0	-18		10	6,4
33	240,7	-15		10	
34	230,0			0	5,3
35					7,9
36		-29	7,5		
37		-27	7,3	10	
38	228,0		8,4		4,8
39	246,0	-28	9,7	10	5,8
40	249,0	-15	7,6	0	6,4
41	228,0				
42	242,0	-24	8,4	20	6,5
43					
44	232,0				
45	235,0	-27		10	6,3
46	240,0	-21	6,9		

Tabela 5. Média dos resultados obtidos pelos laboratórios. (Parte 3)

Ensaio	Estabilidade ao Cisalhamento - 30 ciclos	Estabilidade ao Cisalhamento - 30 ciclos - perda	Cálcio	Zinco	Enxofre
Unidade	mm ² /s (cSt)	% m/m	% m/m	% m/m	% m/m
Metodologia	NBR 14325	NBR 14325	NBR 14786 NBR 14066	NBR 14786 NBR 14066	NBR 14786 BR 14533
	ASTM D6278/D7109	ASTM D6278/D7109	ASTMD4951/D4628/ D6481/D7751	ASTMD4951/D4628/ D6481/D7751	ASTM D4951/D6481/ D4294/D2622/D7751
1	15,54	14,85	0,524	0,110	0,204
2			0,213	0,111	0,615
3					
4			0,175	0,119	0,591
5			0,202	0,111	0,456
6	13,92	24,94			
7			0,188	0,105	0,455
8					
9	15,35	17,43	0,197	0,115	0,518
10			0,190	0,120	0,508
11			0,195	0,106	0,432
12			0,021	0,113	0,492
13					
14	14,82	19,92	0,206	0,120	0,488
15			0,202	0,123	0,509
16			0,202	0,112	0,511
17					
18			0,197	0,106	0,515
19					
20			0,201	0,111	
21					
22			0,192	0,121	0,525
23			0,180	0,103	0,169
24			0,203	0,119	0,526
25					
26			0,214	0,109	0,550
27					
28	15,25	14,95	0,186	0,107	0,572
29					
30	15,35	15,94	0,191	0,113	0,451
31					
32	15,24	17,71	0,196	0,114	0,538
33			0,141	0,117	0,685
34			1449,500	715,900	3907,880
35					
36	14,97	22,25	1820,550	1092,050	5024,900
37			0,207	0,099	
38			0,215	0,116	
39	15,32	18,24			
40	14,56	17,25	2003,300	1113,450	5514,500
41					
42			0,206	0,109	0,562
43			0,186	0,115	0,510
44					
45	15,37	17,75	0,221	0,119	0,564
46	14,83	18,99	0,171	0,100	0,290

Tabela 6. Média dos resultados obtidos pelos laboratórios. (Parte 4)

Ensaio	Magnésio	Fósforo	Molibdênio	Boro	Nitrogênio
Unidade	% m/m	% m/m	% m/m	% m/m	% m/m
Metodologia	NBR 14786 NBR 14066	NBR 14786	NBR 14786	NBR 14786	
	ASTMD4951/D4628/ D6481/D7751	ASTMD4951/D6481/ D6595	ASTMD4951/D7751	ASTMD4951	ASTM D5291/D5762
1		0,099			
2	0,000	0,094	0,000	0,000	0,066
3					
4	0,056	0,089	0,008		
5	0,001	0,099	0,006	0,000	0,045
6					
7	0,000	0,088	0,009		
8					
9		0,089	0,008		
10	0,001	0,097	66,700		0,200
11	0,001	0,094	0,008		
12	0,000	0,101	0,008	0,000	0,060
13					
14	0,000	0,105	0,008	0,001	
15		0,100			
16		0,093			
17			0,000		
18		0,094	0,008		
19					
20		0,105	0,009		
21					
22	0,028	0,123	0,015	0,014	
23		0,080			
24		0,102			
25					
26	0,001	0,100	0,009	0,000	
27					
28		0,106	0,008		
29					
30		0,095			
31					
32		0,094			
33	0,002	0,087	0,007	0,005	
34	5,302	911,600	56,325	7,561	
35					
36	592,700	676,500	103,050		
37					
38	0,001	0,097	0,008	0,001	
39					
40		1068,700	75,600		
41					
42	0,001	0,096	0,008	0,000	
43					
44					
45	0,001	0,108	0,009	0,001	
46		0,092			

As Tabelas 7, 8, 9 e 10 trazem a relação de ensaios com resultados questionáveis, insatisfatórios, não realizados ou excluídos apresentados após a aplicação de estatística robusta e cálculos de z-score (ou z'-score, quando aplicável).

Tabela 7. Relação de ensaios com resultados questionáveis (q), insatisfatórios (i), não realizados (n) para a amostra de óleo lubrificante automotivo após a aplicação de estatística robusta e cálculo de z-score (ou z'-score, quando aplicável). (Parte 1).

Ensaio	Identificação do laboratório											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Viscosidade Cinemática a 100°C												
Viscosidade Cinemática a 40°C												
Índice de Viscosidade												
Viscosidade dinâmica à baixa temperatura	n	n	n			q		n	n	n		
Ponto de Fulgor		n			n						n	
Ponto de Fluidez		n					n	n	n			
Perda por evaporação - Noack		n	n	q			n			n	n	
IBT/TBN	n		n			i	n	n	q	n	n	
Estabilidade ao cisalhamento (Viscosidade)		n	n	n	n	i	n	n		n	n	n
Estabilidade ao cisalhamento (Perda)		n	n	n	n	q	n	n		n	n	n
Cálcio	i		n			n		n				i
Zinco			n			n		n				
Enxofre	i		n			n		n				
Fósforo			n			n		n				
Total de ensaios realizados	12	8	5	12	11	10	9	5	12	9	9	12
Resultados satisfatórios	83%	100%	100%	92%	100%	60%	100%	100%	92%	100%	100%	92%
Resultados insatisfatórios	17%	0%	0%	0%	0%	20%	0%	0%	0%	0%	0%	8%
Resultados questionáveis	0%	0%	0%	8%	0%	20%	0%	0%	8%	0%	0%	0%

Tabela 8. Relação de ensaios com resultados questionáveis (q), insatisfatórios (i), não realizados (n) para a amostra de óleo lubrificante automotivo após a aplicação de estatística robusta e cálculo de z-score (ou z'-score, quando aplicável). (Parte 2).

Ensaio	Identificação do laboratório											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Viscosidade Cinemática a 100°C	n										i	
Viscosidade Cinemática a 40°C	n				i		q					q
Índice de Viscosidade	n				i		q					q
Viscosidade dinâmica à baixa temperatura	n				n		n	n	n		n	
Ponto de Fulgor	n											
Ponto de Fluidez	n				n		n					
Perda por evaporação - Noack	n		n	n	n	n	n	n	n	n	i	
IBT/TBN	n				i		n	n	n		i	n
Estabilidade ao cisalhamento (Viscosidade)	n		n	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Estabilidade ao cisalhamento (Perda)	n		n	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Cálcio	n				n		n		n			
Zinco	n				n		n		n			
Enxofre	n				n		n	n	n		i	
Fósforo	n				n		n		n	i	q	
Total de ensaios realizados	0	14	11	11	5	11	4	8	5	11	11	11
Resultados satisfatórios	0%	100%	100%	100%	40%	100%	50%	100%	100%	91%	55%	82%
Resultados insatisfatórios	0%	0%	0%	0%	60%	0%	0%	0%	0%	9%	36%	0%
Resultados questionáveis	0%	0%	0%	0%	0%	0%	50%	0%	0%	0%	9%	18%

Tabela 9. Relação de ensaios com resultados questionáveis (q), insatisfatórios (i), não realizados (n) para a amostra de óleo lubrificante automotivo após a aplicação de estatística robusta e cálculo de z-score (ou z'-score, quando aplicável). (Parte 3).

	Identificação do laboratório											
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Viscosidade Cinemática a 100°C			q	i	n		e			i		i
Viscosidade Cinemática a 40°C			q		n		e					
Índice de Viscosidade	n		i	i	n					i		i
Viscosidade dinâmica à baixa temperatura	n	n			n		n		i			
Ponto de Fulgor	n	n			n						n	n
Ponto de Fluidez	n	n			n					n	n	
Perda por evaporação - Noack	n	n	n		n		n	n	n	n	n	
IBT/TBN	n	n			n		n		n	q	i	n
Estabilidade ao cisalhamento (Viscosidade)	n	n	n		n		n		n	n	n	
Estabilidade ao cisalhamento (Perda)	n	n	n		n		n		n	n	n	
Cálcio	n		n		n		n		i	e	n	e
Zinco	n		n		n		n			e	n	e
Enxofre	n		n		n		n		q	e	n	e
Fósforo	n		n		n		n			e	n	e
Total de ensaios realizados	2	8	7	14	0	14	5	13	10	10	5	12
Resultados satisfatórios	100%	100%	57%	86%	0%	100%	60%	100%	70%	30%	80%	50%
Resultados insatisfatórios	0%	0%	14%	14%	0%	0%	0%	0%	20%	20%	20%	17%
Resultados questionáveis	0%	0%	29%	0%	0%	0%	0%	0%	10%	10%	0%	0%

Tabela 10. Relação de ensaios com resultados questionáveis (q), insatisfatórios (i), não realizados (n) para a amostra de óleo lubrificante automotivo após a aplicação de estatística robusta e cálculo de z-score (ou z'-score, quando aplicável). (Parte 4).

	Identificação do laboratório									
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Viscosidade Cinemática a 100°C		e		i			n	q		
Viscosidade Cinemática a 40°C		e					n			q
Índice de Viscosidade				q			n	n		
Viscosidade dinâmica à baixa temperatura					n		n	n		n
Ponto de Fulgor	n						n			
Ponto de Fluidez		n			n		n	n		
Perda por evaporação - Noack			q		n		n	n	n	
IBT/TBN	n	i			n		n	n		n
Estabilidade ao cisalhamento (Viscosidade)	n	n			n	n	n	n	n	
Estabilidade ao cisalhamento (Perda)	n	n			n	n	n	n	n	
Cálcio			n	e	n			n		
Zinco			n	e	n			n		
Enxofre	n	n	n	e	n			n		i
Fósforo	n		n	e	n		n	n		
Total de ensaios realizados	8	10	10	14	4	12	3	3	11	12
Resultados satisfatórios	100%	70%	90%	57%	100%	100%	100%	67%	100%	83%
Resultados insatisfatórios	0%	10%	0%	7%	0%	0%	0%	0%	0%	8%
Resultados questionáveis	0%	0%	10%	7%	0%	0%	0%	33%	0%	8%

3.2 Estatística robusta

3.2.1 - Viscosidade cinemática a 100°C

Normas: ASTM D445/ASTM 7042/NBR 10441

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
40	17,59	-0,91	-5,69	Insatisfatório
28	17,93	-0,57	-3,56	Insatisfatório
23	18,00	-0,50	-3,12	Insatisfatório
44	18,09	-0,41	-2,55	Questionável
2	18,22	-0,28	-1,74	
1	18,25	-0,25	-1,55	
30	18,26	-0,24	-1,49	
46	18,29	-0,21	-1,30	
17	18,30	-0,20	-1,24	
24	18,32	-0,18	-1,11	
19	18,33	-0,17	-1,05	
25	18,40	-0,10	-0,61	
4	18,42	-0,08	-0,48	
42	18,43	-0,07	-0,42	
20	18,46	-0,04	-0,23	
33	18,47	-0,03	-0,17	
12	18,49	-0,01	-0,04	
37	18,49	-0,01	-0,04	
14	18,50	0,00	0,02	
11	18,51	0,01	0,08	
41	18,51	0,01	0,08	
15	18,52	0,02	0,15	
22	18,52	0,02	0,15	
5	18,53	0,03	0,21	
18	18,53	0,03	0,21	
45	18,53	0,03	0,21	
6	18,54	0,04	0,27	
16	18,55	0,05	0,33	
32	18,55	0,05	0,33	
26	18,56	0,06	0,40	
9	18,59	0,09	0,59	
35	18,59	0,09	0,59	
3	18,60	0,10	0,65	
10	18,67	0,17	1,09	
7	18,71	0,21	1,34	
21	18,72	0,22	1,40	
8	18,75	0,25	1,59	
39	18,77	0,27	1,72	
27	18,95	0,45	2,85	Questionável
36	19,26	0,76	4,79	Insatisfatório
34	19,42	0,92	5,80	Insatisfatório

nº de Resultados Satisfatórios	34
Média Robusta	18,50
Desvio Padrão Robusto	0,16
Mediana	18,51
Média Aritmética	18,49
Desvio Padrão Aritmético	0,31
Reprodutibilidade do grupo	0,46
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	18,97
3 sigma Abaixo	18,02

Figura 1. Representação das médias dos resultados obtidos para viscosidade cinemática a 100 °C.

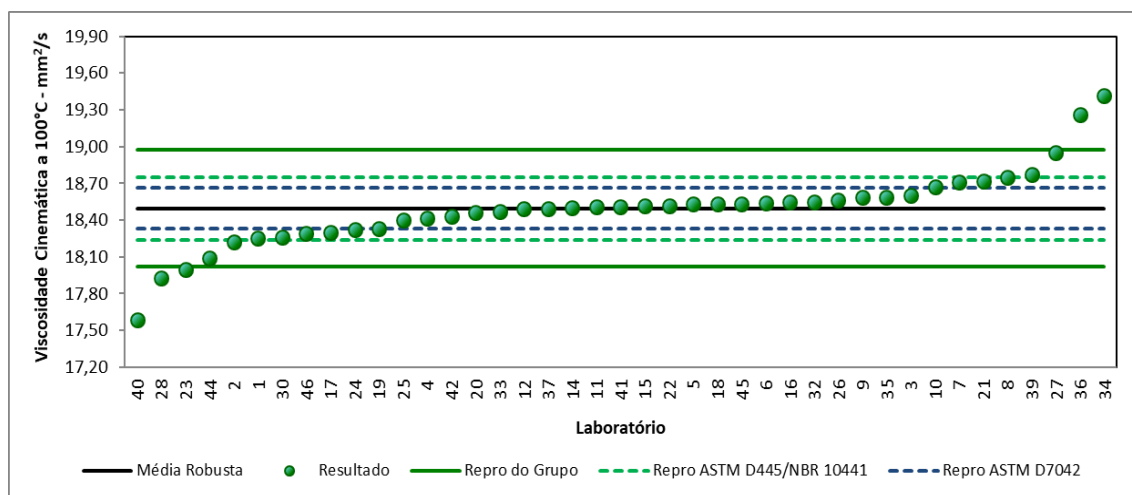
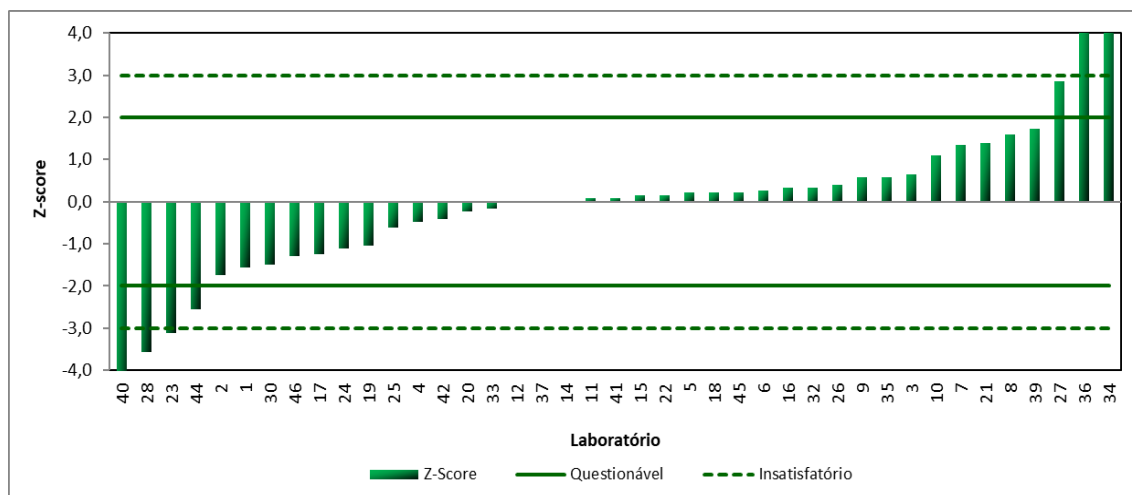


Figura 2. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: viscosidade cinemática a 100 °C.

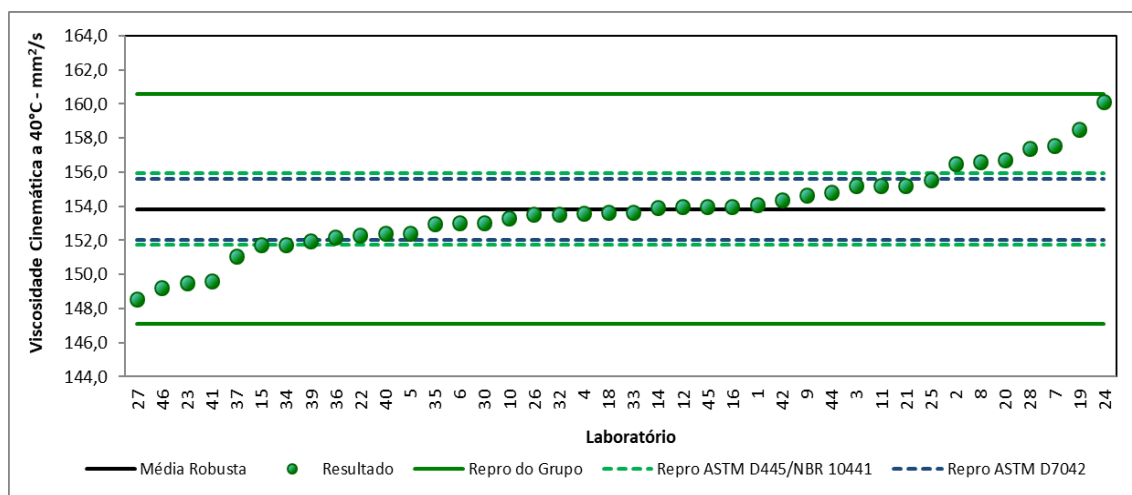


3.2.2 - Viscosidade cinemática a 40°C

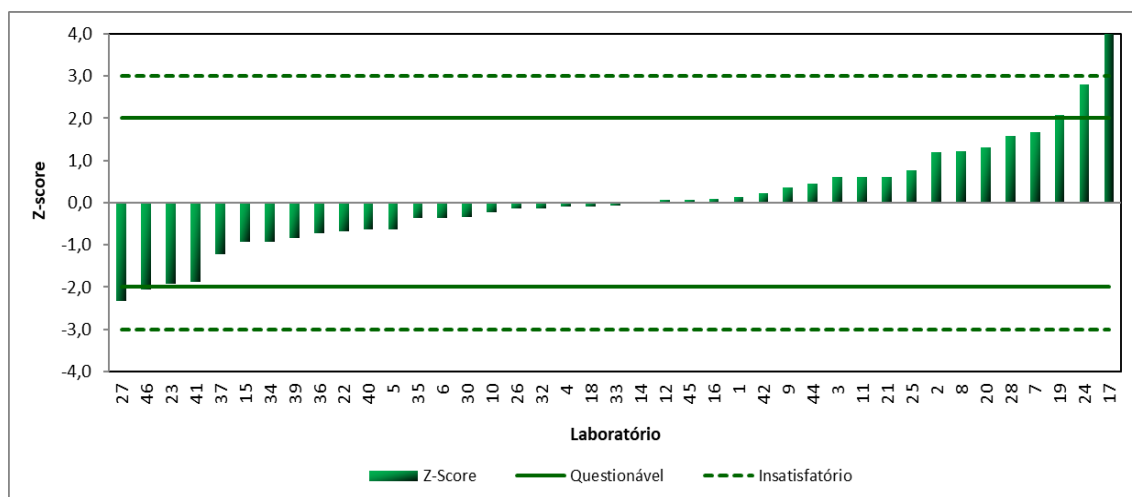
Normas: ASTM D445/ASTM 7042/NBR 10441

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
27	148,6	-5,27	-2,34	Questionável
46	149,2	-4,63	-2,06	Questionável
23	149,5	-4,34	-1,93	
41	149,6	-4,24	-1,88	
37	151,1	-2,74	-1,22	
15	151,8	-2,09	-0,93	
34	151,8	-2,09	-0,93	
39	152,0	-1,89	-0,84	
36	152,2	-1,64	-0,73	
22	152,3	-1,55	-0,69	
40	152,4	-1,45	-0,64	
5	152,4	-1,44	-0,64	
35	153,0	-0,84	-0,37	
6	153,0	-0,83	-0,37	
30	153,0	-0,80	-0,35	
10	153,3	-0,51	-0,23	
26	153,6	-0,29	-0,13	
32	153,6	-0,29	-0,13	
4	153,6	-0,23	-0,10	
18	153,6	-0,20	-0,09	
33	153,7	-0,19	-0,08	
14	153,9	0,06	0,03	
12	154,0	0,16	0,07	
45	154,0	0,16	0,07	
16	154,0	0,17	0,08	
1	154,1	0,28	0,13	
42	154,4	0,51	0,23	
9	154,7	0,81	0,36	
44	154,8	1,00	0,45	
3	155,2	1,36	0,61	
11	155,2	1,36	0,61	
21	155,2	1,37	0,61	
25	155,6	1,71	0,76	
2	156,5	2,67	1,19	
8	156,6	2,77	1,23	
20	156,8	2,91	1,30	
28	157,4	3,54	1,58	
7	157,6	3,75	1,67	
19	158,5	4,65	2,07	Questionável
24	160,1	6,30	2,80	Questionável
17	199,4	45,51	20,24	Insatisfatório

Nº de Resultados Satisfatórios	36
Média Robusta	153,8
Desvio Padrão Robusto	2,2
Mediana	153,7
Média Aritmética	154,9
Desvio Padrão Aritmético	7,5
Reprodutibilidade do grupo	6,4
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	160,6
3 sigma Abaixo	147,1

Figura 3. Representação das médias dos resultados obtidos para viscosidade cinemática a 40 °C.

Observação: O laboratório 17 foi excluído da escala para facilitar a leitura do gráfico.

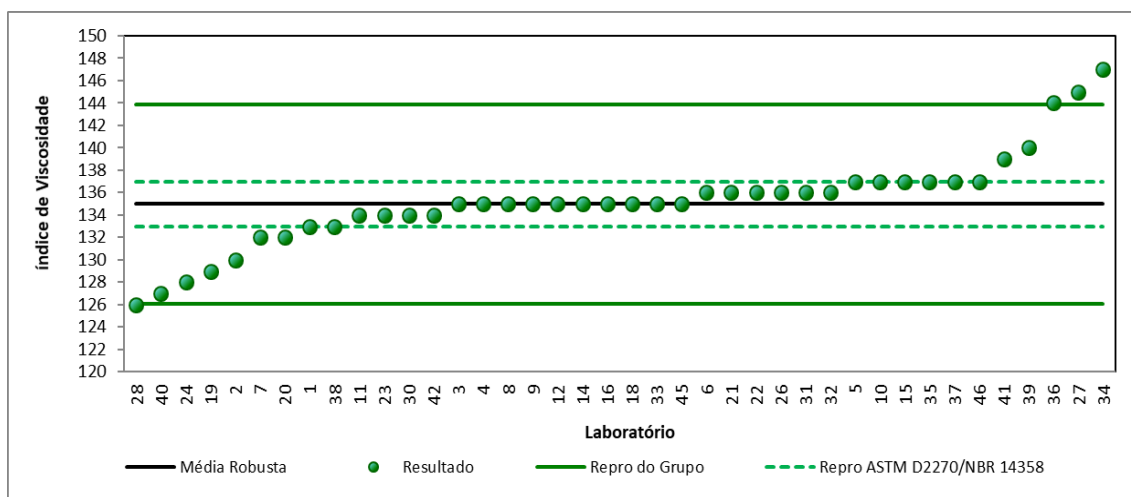
Figura 4. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: viscosidade cinemática a 40 °C.

3.2.3 - Índice de viscosidade

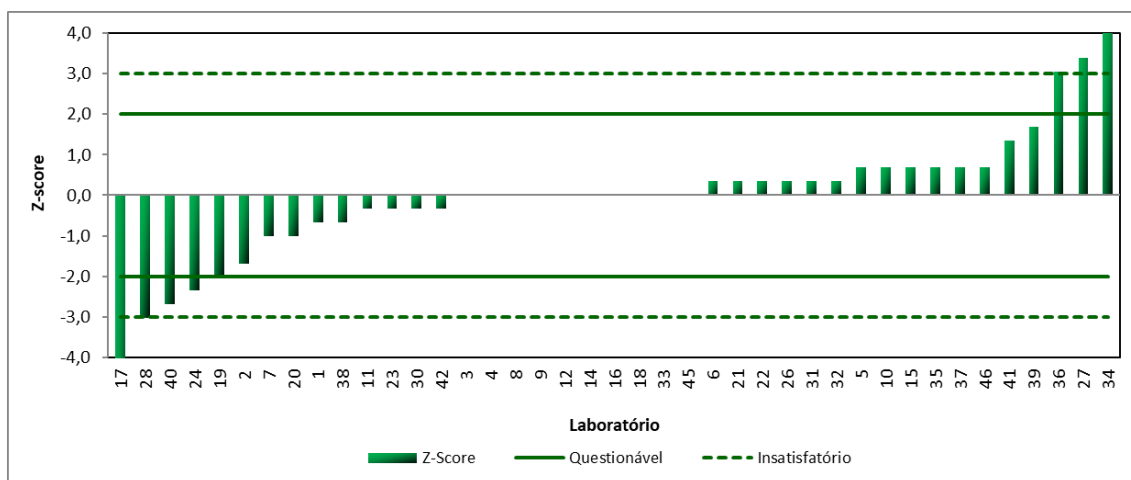
Normas: ASTM D2270/NBR 14358

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
17	101	-34	-11,47	Insatisfatório
28	126	-9	-3,03	Insatisfatório
40	127	-8	-2,69	Questionável
24	128	-7	-2,35	Questionável
19	129	-6	-2,02	Questionável
2	130	-5	-1,68	
7	132	-3	-1,00	
20	132	-3	-1,00	
1	133	-2	-0,67	
38	133	-2	-0,67	
11	134	-1	-0,33	
23	134	-1	-0,33	
30	134	-1	-0,33	
42	134	-1	-0,33	
3	135	0	0,01	
4	135	0	0,01	
8	135	0	0,01	
9	135	0	0,01	
12	135	0	0,01	
14	135	0	0,01	
16	135	0	0,01	
18	135	0	0,01	
33	135	0	0,01	
45	135	0	0,01	
6	136	1	0,35	
21	136	1	0,35	
22	136	1	0,35	
26	136	1	0,35	
31	136	1	0,35	
32	136	1	0,35	
5	137	2	0,68	
10	137	2	0,68	
15	137	2	0,68	
35	137	2	0,68	
37	137	2	0,68	
46	137	2	0,68	
41	139	4	1,36	
39	140	5	1,70	
36	144	9	3,05	Insatisfatório
27	145	10	3,38	Insatisfatório
34	147	12	4,06	Insatisfatório

Nº de Resultados Satisfatórios	33
Média Robusta	135
Desvio Padrão Robusto	2,96
Mediana	135
Média Aritmética	134
Desvio Padrão Aritmético	6,75
Reprodutibilidade do grupo	8,47
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	144
3 sigma Abaixo	126

Figura 5. Representação das médias dos resultados obtidos para índice de viscosidade.

Observação: Os laboratórios 17 e 34 foram excluídos da escala para facilitar a leitura do gráfico.

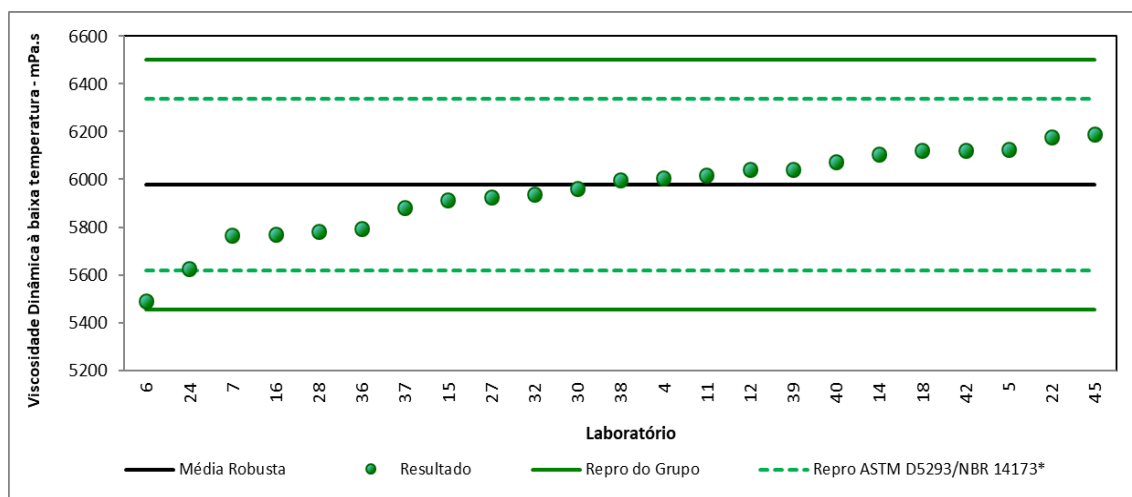
Figura 6. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: índice de viscosidade.

3.2.4 - Viscosidade dinâmica à baixa temperatura

Normas: ASTM D5293/NBR 14173

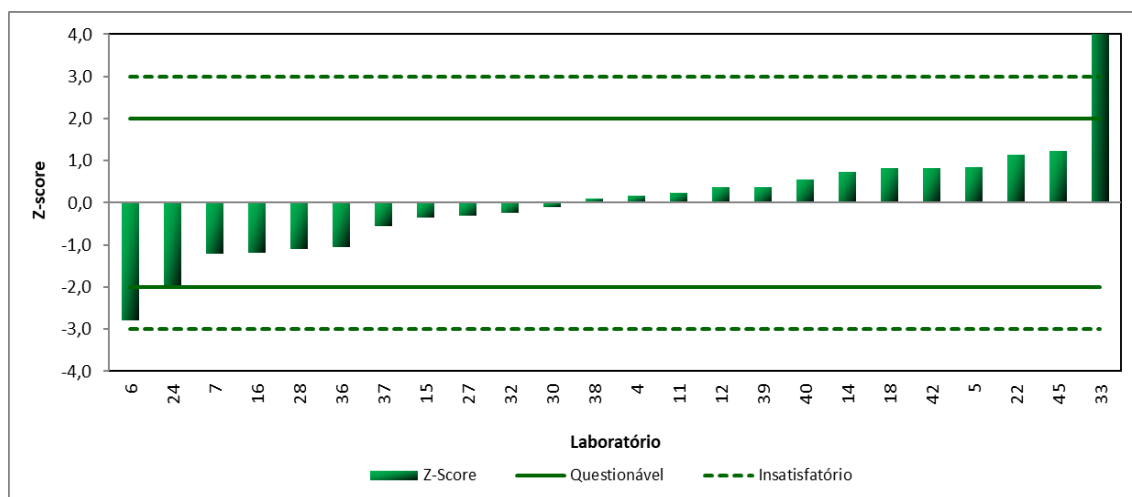
Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
6	5490	-488	-2,79	Questionável
24	5628	-350	-2,00	
7	5766	-212	-1,21	
16	5771	-207	-1,18	
28	5784	-194	-1,11	
36	5794	-184	-1,05	
37	5882	-96	-0,55	
15	5915	-63	-0,36	
27	5926	-52	-0,30	
32	5938	-40	-0,23	
30	5961	-17	-0,10	
38	5997	19	0,11	
4	6007	29	0,16	
11	6019	41	0,23	
12	6041	63	0,36	
39	6041	63	0,36	
40	6074	96	0,55	
14	6106	128	0,73	
18	6121	143	0,82	
42	6121	143	0,82	
5	6127	149	0,85	
22	6178	200	1,14	
45	6191	213	1,22	
33	8682	2704	15,46	Insatisfatório

Nº de Resultados Satisfatórios	22
Média Robusta	5978
Desvio Padrão Robusto	175
Mediana	6002
Média Aritmética	6065
Desvio Padrão Aritmético	584
Reprodutibilidade do grupo	512
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	6503
3 sigma Abaixo	5453

Figura 7. Representação das médias dos resultados para viscosidade dinâmica à baixa temperatura.

Observação: O laboratório 33 foi excluído da escala para facilitar a leitura do gráfico.

* Reprodutibilidade para o ensaio resfriado termoeletricamente.

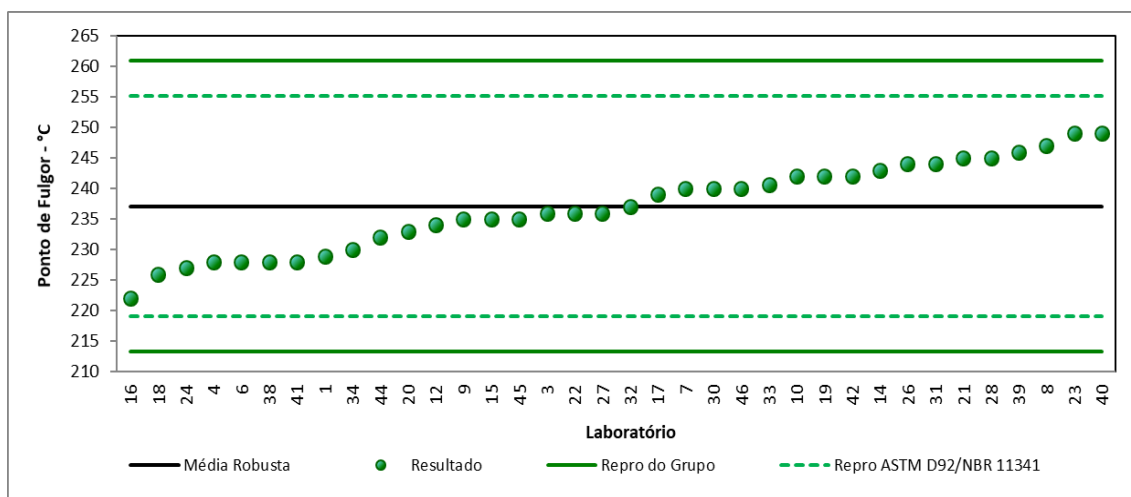
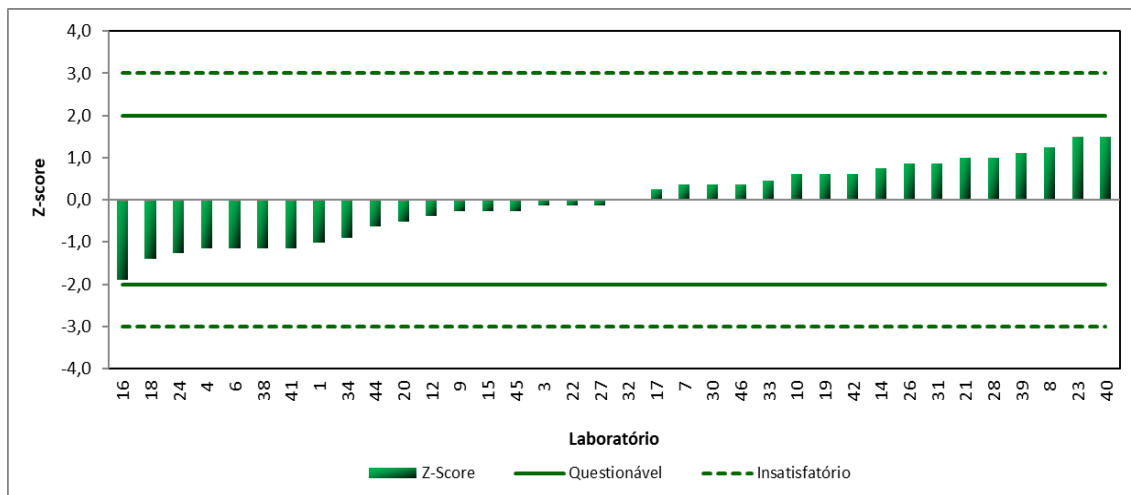
Figura 8. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: viscosidade dinâmica à baixa temperatura.

3.2.5 - Ponto de fulgor

Normas: ASTM D92/NBR 11341

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
16	222,0	-15,1	-1,90	
18	226,0	-11,1	-1,40	
24	227,0	-10,1	-1,27	
4	228,0	-9,1	-1,15	
6	228,0	-9,1	-1,15	
38	228,0	-9,1	-1,15	
41	228,0	-9,1	-1,15	
1	229,0	-8,1	-1,02	
34	230,0	-7,1	-0,90	
44	232,0	-5,1	-0,64	
20	233,0	-4,1	-0,52	
12	234,0	-3,1	-0,39	
9	235,0	-2,1	-0,27	
15	235,0	-2,1	-0,27	
45	235,0	-2,1	-0,27	
3	236,0	-1,1	-0,14	
22	236,0	-1,1	-0,14	
27	236,0	-1,1	-0,14	
32	237,0	-0,1	-0,01	
17	239,0	1,9	0,24	
7	240,0	2,9	0,36	
30	240,0	2,9	0,36	
46	240,0	2,9	0,36	
33	240,7	3,6	0,45	
10	242,0	4,9	0,62	
19	242,0	4,9	0,62	
42	242,0	4,9	0,62	
14	243,0	5,9	0,74	
26	244,0	6,9	0,87	
31	244,0	6,9	0,87	
21	245,0	7,9	0,99	
28	245,0	7,9	0,99	
39	246,0	8,9	1,12	
8	247,0	9,9	1,25	
23	249,0	11,9	1,50	
40	249,0	11,9	1,50	

Nº de Resultados Satisfatórios	36
Média Robusta	237,1
Desvio Padrão Robusto	7,9
Mediana	236,5
Média Aritmética	237,0
Desvio Padrão Aritmético	7,2
Reprodutibilidade do grupo	22,8
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	260,9
3 sigma Abaixo	213,3

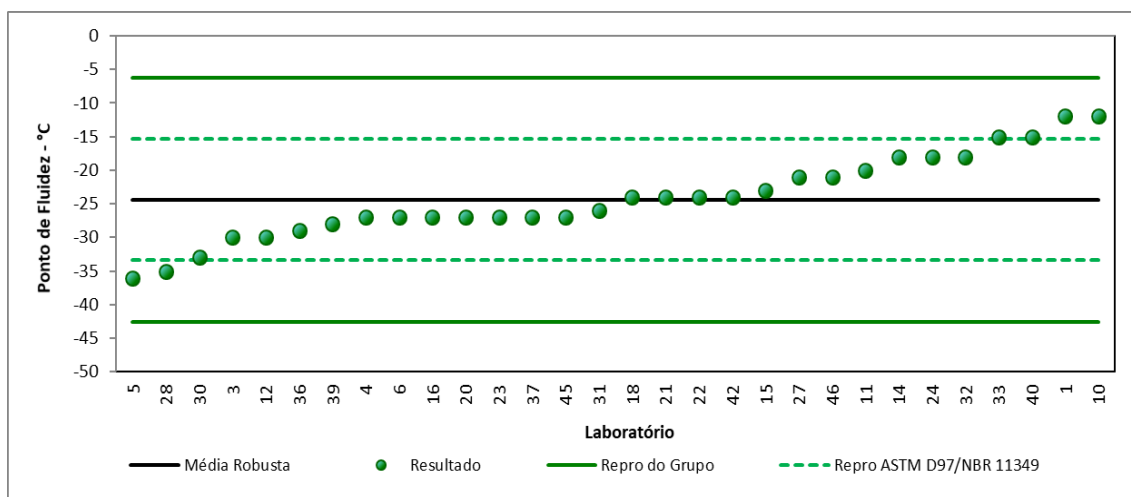
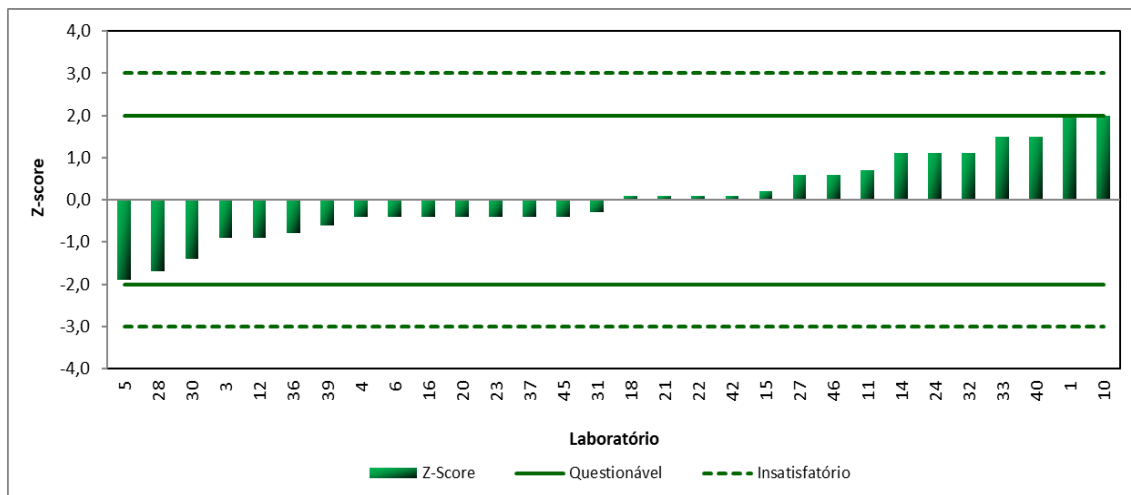
Figura 9. Representação das médias dos resultados obtidos para o ensaio de ponto de fulgor.**Figura 10.** Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: ponto de fulgor.

3.2.6 - Ponto de fluidez

Normas: ASTM D97/ASTM D5950/ /NBR 11349/NBR 15468

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
5	-36	-12	-1,90	
28	-35	-11	-1,70	
30	-33	-9	-1,40	
3	-30	-6	-0,90	
12	-30	-6	-0,90	
36	-29	-5	-0,80	
39	-28	-4	-0,60	
4	-27	-3	-0,40	
6	-27	-3	-0,40	
16	-27	-3	-0,40	
20	-27	-3	-0,40	
23	-27	-3	-0,40	
37	-27	-3	-0,40	
45	-27	-3	-0,40	
31	-26	-2	-0,30	
18	-24	0	0,10	
21	-24	0	0,10	
22	-24	0	0,10	
42	-24	0	0,10	
15	-23	1	0,20	
27	-21	3	0,60	
46	-21	3	0,60	
11	-20	4	0,70	
14	-18	6	1,10	
24	-18	6	1,10	
32	-18	6	1,10	
33	-15	9	1,50	
40	-15	9	1,50	
1	-12	12	2,00	
10	-12	12	2,00	

Nº de Resultados Satisfatórios	30
Média Robusta	-24
Desvio Padrão Robusto	6
Mediana	-25
Média Aritmética	-24
Desvio Padrão Aritmético	6
Reprodutibilidade do grupo	18
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	-6
3 sigma Abaixo	-43

Figura 11. Representação das médias dos resultados obtidos para o ensaio de ponto de fluidez.**Figura 12.** Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: ponto de fluidez.

3.2.7 - Perda por Evaporação - Noack

Normas: ASTM D5800 (Procedimento B)/NBR 14157-2

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
23	1,3	-6,2	-6,50	Insatisfatório
4	5,3	-2,2	-2,30	Questionável
6	6,6	-0,9	-0,90	
12	6,7	-0,8	-0,80	
46	6,9	-0,6	-0,60	
9	7,1	-0,4	-0,40	
24	7,3	-0,2	-0,20	
30	7,3	-0,2	-0,20	
37	7,3	-0,2	-0,20	
8	7,4	-0,1	-0,10	
14	7,4	-0,1	-0,10	
36	7,5	0,0	0,00	
40	7,6	0,1	0,10	
28	8,0	0,5	0,50	
38	8,4	0,9	0,90	
42	8,4	0,9	0,90	
5	8,8	1,3	1,40	
1	9,4	1,9	2,00	
39	9,7	2,2	2,30	Questionável

Nº de Resultados Satisfatórios	16
Média Robusta	7,5
Desvio Padrão Robusto	0,95
Mediana	7,4
Média Aritmética	7,3
Desvio Padrão Aritmético	1,8
Repro do grupo	2,8
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	10,4
3 sigma Abaixo	4,6

Figura 13. Representação das médias dos resultados obtidos para o ensaio de perda por evaporação Noack.

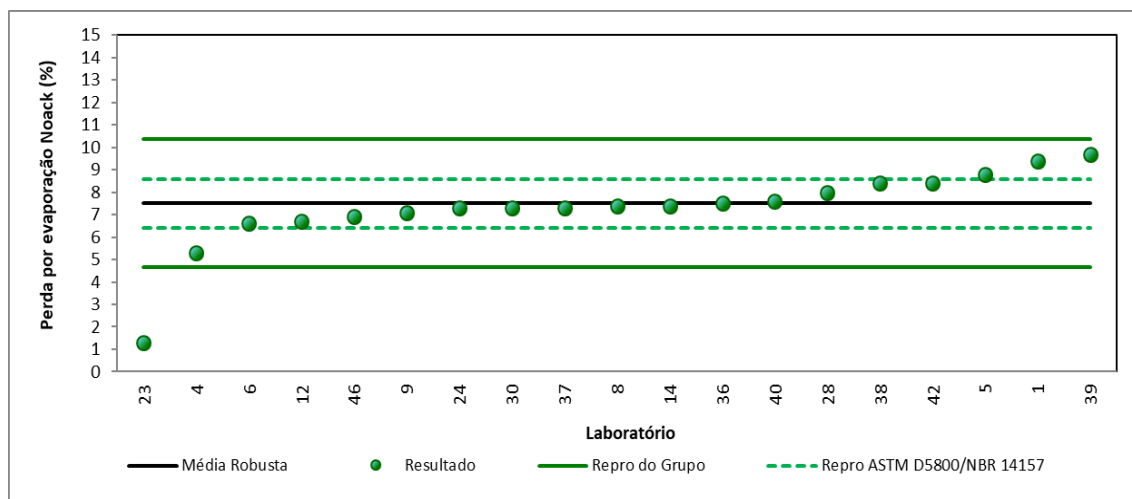
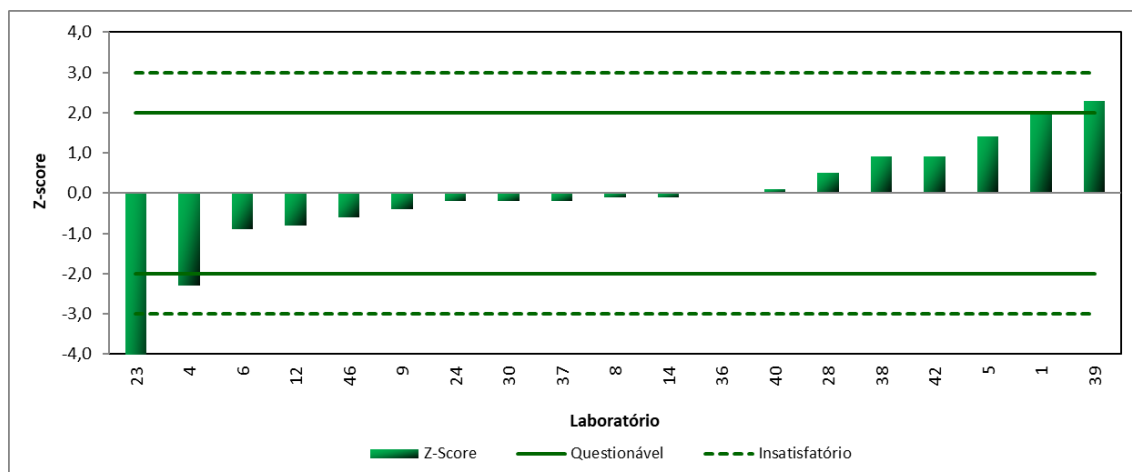


Figura 14. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: perda por evaporação Noack.



3.2.8 - IBT (TBN)

Normas: ASTM D2896/NBR 5798

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
38	4,80	-1,70	-4,00	Insatisfatório
34	5,30	-1,20	-2,80	Questionável
39	5,80	-0,70	-1,60	
22	5,90	-0,60	-1,40	
18	6,00	-0,50	-1,20	
45	6,30	-0,20	-0,50	
4	6,40	-0,10	-0,20	
5	6,40	-0,10	-0,20	
15	6,40	-0,10	-0,20	
27	6,40	-0,10	-0,20	
30	6,40	-0,10	-0,20	
32	6,40	-0,10	-0,20	
40	6,40	-0,10	-0,20	
2	6,50	0,00	0,00	
14	6,50	0,00	0,00	
42	6,50	0,00	0,00	
12	6,60	0,10	0,20	
28	6,70	0,20	0,50	
16	7,00	0,50	1,20	
9	7,40	0,90	2,10	Questionável
6	7,80	1,30	3,00	Insatisfatório
35	7,90	1,40	3,30	Insatisfatório
23	8,00	1,50	3,50	Insatisfatório
17	8,10	1,60	3,70	Insatisfatório

Nº de Resultados Satisfatórios	17
Média Robusta	6,50
Desvio Padrão Robusto	0,43
Mediana	6,40
Média Aritmética	6,58
Desvio Padrão Aritmético	0,81
Repro do grupo	1,25
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	7,78
3 sigma Abaixo	5,22

Figura 15. Representação das médias dos resultados obtidos para o ensaio de número de basicidade.

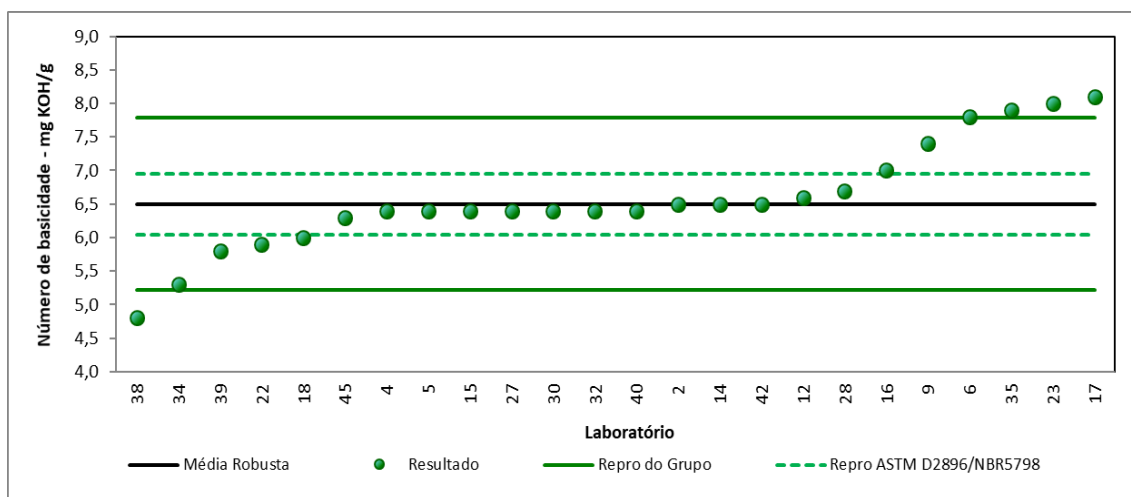
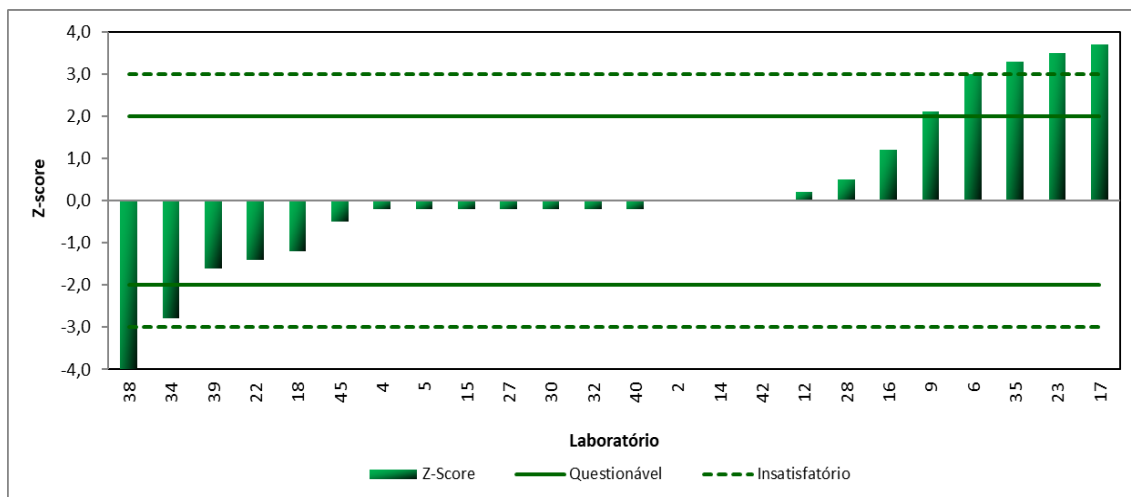


Figura 16. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: número de basicidade.



3.2.9 - Estabilidade ao cisalhamento – 30 ciclos

Normas: ASTM D6278/ASTM D7109/NBR 14325

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
6	13,92	-1,22	-3,94	Insatisfatório
40	14,56	-0,58	-1,87	
14	14,82	-0,32	-1,03	
46	14,83	-0,31	-0,99	
36	14,97	-0,17	-0,54	
32	15,24	0,10	0,33	
28	15,25	0,11	0,37	
39	15,32	0,18	0,59	
9	15,35	0,21	0,69	
30	15,35	0,21	0,69	
45	15,37	0,23	0,76	
1	15,54	0,40	1,31	

Nº de Resultados Satisfatórios	11
Média Robusta	15,14
Desvio Padrão Robusto	0,31
Mediana	15,25
Média Aritmética	15,04
Desvio Padrão Aritmético	0,46
Repro do grupo	0,96
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	16,06
3 sigma Abaixo	14,21

Figura 17. Representação das médias dos resultados para o ensaio de estabilidade ao cisalhamento.

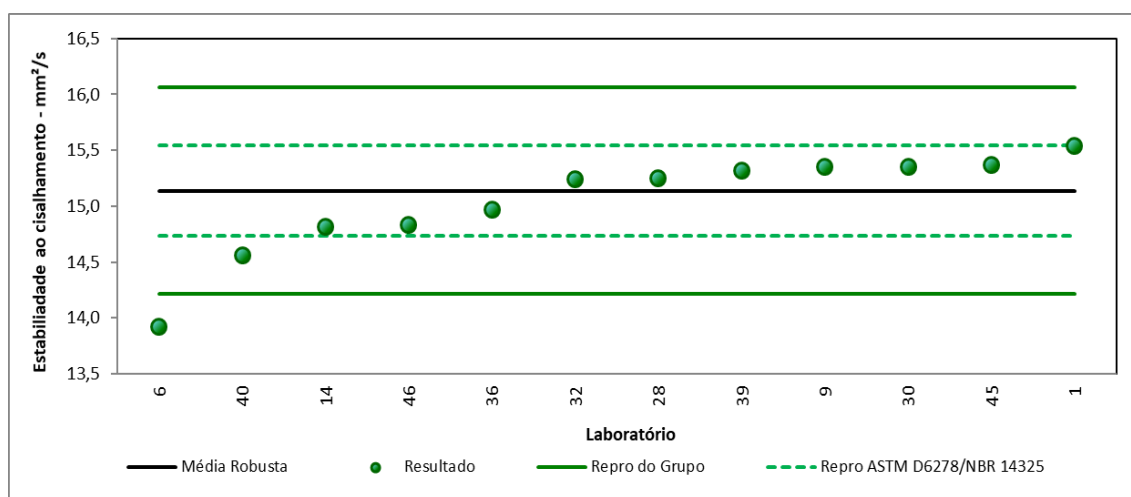
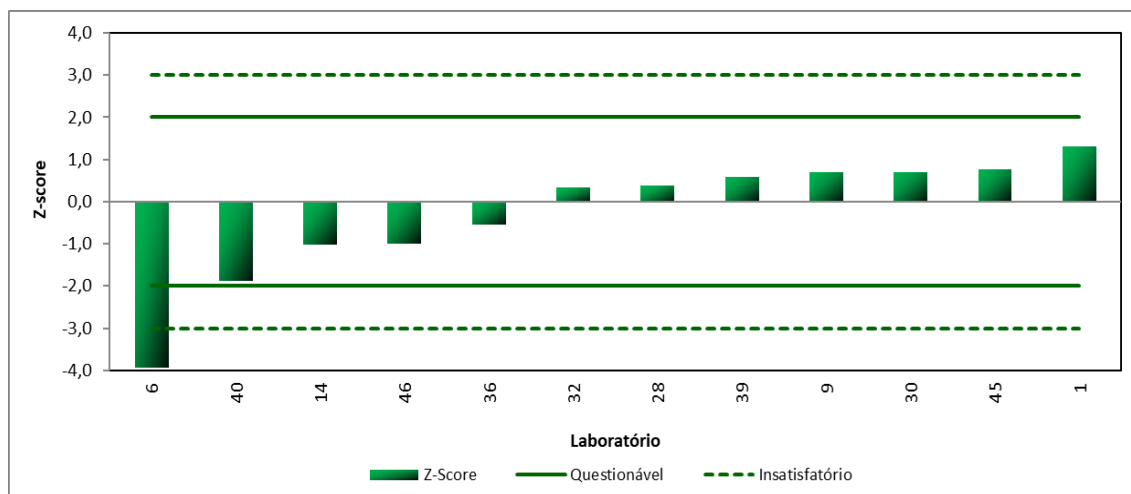


Figura 18. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: estabilidade ao cisalhamento.



3.2.10 - Estabilidade ao cisalhamento – 30 ciclos (Perda)

Normas: ASTM D6278/ASTM D7109/NBR 14325

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
1	14,85	-3,09	-1,30	
28	14,95	-2,99	-1,25	
30	15,94	-2,00	-0,84	
40	17,25	-0,69	-0,29	
9	17,43	-0,51	-0,21	
32	17,71	-0,23	-0,10	
45	17,75	-0,19	-0,08	
39	18,24	0,30	0,13	
46	18,99	1,05	0,44	
14	19,92	1,98	0,83	
36	22,25	4,31	1,81	
6	24,94	7,00	2,93	Questionável

Nº de Resultados Satisfatórios	11
Média Robusta	17,94
Desvio Padrão Robusto	2,39
Mediana	17,73
Média Aritmética	18,35
Desvio Padrão Aritmético	2,92
Repro do grupo	7,43
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	25,10
3 sigma Abaixo	10,78

Figura 19. Representação das médias dos resultados para o ensaio de estabilidade ao cisalhamento.

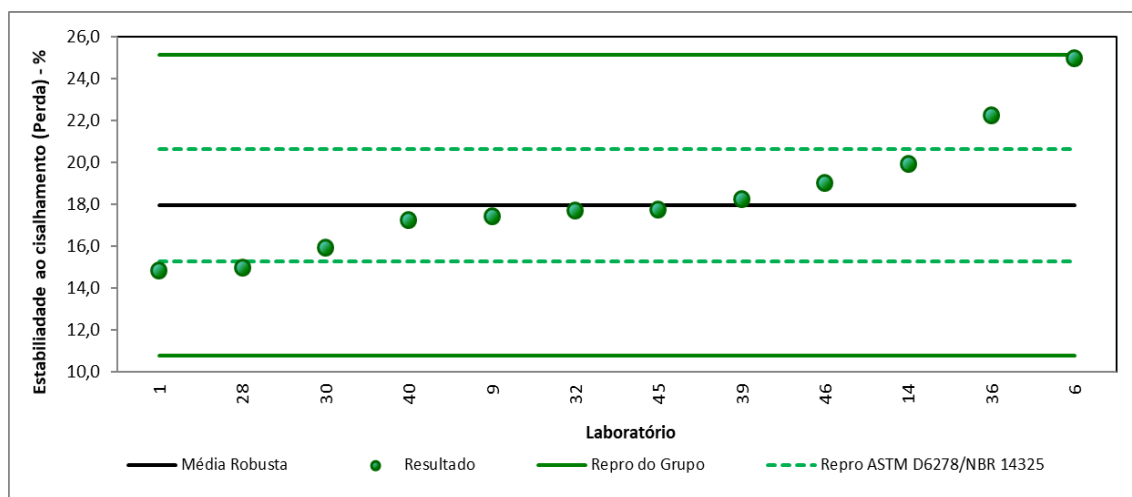
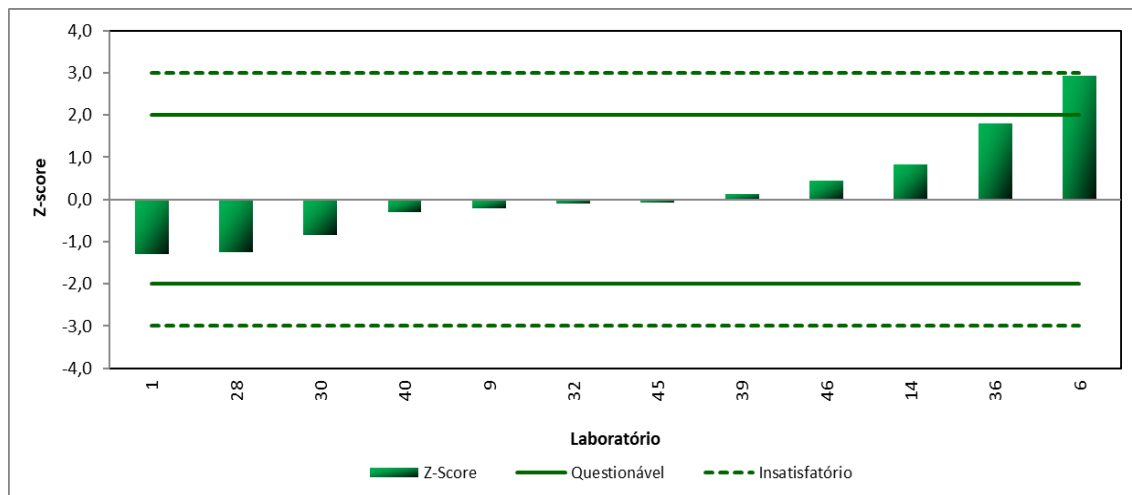


Figura 20. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: estabilidade ao cisalhamento.

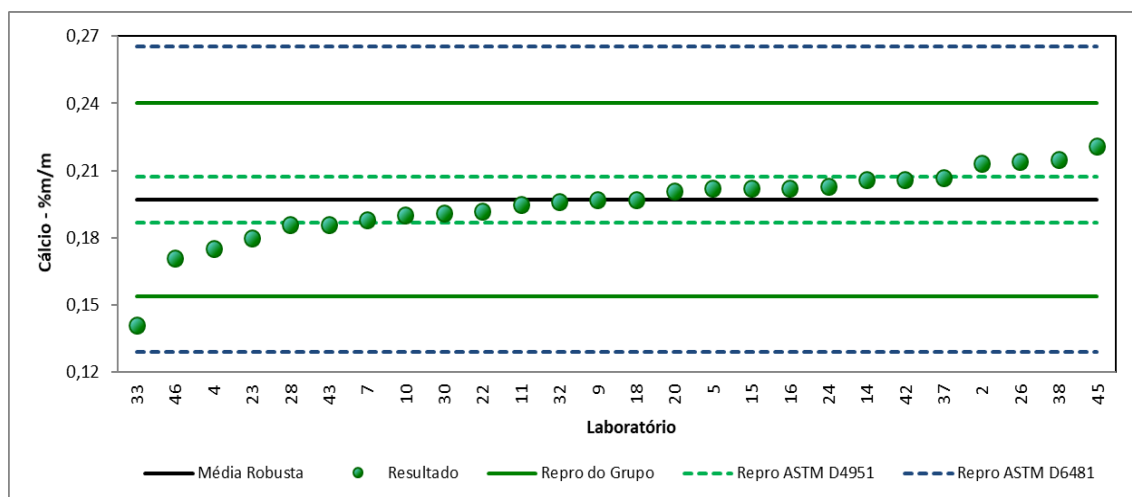


3.2.11 - Cálcio

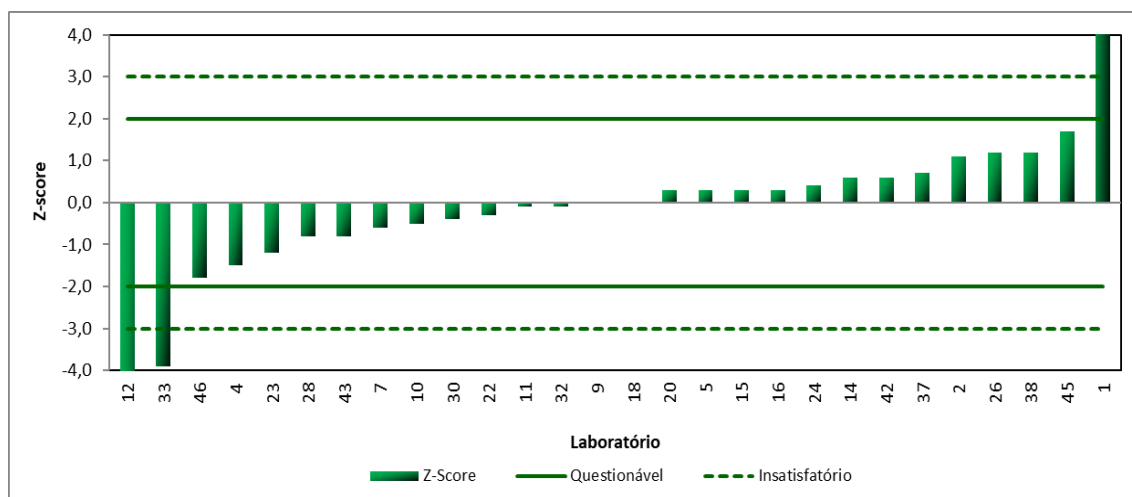
Normas: ASTM D4951/ASTM D4628/ASTM D6481/ASTM D7751/NBR 14786/NBR 14066

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
12	0,021	-0,176	-12,20	Insatisfatório
33	0,141	-0,056	-3,90	Insatisfatório
46	0,171	-0,026	-1,80	
4	0,175	-0,022	-1,50	
23	0,180	-0,017	-1,20	
28	0,186	-0,011	-0,80	
43	0,186	-0,011	-0,80	
7	0,188	-0,009	-0,60	
10	0,190	-0,007	-0,50	
30	0,191	-0,006	-0,40	
22	0,192	-0,005	-0,30	
11	0,195	-0,002	-0,10	
32	0,196	-0,001	-0,10	
9	0,197	0,000	0,00	
18	0,197	0,000	0,00	
20	0,201	0,004	0,30	
5	0,202	0,005	0,30	
15	0,202	0,005	0,30	
16	0,202	0,005	0,30	
24	0,203	0,006	0,40	
14	0,206	0,009	0,60	
42	0,206	0,009	0,60	
37	0,207	0,010	0,70	
2	0,213	0,016	1,10	
26	0,214	0,017	1,20	
38	0,215	0,018	1,20	
45	0,221	0,024	1,70	
1	0,524	0,327	22,60	Insatisfatório

Nº de Resultados Satisfatórios	25
Média Robusta	0,197
Desvio Padrão Robusto	0,014
Mediana	0,197
Média Aritmética	0,201
Desvio Padrão Aritmético	0,073
Repro do grupo	0,042
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	0,240
3 sigma Abaixo	0,154

Figura 21. Representação das médias dos resultados para o ensaio de teor de cálcio.

Observação: Os laboratórios 1 e 12 foram excluídos da escala para facilitar a leitura do gráfico.

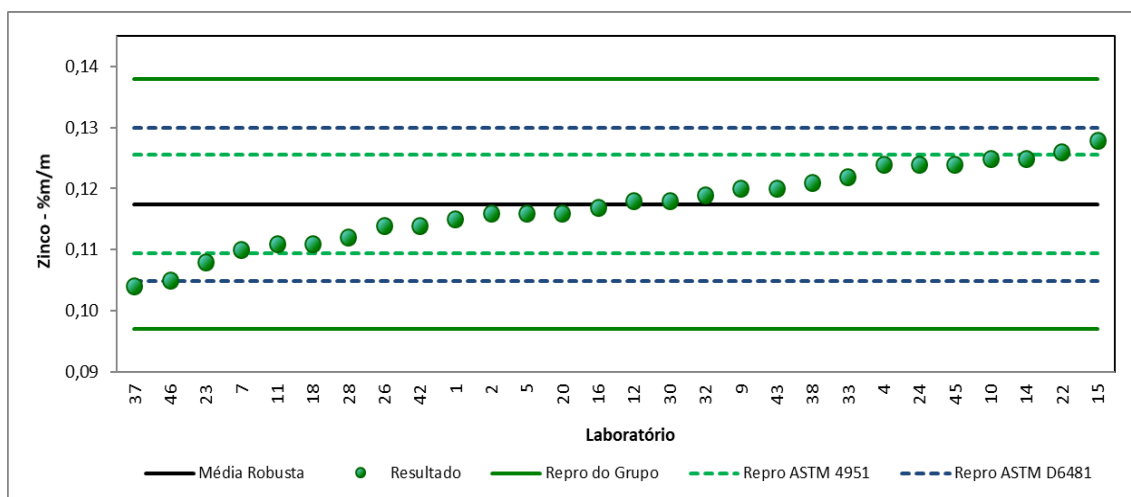
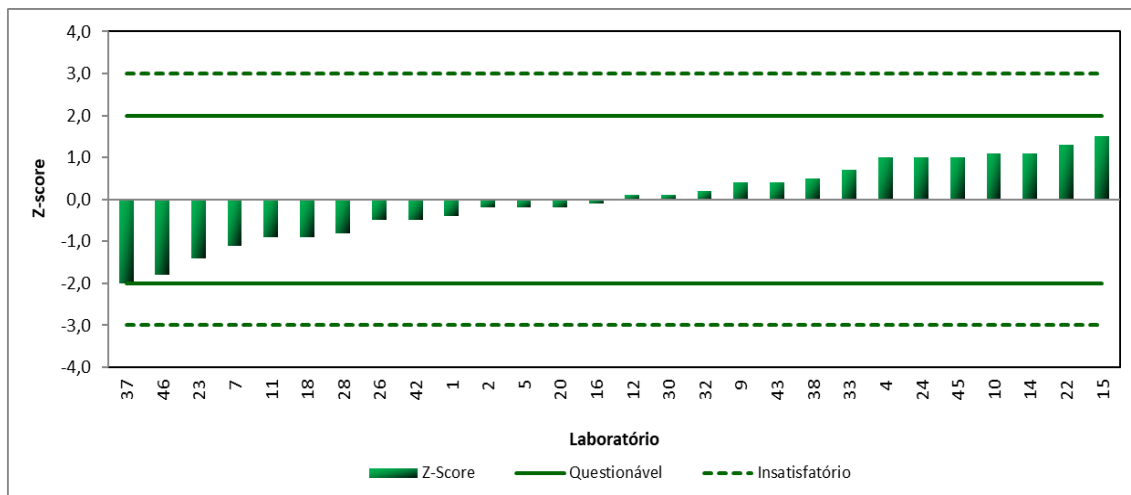
Figura 22. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: teor de cálcio.

3.2.12 - Zinco

Normas: ASTM D4951/ASTM D4628/ASTM D6481/ASTM D7751/NBR 14786/NBR 14066

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
37	0,099	-0,013	-2,00	
46	0,100	-0,012	-1,80	
23	0,103	-0,009	-1,40	
7	0,105	-0,007	-1,10	
11	0,106	-0,006	-0,90	
18	0,106	-0,006	-0,90	
28	0,107	-0,005	-0,80	
26	0,109	-0,003	-0,50	
42	0,109	-0,003	-0,50	
1	0,110	-0,002	-0,40	
2	0,111	-0,001	-0,20	
5	0,111	-0,001	-0,20	
20	0,111	-0,001	-0,20	
16	0,112	0,000	-0,10	
12	0,113	0,001	0,10	
30	0,113	0,001	0,10	
32	0,114	0,002	0,20	
9	0,115	0,003	0,40	
43	0,115	0,003	0,40	
38	0,116	0,004	0,50	
33	0,117	0,005	0,70	
4	0,119	0,007	1,00	
24	0,119	0,007	1,00	
45	0,119	0,007	1,00	
10	0,120	0,008	1,10	
14	0,120	0,008	1,10	
22	0,121	0,009	1,30	
15	0,123	0,011	1,50	

Nº de Resultados Satisfatórios	28
Média Robusta	0,112
Desvio Padrão Robusto	0,007
Mediana	0,113
Média Aritmética	0,112
Desvio Padrão Aritmético	0,006
Repro do grupo	0,020
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	0,133
3 sigma Abaixo	0,092

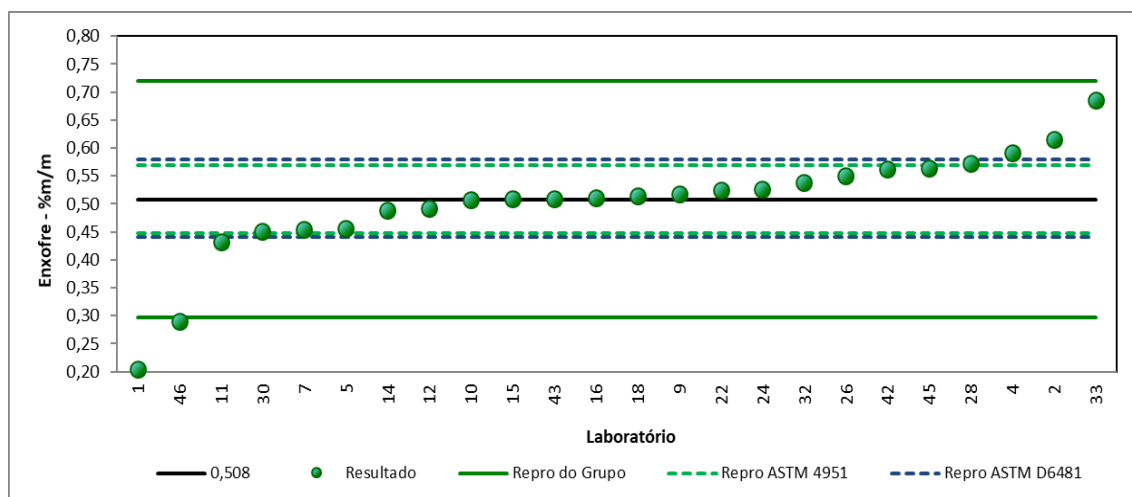
Figura 23. Representação das médias dos resultados para o ensaio de teor de zinco.**Figura 24.** Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: teor de zinco.

3.2.13 - Enxofre

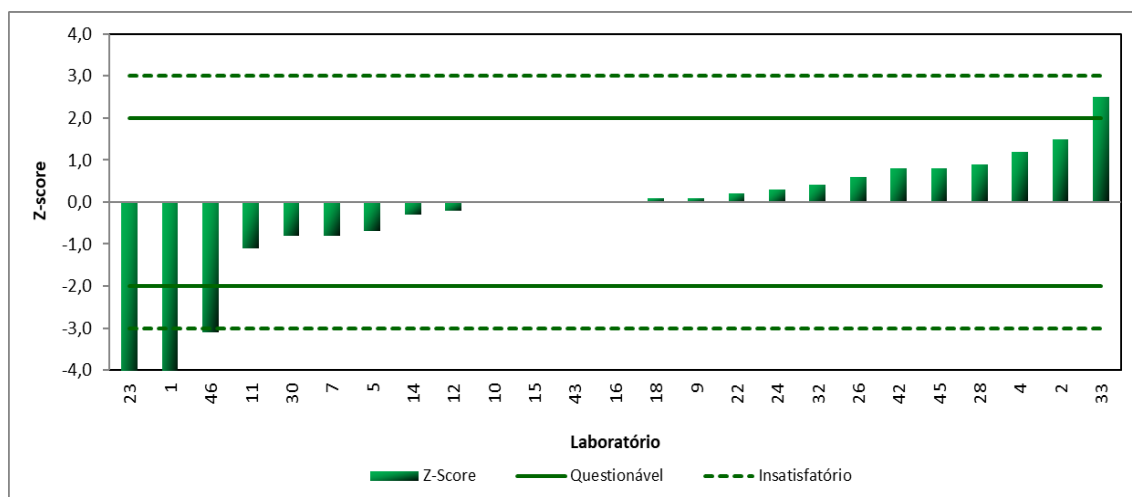
Normas: ASTM D4951/ASTM D4294/ASTM D2622/ASTM D6481/ASTM D7751/NBR 14786/14533

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
23	0,169	-0,339	-4,80	Insatisfatório
1	0,204	-0,304	-4,30	Insatisfatório
46	0,290	-0,218	-3,10	Insatisfatório
11	0,432	-0,076	-1,10	
30	0,451	-0,057	-0,80	
7	0,455	-0,053	-0,80	
5	0,456	-0,052	-0,70	
14	0,488	-0,020	-0,30	
12	0,492	-0,016	-0,20	
10	0,508	0,000	0,00	
15	0,509	0,001	0,00	
43	0,510	0,002	0,00	
16	0,511	0,003	0,00	
18	0,515	0,007	0,10	
9	0,518	0,010	0,10	
22	0,525	0,017	0,20	
24	0,526	0,018	0,30	
32	0,538	0,030	0,40	
26	0,550	0,042	0,60	
42	0,562	0,054	0,80	
45	0,564	0,056	0,80	
28	0,572	0,064	0,90	
4	0,591	0,083	1,20	
2	0,615	0,107	1,50	
33	0,685	0,177	2,50	Questionável

Nº de Resultados Satisfatórios	21
Média Robusta	0,508
Desvio Padrão Robusto	0,070
Mediana	0,511
Média Aritmética	0,489
Desvio Padrão Aritmético	0,116
Repro do grupo	0,205
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	0,719
3 sigma Abaixo	0,297

Figura 25. Representação das médias dos resultados para o ensaio de teor de enxofre.

Observação: O laboratório 23 foi excluído da escala para facilitar a leitura do gráfico.

Figura 26. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: teor de enxofre.

3.2.14 - Fósforo

Normas: ASTM D4951/ASTM D6481/ASTM D7751/NBR 14786

Laboratório	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação
23	0,080	-0,017	-2,50	Questionável
33	0,087	-0,010	-1,40	
7	0,088	-0,009	-1,30	
4	0,089	-0,008	-1,20	
9	0,089	-0,008	-1,20	
46	0,092	-0,005	-0,70	
16	0,093	-0,004	-0,60	
2	0,094	-0,003	-0,40	
11	0,094	-0,003	-0,40	
18	0,094	-0,003	-0,40	
32	0,094	-0,003	-0,40	
30	0,095	-0,002	-0,30	
42	0,096	-0,001	-0,10	
10	0,097	0,000	0,00	
38	0,097	0,000	0,00	
1	0,099	0,002	0,30	
5	0,099	0,002	0,30	
15	0,100	0,003	0,50	
26	0,100	0,003	0,50	
12	0,101	0,004	0,60	
24	0,102	0,005	0,80	
14	0,105	0,008	1,20	Insatisfatório
20	0,105	0,008	1,20	
28	0,106	0,009	1,40	
45	0,108	0,011	1,70	
22	0,123	0,026	3,90	

Nº de Resultados Satisfatórios	24
Média Robusta	0,097
Desvio Padrão Robusto	0,007
Mediana	0,097
Média Aritmética	0,097
Desvio Padrão Aritmético	0,008
Repro do grupo	0,020
Intervalos do Grupo	
3 sigma Acima	0,117
3 sigma Abaixo	0,077

Figura 27. Representação das médias dos resultados para o ensaio de teor de fósforo.

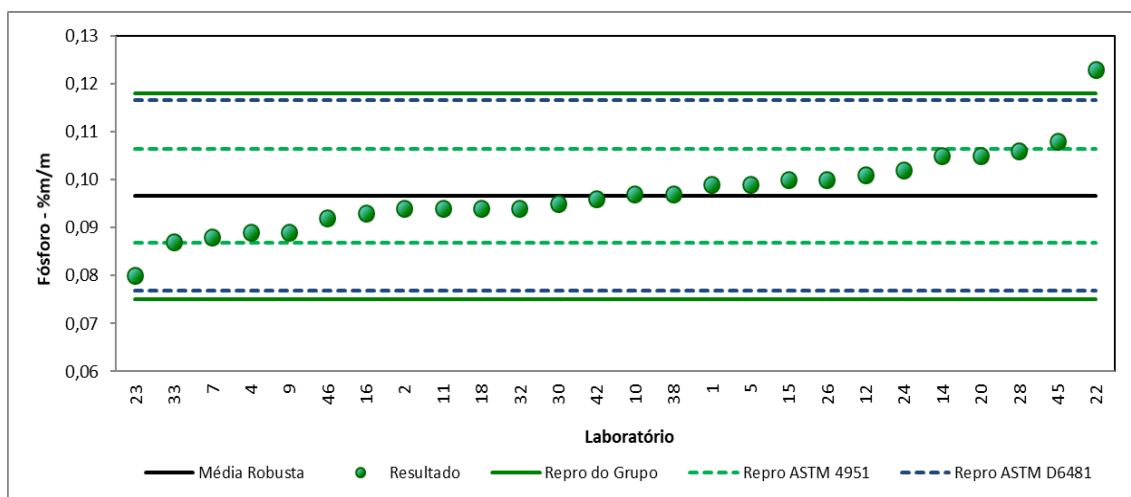
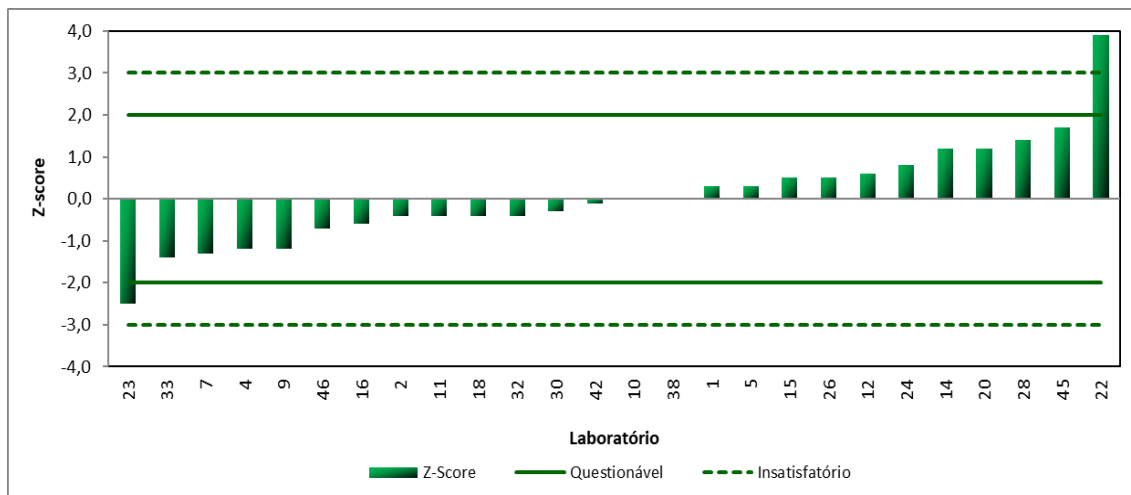


Figura 28. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: teor de fósforo.



3.3 – Avaliação do ensaio de HTHS

Normas: ASTM D4741/ASTM D5481/ASTM D4683

Apenas dois laboratórios enviaram resultados para a análise, sendo assim, não foi possível realizar qualquer tipo de análise estatística. Os resultados recebidos estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados para o ensaio de HTHS.

Laboratório	Resultado (cP)
42	4,7
14	4,84

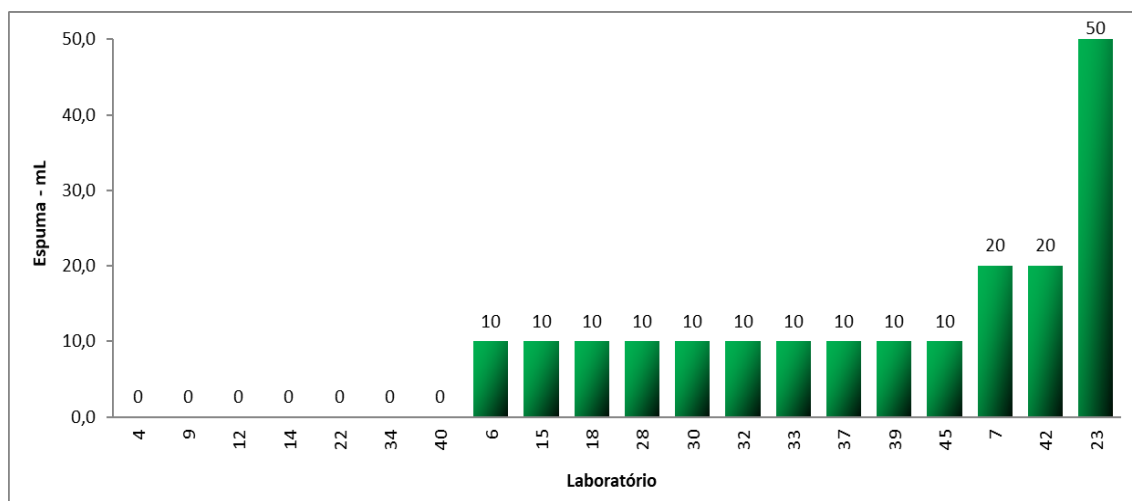
3.4 – Avaliação do ensaio de Espuma

Normas: ASTM D892/NBR 14235

Neste ensaio, o laboratório participante deveria reportar os valores encontrados para a tendência de formação de espuma, ou seja, o volume de espuma observado ao cessar o fluxo de gás no sistema.

Vinte laboratórios reportaram resultados para o ensaio de espuma. Optou-se por não realizar análise a avaliação de desempenho dos participantes com base nos valores apresentados. A título de comparação, os valores reportados estão dispostos na Figura 29.

Figura 29. Representação dos resultados para o ensaio de espuma.



Considerando apenas a mediana para o ensaio (10 mL) e a reprodutibilidade da norma ASTM D892 de 16 mL para a mediana em questão, recomenda-se que o laboratório 23 analise criticamente seu resultado para encontrar eventuais fontes de erro.

3.5 – Avaliação do ensaio de magnésio

Normas: ASTM D4951/ASTM 4628/ASTM D6481/ASTM D7751/NBR 14786/NBR 14066

Dezesseis laboratórios reportaram resultados para o ensaio de magnésio. Com base nos valores reportados, optou-se por não realizar o tratamento estatístico, uma vez que a amostra não foi dopada com tal elemento. Os resultados recebidos estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados por laboratório para o ensaio de determinação de magnésio.

Laboratório	Resultado (%m/m)
2	0,000
7	0,000
12	0,000
14	0,000
5	0,001
10	0,001
11	0,001
26	0,001
38	0,001
42	0,001
45	0,001
33	0,002
22	0,028
4	0,056
34	5,302
36	592,7

Ao analisar o resultado, infere-se que os laboratórios 34 e 36 provavelmente reportaram valores na unidade mg/kg, realizando-o em desacordo com o protocolo de instruções. Sugere-se que o laboratório 36 analise criticamente o resultado obtido visto que o mesmo, ao ser convertido para a unidade correta, está em nítido desacordo com os valores reportados pelos demais participantes. A mesma sugestão é válida para os laboratórios 4 e 22.

3.6 – Avaliação do ensaio de molibdênio

Normas: ASTM D4951/ASTM 4628/ASTM D6481/ASTM D7751/NBR 14786/NBR 14066

Vinte e dois laboratórios reportaram resultados para o ensaio de molibdênio. Com base nos valores reportados, optou-se por não realizar o tratamento estatístico, uma vez que a amostra não foi dopada com tal elemento. Os resultados recebidos estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados por laboratório para o ensaio de determinação de molibdênio.

Laboratório	Resultado (%m/m)
2	0,000
17	0,000
5	0,006
33	0,007
4	0,008
9	0,008
11	0,008
12	0,008
14	0,008
18	0,008
28	0,008
38	0,008
42	0,008
7	0,009
20	0,009
26	0,009
45	0,009
22	0,015
34	56,325
10	66,70
40	75,60
36	103,05

Ao analisar o resultado, é possível supor que os laboratórios 10, 34, 36 e 40 provavelmente reportaram valores na unidade mg/kg, realizando-o em desacordo com o protocolo de instruções. A mediana para o ensaio foi de 0,008 %m/m.

3.7 – Avaliação do ensaio de boro

Normas: ASTM D4951/NBR 14786

Onze laboratórios reportaram resultados para o ensaio de boro. Com base nos valores reportados e na quantidade de reportes, optou-se por não realizar o tratamento estatístico para o ensaio, uma vez que a amostra não foi dopada com tal elemento. Os resultados recebidos estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados por laboratório para o ensaio de determinação de boro.

Laboratório	Resultado (%m/m)
2	0,000
5	0,000
12	0,000
26	0,000
42	0,000
14	0,001
38	0,001
45	0,001
33	0,005
22	0,014
34	7,561

Ao analisar os resultados, infere-se que o laboratório 34 provavelmente reportou o valor na unidade mg/kg, realizando-o em desacordo com o protocolo de instruções. Oito dos onze laboratórios reportaram valores menores ou iguais a 0,001 %m/m.

3.8 – Avaliação do ensaio de nitrogênio

Normas: ASTM D5291/NBR 5762

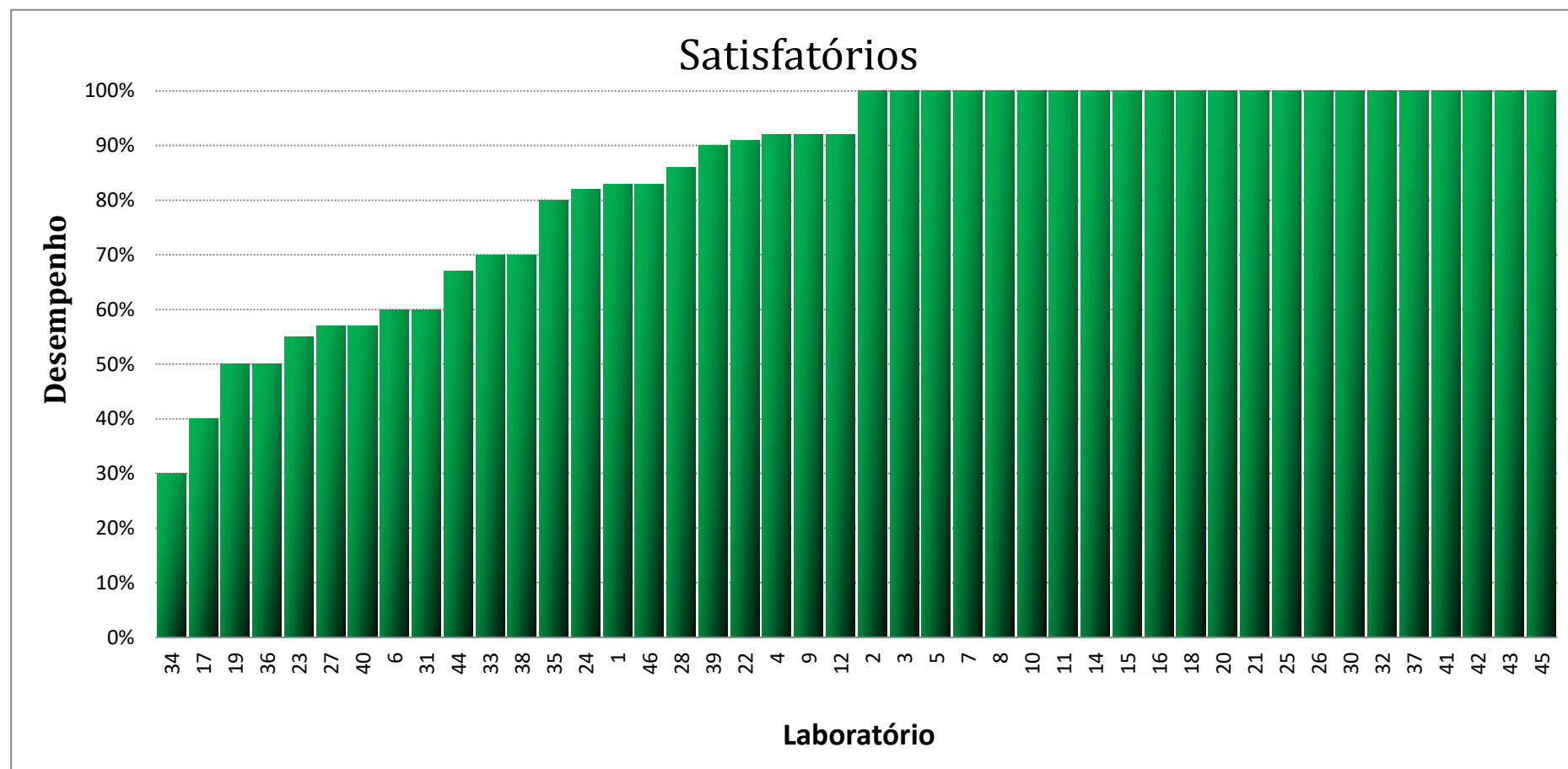
Apenas quatro laboratórios reportaram resultados para o ensaio de nitrogênio. Com base na quantidade de reportes, optou-se por não realizar o tratamento estatístico para o ensaio. Os resultados recebidos estão dispostos na Tabela 15

Tabela 15. Resultados por laboratório para o ensaio de determinação de nitrogênio.

Laboratório	Resultado (%m/m)
5	0,045
12	0,060
2	0,066
10	0,200

3.9 – Gráficos de desempenho

Figura 30. Porcentagem de ensaios com resultado satisfatório em comparação com o número de ensaios realizados pelo laboratório.



Vinte e dois participantes obtiveram 100% de resultados satisfatórios nos ensaios que realizaram.

Figura 31. Porcentagem de ensaios com resultados insatisfatórios em comparação com o número de ensaios realizados pelo laboratório.

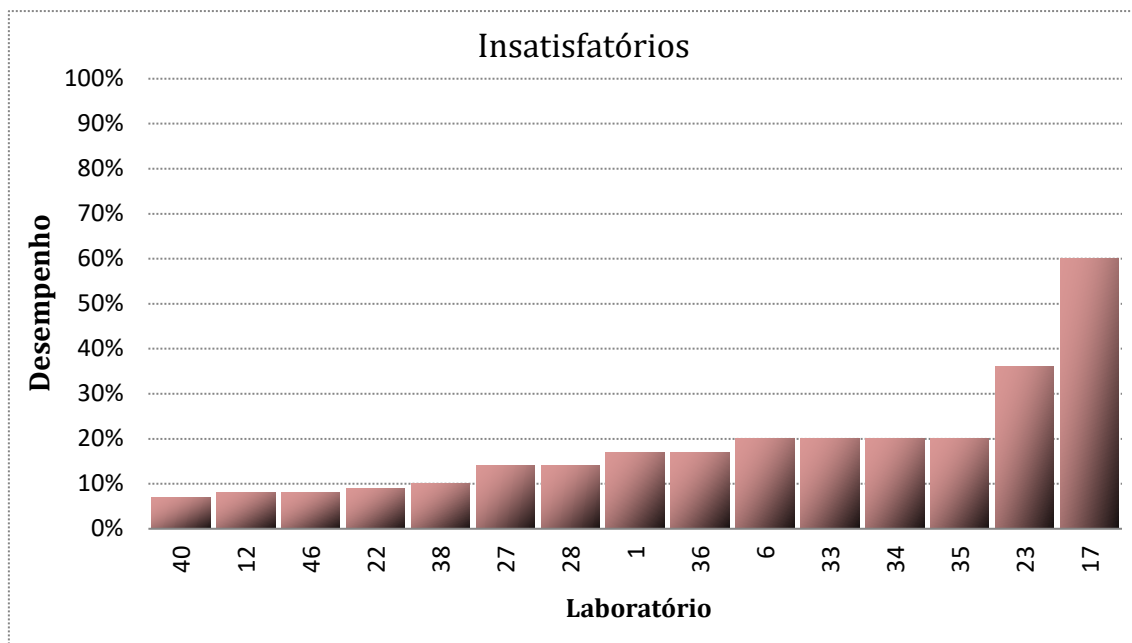
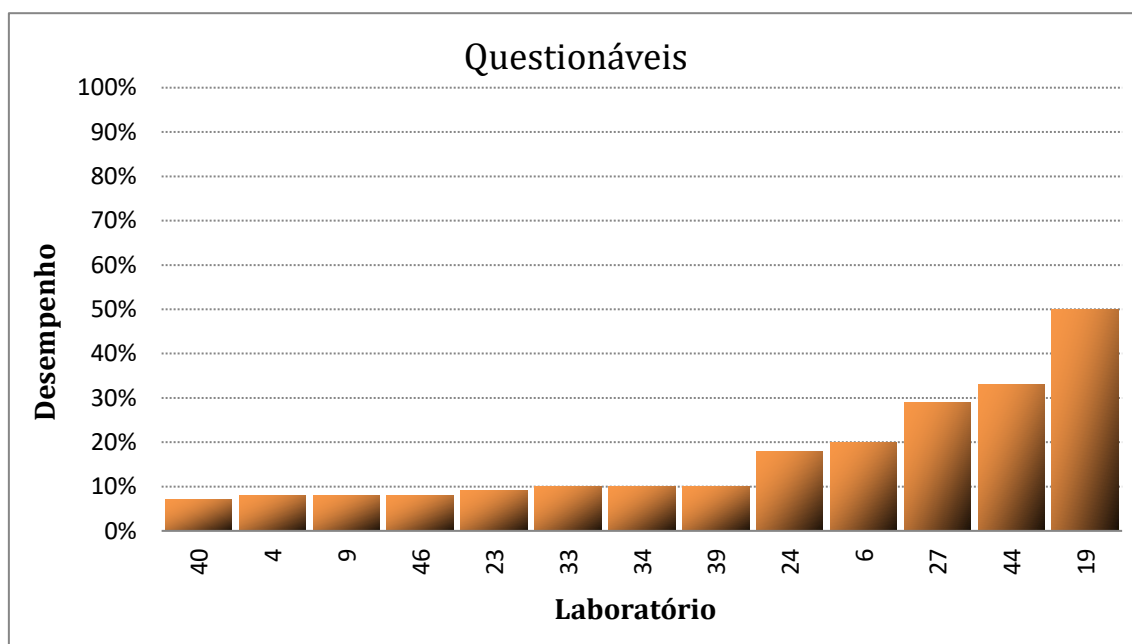


Figura 32. Porcentagem de ensaios com resultados questionáveis em comparação com o número de ensaios realizados pelo laboratório.



Quando o somatório dos resultados satisfatórios, questionáveis e insatisfatórios não forem iguais a 100%, a diferença é explicada pelos resultados reportados incorretamente pelo laboratório que foram excluídos do tratamento estatístico.

Recomendamos que os representantes dos laboratórios com alta porcentagem de resultados questionáveis e insatisfatórios leiam a seção 4.2 – Recomendações.

4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

4.1. Resumo do tratamento estatístico

Ensaio	Unidade	Nº de Resultados Satisfatórios	Média Robusta	Desvio Padrão Robusto	Mediana	Média Aritmética	Desvio Padrão Aritmético	Repro do grupo	Intervalos do Grupo	
									3 sigma acima	3 sigma abaixo
Viscosidade Cinemática a 100°C	mm²/s (cSt)	34	18,50	0,16	18,51	18,49	0,31	0,46	18,97	18,02
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s (cSt)	36	153,8	2,25	153,7	154,9	7,52	6,43	160,6	147,1
Índice de Viscosidade	Adimensional	33	135	3,0	135	134	6,7	8,5	144	126
Viscosidade Dinâmica à baixa temperatura - CCS	mPa.s	22	5978	175	6002	6065	584	512	6503	5453
Ponto de Fulgor	°C	36	237,1	7,9	236,5	237,0	7,2	22,8	260,9	213,3
Ponto de Fluidez	°C	30	-24	6	-25	-24	6	18	-6	-43
Perda por Evaporação - NOACK	%	16	7,5	1,0	7,4	7,3	1,8	2,8	10,4	4,6
IBN - TBN	mg KOH/g	17	6,50	0,43	6,40	6,58	0,81	1,25	7,78	5,22
Estabilidade ao Cisalhamento - 30 ciclos (Viscosidade)	mm²/s (cSt)	11	15,14	0,31	15,25	15,04	0,46	0,96	16,06	14,21
Estabilidade ao Cisalhamento - 30 ciclos - (Perda)	% m/m	11	17,94	2,39	17,73	18,35	2,92	7,43	25,10	10,78
Cálcio	% m/m	25	0,197	0,014	0,197	0,201	0,073	0,042	0,240	0,154
Zinco	% m/m	28	0,112	0,007	0,113	0,112	0,006	0,020	0,133	0,092
Enxofre	% m/m	21	0,508	0,070	0,511	0,489	0,116	0,205	0,719	0,297
Fósforo	% m/m	24	0,097	0,007	0,097	0,097	0,008	0,020	0,117	0,077

4.2. Recomendações

Recomenda-se aos laboratórios participantes que observem os resultados considerados questionáveis e/ou insatisfatórios e verifiquem quais fatores podem estar ocasionando essas não conformidades, de modo que sejam adotadas ações corretivas e preventivas para adequar os resultados de seus ensaios.

- Investigar possíveis causas de eventuais desvios da idealidade;
- Analisar criticamente os resultados tais como: erros de digitação, transcrição, unidades e cálculos;
- Verificar os equipamentos utilizados, bem como as condições ambientais do teste, padrões empregados, calibrações;
- Assegurar-se de sempre utilizar a versão mais atualizada do método ou norma para cada ensaio;
- Realizar verificações periódicas com materiais de referência certificados para assegurar a confiabilidade metrológica do ensaio;
- Providenciar treinamento para os analistas novos e, se necessário, promover cursos de aperfeiçoamento para os analistas experientes;
- Adotar cartas de controle para os equipamentos de análise.

Para os laboratórios que tiveram os resultados considerados satisfatórios e que participaram de várias rodadas do programa, é possível analisar os sinais dos z-scores obtidos nas participações anteriores, por exemplo caso tenham ocorrido alterações entre valores positivos e negativos. Muitos escores positivos ou negativos em sequência podem indicar erros sistemáticos dos sistemas de medição, tendência positiva ou negativa, que geralmente pode ser corrigida com ações técnicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011. Avaliação da conformidade - Requisitos gerais para ensaios de proficiência (2017);
- [2] ISO 13528:2015. Statistical Methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons (2016);
- [3] PD ISO Guide 30:2015. Reference Materials – Selected Terms and Definitions (2015).