

Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos

Relatório Final

INTRODUÇÃO

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 quinta edição do PIL-ANP, que foi conduzida conforme as recomendações da norma ISO/IEC 17043:2011 [1].

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| EXPEDIENTE..... | 2 |
| LISTA DOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES..... | 4 |
| 1. OBJETIVOS..... | 5 |
| 2. METODOLOGIA..... | 5 |
| 2.1.Amostras..... | 5 |
| 2.2.Identificação dos participantes neste relatório..... | 5 |
| 2.3.Sigilo de Participação..... | 5 |
| 2.4.Homogeneidade..... | 5 |
| 2.5.Estabilidade..... | 6 |
| 2.6.Método de Obtenção do Valor Designado..... | 6 |
| 2.7.Avaliação do Desempenho dos Participantes..... | 7 |
| 3. RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO | 7 |
| 3.1.Resultados dos Ensaios Físico-químicos | 7 |
| 3.2.Estatística Robusta | 13 |
| 3.3.Avaliação do Ensaio de Magnésio..... | 31 |
| 3.4.Avaliação do Ensaio de Molibdênio..... | 31 |
| 3.5. Avaliação do Ensaio de Boro..... | 32 |
| 3.6. Avaliação do Ensaio de Corrosividade ao Cobre..... | 32 |
| 3.7. Avaliação do Ensaio de Desgaste 4 esferas..... | 33 |
| 3.8. Avaliação do Ensaio de Demulsibilidade..... | 33 |
| 3.9. Avaliação do Ensaio de Espuma..... | 34 |
| 3.10. Gráficos de Desempenho..... | 36 |
| 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 38 |
| 4.1.Discussão dos Resultados..... | 38 |
| 4.2. Considerações Gerais..... | 39 |
| 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES..... | 42 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 42 |



EXPEDIENTE

Elaborado pelo Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) da Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos (SBQ)

Diretor-Geral

Décio Oddone

Diretores

Aurélio Cesar Nogueira Amaral

Dirceu Cardoso Amorelli Junior

Felipe Kury

José Cesário Cecchi

Superintendente de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos – SBQ

Carlos Orlando Enrique da Silva

Superintendente Adjunta de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos – SBQ

Danielle Machado e Silva

Coordenador do Centro de Pesquisa e Análises Tecnológicas – CPT

Fábio da Silva Vinhado

Coordenador de Petróleo, Lubrificantes e Produtos Especiais – CPL

Felipe Feitosa de Oliveira

Organização e Coordenação (Comissão Técnica) - CPT

Cristiane Brito Costa

Igor Freitas Figueiredo

Maristela Lopes Silva Melo

Paulo Roberto Rodrigues de Matos

Coordenação de Petróleo, Lubrificantes e Produtos Especiais – CPL/CPT/SBQ

Alhan José dos Santos

Julia de Moraes Oliveira

Ana Beatriz Rocha Guimarães

Luiz Filipe Paiva Brandão

Bruno N. L. Bezerra de Oliveira

Luana Maira Curvello Wutke

Cristiane Brito Costa

Maria da Conceição Carvalho França

Grazielle Duarte Colbano

Maristela Lopes Silva Melo

Guilherme Vianna de Melo Jacintho

Paulo Pivesso

Helena Silva Pereira Carneiro

Paulo Roberto Rodrigues de Matos

Igor Freitas Figueiredo

Vianney Oliveira dos Santos Júnior

Igor Stavale Schimicoski

Telefones para contato: (61) 3255-5242 / 3426-5185 / 3255-5229

E-mail: pil_anp@anp.gov.br

LISTA DOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES

- ✓ AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
- ✓ ANTON PAAR BRASIL IMP. EXP COM DE INSTRUMENTOS ANALITICOS LTDA
- ✓ COSAN LUBRIFICANTES E ESPECIALIDADES S.A
- ✓ DAG APARELHOS CIENTÍFICOS LTDA-EPP
- ✓ ELUS SERVIÇOS DE INSTRUMENTAÇÃO EIRELI
- ✓ ELVIN LUBRIFICANTES INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA
- ✓ ENERGIS 8 AGROQUIMICA LTDA
- ✓ ENERGIS8 INDÚSTRIA E COMERCIO DE LUBRIFICANTES
- ✓ ETERNAL – INDUSTRIA, COMERCIO, SERVIÇOS E TRATAMENTO DE RESÍDUOS DA AMAZÔNIA LTDA
- ✓ FÁBRICA QUÍMICA PETRÓLEOS E DERIVADOS LTDA
- ✓ FACULDADES CATÓLICAS
- ✓ FUCHS LUBRIFICANTES DO BRASIL LTDA
- ✓ FUNDAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA
- ✓ FUNDAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DA UNESP
- ✓ GC. INDUSTRIAL IMPORTADORA E EXPORTADORA DE LUBRIFICANTES LTDA
- ✓ ICONIC LUBRIFICANTES S.A. – DUQUE DE CAXIAS
- ✓ ICONIC LUBRIFICANTES S.A. – SÃO CRISTOVÃO
- ✓ INGRAX INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE GRAXAS S.A.
- ✓ LUBRIFICANTES FÊNIX LTDA
- ✓ LUCHETI LUBRIFICANTES LTDA
- ✓ MERCEDES-BENZ DO BRASIL LTDA
- ✓ PAX LUBRIFICANTES LTDA
- ✓ PETRONAS LUBRIFICANTES BRASIL
- ✓ PROMAX PRODUTOS MÁXIMOS S/A INDÚSTRIA E COMÉRCIO
- ✓ QUANTIQ DISTRIBUIDORA LTDA
- ✓ REGELUB LUBRIFICANTES EIRELI
- ✓ RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL BRASIL IMPORTAÇÃO, EXPORTAÇÃO E COMERCIALIZAÇÃO DE INSTRUMENTOS ANALITICOS LTDA.
- ✓ SAFRA QUÍMICA INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES LTDA
- ✓ SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL (SENAI-LABELT)
- ✓ SGS DO BRASIL LTDA – FILIAL SANTOS
- ✓ SRIII INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES EIRELI – ME
- ✓ TAMCO LUBRIFICANTES E DERIVADOS LTDA
- ✓ TECLUB INDUSTRIA E COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES LTDA
- ✓ TEXSA DO BRASIL LTDA
- ✓ UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
- ✓ UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO/ESCOLA DA QUÍMICA
- ✓ UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
- ✓ UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU
- ✓ YPF BRASILCOMERCIO DE DERIVADOS DE PETROLEO LTDA

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.

2 - METODOLOGIA

2.1 – Amostras

O óleo lubrificante utilizado nesta edição foi industrial hidráulico e cedido por um agente autorizado pela ANP.

Após homogeneização da amostra, estudos de homogeneidade e estabilidade foram realizados para garantir que os resultados da análise estatística não fossem influenciados por heterogeneidade e instabilidade dos itens de comparação enviados aos laboratórios.

O volume de óleo lubrificante encaminhado a cada laboratório variou entre 0,5L e 2 litros, de acordo com os ensaios que cada laboratório se comprometeu a realizar.

2.2 – Identificação dos participantes neste relatório

Para verificar seu desempenho no relatório, cada um dos laboratórios recebeu, juntamente com as amostras, uma carta endereçada ao contato técnico do laboratório participante, com um código de identificação sigiloso, conhecido apenas pela coordenação deste programa e pelo próprio representante do laboratório.

2.3 - Sigilo de participação

A coordenação deste programa mantém estes 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 homogeneidade das amostras enviadas aos laboratórios participantes foi avaliada a fim de evitar a ocorrência de diferenças significativas causadas pelo processo de divisão do produto. Após o envasilhamento das amostras, 10 recipientes foram aleatoriamente selecionados, sendo retiradas 2 alíquotas de cada um deles para a realização dos testes de homogeneidade, que obedeceram aos ensaios constantes da Tabela 1. Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente, pelo método descrito na norma ISO 13528:2015^[2] e, para todos eles, foi constatada a homogeneidade das amostras.

Tabela 1. Parâmetros de avaliação de homogeneidade.

| Produto | Parâmetro | Metodologia utilizada |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Óleo lubrificante industrial | Viscosidade Cinemática a 40 °C | NBR10441 |
| | Viscosidade Cinemática a 100 °C | NBR10441 |
| | Fósforo | ASTM D4951 |
| | Zinco | ASTM D4951 |

2.5 - Estabilidade

Outro parâmetro essencial a ser garantido em programas interlaboratoriais é a estabilidade das amostras. 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 de tempo pré-estabelecido, quando estocado nas condições especificadas.

Durante a realização de um programa interlaboratorial, é importante que seja fornecida evidência de que os itens são suficientemente estáveis para garantir que não ocorram quaisquer alterações expressivas. Isso significa garantir que as variações que podem ocorrer durante o período do programa são pequenas 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 e realização da homogeneização até o término das medições pelos laboratórios participantes (28/10/2019 a 08/11/2019). Foram utilizadas 10 garrafas na primeira semana e 6 garrafas na última semana. Todas as amostras foram analisadas em duplicata. Os parâmetros empregados no estudo de estabilidade das amostras 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.

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

Tabela 2. Parâmetros de avaliação da estabilidade.

| Produto | Parâmetro | Metodologia utilizada |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Óleo lubrificante industrial | Viscosidade Cinemática a 40 °C | NBR10441 |
| | Viscosidade Cinemática a 100 °C | NBR10441 |
| | Fósforo | ASTM D4951 |
| | Zinco | ASTM D4951 |

2.6 – Método de obtenção do valor designado

O valor designado (valor real convencional) foi obtido por consenso mediante tratamento robusto (indicado pela norma ISO 13528:2015, Anexo C) da média dos resultados obtidos por todos os participantes em cada ensaio. 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 (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:

$|z| \geq 3$ Resultado Insatisfatório

$2 < |z| < 3$ Resultado Questionável

$|z| \leq 2$ 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

As tabelas 3, 4 e 5 apresentam as médias dos resultados obtidos pelos laboratórios nos ensaios de óleo lubrificante industrial hidráulico.

Tabela 3. Média dos resultados obtidos para a amostra de óleo lubrificante industrial hidráulico pelos laboratórios participantes.

| Ensaio | Massa Específica a 20°C | Viscosidade Cinemática a 40°C | Demulsibilidade | Ponto de Fulgor | Ponto de Fluidez |
|-------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| Unidade | g/cm ³ | mm ² /s (cSt) | mL | °C | °C |
| Metodologia | NBR 14065 | NBR 10441 | | NBR 11341 | NBR 11349 NBR 15468 |
| | ASTM D 4052 | ASTM D445/D7042 | ASTM D1401 | ASTM D92 | ASTM D97/ D5950/D7346 |
| 1 | 0,8664 | 67,61 | | 256,0 | |
| 2 | | 66,24 | | 261,0 | |
| 3 | 0,8673 | 67,20 | | 256,0 | |
| 4 | 0,8658 | 66,28 | | 257,0 | -30 |
| 5 | 0,8660 | 66,16 | | | -30 |
| 6 | 866,0 | 66,44 | | | |
| 7 | 0,8660 | 66,76 | | 250,0 | |
| 8 | | 66,04 | | 252,0 | |
| 9 | 0,8654 | 66,54 | | 254,0 | -33 |
| 10 | 0,8659 | 65,90 | 40/40/0 | 256,0 | -33 |
| 11 | 0,8668 | 65,75 | 40/40/5 | 256,0 | -35 |
| 12 | 0,8660 | 66,65 | 40/40/0 | 260,0 | -33 |
| 13 | | 66,30 | 40/40/0 | | -30 |
| 14 | 0,8660 | | | | |
| 15 | 0,8652 | 66,79 | 40/40/0 | 244,0 | -36 |
| 16 | 0,8661 | 66,63 | 40/38/2 | 246,0 | -36 |
| 17 | 0,8661 | 66,15 | 40/38/2 | 261,0 | -33 |
| 18 | 0,8640 | 66,77 | 37/0/43(30) | 248,0 | -36 |
| 19 | 0,8655 | 66,25 | 0/37/43 | | |
| 20 | | | | | |
| 21 | | 66,17 | 40/40/0 (12) | 268,0 | -32 |
| 22 | 0,8700 | 65,81 | 38/42/0 | 262,0 | -33 |
| 23 | 0,8661 | 66,58 | | 250,0 | -33 |
| 24 | | | | | |
| 25 | | 66,21 | 40/40/0 | 239,5 | -27 |
| 26 | 0,8661 | 65,42 | | 254,0 | |
| 27 | | 65,82 | | 250,0 | |
| 28 | | 66,58 | | 256,0 | 28 |
| 29 | | | | | |
| 30 | | | | | |
| 31 | 0,8690 | 66,16 | 40 | 268,0 | -33 |
| 32 | | | | | |
| 33 | 0,8660 | 66,32 | | | |
| 34 | 0,8660 | | | | -30 |
| 35 | | 65,01 | 39/41/0 (30) | 242,5 | -36 |
| 36 | | | | | |
| 37 | | 66,52 | | | |
| 38 | | | | | |
| 39 | 0,8659 | | | | |

Tabela 4. Média dos resultados obtidos para a amostra de óleo lubrificante industrial hidráulico pelos laboratórios participantes.

| Ensaio | Espuma | IAT | Corrosidade ao cobre, 3h a 100°C | Desgaste em 4 esferas | Cálcio | Zinco |
|-------------|-----------|------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Unidade | mL | mg KOH/g | | mm | % m/m | % m/m |
| Metodologia | NBR 14235 | NBR 14448 NBR 14248 | NBR 14359 | | NBR 14786 NBR 14066 | NBR 14786 NBR 14066 |
| | ASTM D892 | ASTM D664 ASTM D974 | ASTM D130 | ASTM D4172 | ASTM D4951/D4628/ D6481/D6595 | ASTM D4951/D4628/ D6481/D6595 |
| 1 | | | | | | |
| 2 | | 0,38 | 1a | | | |
| 3 | 20 | 0,41 | 1a | | 57,000 | 418,000 |
| 4 | | 0,46 | 1a | | | |
| 5 | | 0,43 | 1a | | 0,004 | 0,039 |
| 6 | | 0,55 | 1b | | 0,017 | 0,044 |
| 7 | | 0,54 | 1a | | 0,006 | 0,044 |
| 8 | | | | | 0,035 | 0,046 |
| 9 | | 0,40 | 1a | | | |
| 10 | 10 | 0,63 | 1b | | 0,005 | 0,043 |
| 11 | 0 | | 1a | | 0,005 | 0,041 |
| 12 | 15 | 0,00 | 1a | | 0,295 | 0,015 |
| 13 | 10 | 0,40 | 1a | | 0,036 | 0,045 |
| 14 | | | 1a | | | |
| 15 | | 0,60 | 1a | | 0,000 | 0,045 |
| 16 | 20 | 0,50 | 1a | | 0,004 | 0,047 |
| 17 | 20 | 0,51 | 1a | | 0,003 | 0,045 |
| 18 | 0 | 0,86 | 1b | 0,55 | 0,007 | 0,045 |
| 19 | 20 | 0,47 | 1a | 0,57 | 0,005 | 0,043 |
| 20 | | | | | | |
| 21 | 0/0 | 1,04 | 1a | | 0,002 | 0,042 |
| 22 | 25 | 0,50 | 1a | | 0,005 | 0,047 |
| 23 | 10 | 0,50 | 1a | | 0,043 | 0,004 |
| 24 | | | | | | |
| 25 | | | 1a | 1,69 | 0,000 | 423,800 |
| 26 | | | 1a | | | |
| 27 | | 0,49 | | | | |
| 28 | 0/0 | 0,34 | | | 0,004 | 0,031 |
| 29 | | | | | | |
| 30 | | | | | | |
| 31 | 0,0 | 0,34 | 1a | | 0,004 | 0,042 |
| 32 | | | | | | |
| 33 | | | | | | |
| 34 | | | 1a | | | |
| 35 | 10 | | 1a | | 0,007 | 0,040 |
| 36 | | | | | | |
| 37 | | | 1b | | | |
| 38 | | | | | | |
| 39 | | | | | | |

Tabela 5. Média dos resultados obtidos para a amostra de óleo lubrificante industrial hidráulico pelos laboratórios participantes.

| Ensaio | Magnésio | Fósforo | Molibdênio | Boro | Enxofre |
|-------------|--|-------------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Unidade | % m/m | % m/m | % m/m | % m/m | % m/m |
| Metodologia | NBR 14786 NBR 14066 | NBR 14786 | NBR 14786 | NBR 14786 | NBR 14786 NBR 14533 |
| | ASTM D4951/ D4628/D6481/ D6595/D7751 | ASTM D4951/D6481/ D6595 | ASTM D4951/D6595/ D7751 | ASTM D4951/D6595 | ASTM D4951/D6481/ D4294/D2622 |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | 317,000 | | | 571,000 |
| 4 | | | | | |
| 5 | | 0,036 | | | 0,064 |
| 6 | | | | | 0,073 |
| 7 | | 0,038 | 0,000 | | 0,040 |
| 8 | 0,000 | 0,035 | 0,000 | 0,000 | |
| 9 | | | | | |
| 10 | <0,0001 | 0,033 | <0,0003 | <0,0001 | |
| 11 | | 0,034 | | | 0,071 |
| 12 | 0,002 | | | | |
| 13 | | | | | |
| 14 | | | | | |
| 15 | 0,036 | 0,039 | 0,000 | | 0,071 |
| 16 | 0,000 | 0,033 | 0,000 | | 0,066 |
| 17 | | 0,037 | | | 0,068 |
| 18 | | 0,030 | | | 0,064 |
| 19 | 0,000 | 0,036 | 0,000 | | 0,070 |
| 20 | | | | | |
| 21 | | 0,014 | | | 0,049 |
| 22 | | 0,032 | 0,000 | | 0,063 |
| 23 | | 0,003 | | | 0,070 |
| 24 | | | | | |
| 25 | | 341,800 | | | 7594,600 |
| 26 | | | | | |
| 27 | | | | | |
| 28 | | 0,013 | | | |
| 29 | | | | | |
| 30 | | | | | |
| 31 | 0,000 | 0,032 | 0,000 | 0,003 | 0,067 |
| 32 | | | | | |
| 33 | | | | | |
| 34 | | | | | |
| 35 | | 0,029 | | | 0,069 |
| 36 | | | | | |
| 37 | | | | | 0,630 |
| 38 | | | | | |
| 39 | | | | | |

A Tabela 6 traz a relação de ensaios com resultados questionáveis, insatisfatórios, não realizados ou excluídos apresentados por cada laboratório após a aplicação de estatística robusta e cálculos de z-score (ou z'-score, quando aplicável).

Tabela 6. Relação de ensaios com resultados questionáveis (q), insatisfatórios (i), não realizados (n) ou excluídos (e) apresentados por cada laboratório após a aplicação de estatística robusta e cálculos de z-score.

| Ensaio | Identificação do laboratório | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------|---------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Massa Específica a 20°C | | n | i | | | | | | i | |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | i | | q | | | | | | | |
| Ponto de Fulgor | | | | | n | n | | | | |
| Ponto de Fluidez | | n | n | | | n | n | n | | |
| IAT | n | | | | | | | | n | |
| Cálcio | n | n | e | n | | i | | i | n | |
| Zinco | n | n | e | n | | | | | n | |
| Fósforo | n | n | e | n | | n | | | n | |
| Enxofre | n | n | e | n | | | i | n | n | n |
| Total de ensaios realizados | 4 | 3 | 8 | 5 | 8 | 6 | 8 | 6 | 5 | 8 |
| Resultados satisfatórios | 75,00% | 100,00% | 25,00% | 100,00% | 100,00% | 83,33% | 87,50% | 83,33% | 80,00% | 100,00% |
| Resultados insatisfatórios | 25,00% | 0,00% | 12,50% | 0,00% | 0,00% | 16,67% | 12,50% | 16,67% | 20,00% | 0,00% |
| Resultados questionáveis | 0,00% | 0,00% | 12,50% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |

Tabela 6. Relação de ensaios com resultados questionáveis (q), insatisfatórios (i), não realizados (n) ou excluídos (e) apresentados por cada laboratório após a aplicação de estatística robusta e cálculos de z-score. Continuação.

| Ensaio | Identificação do laboratório | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|--------|--------|----|
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Massa Específica a 20°C | i | | n | | i | | | i | i | n |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | | | | n | | | | | | n |
| Ponto de Fulgor | | | n | n | | | | | n | n |
| Ponto de Fluidez | | | | n | | | | | n | n |
| IAT | n | i | | n | | | | i | | n |
| Cálcio | | i | i | n | | | | | | n |
| Zinco | | i | | n | | | | | | n |
| Fósforo | | n | n | n | | | | | | n |
| Enxofre | | n | n | n | | | | | | n |
| Total de ensaios realizados | 8 | 7 | 5 | 1 | 9 | 9 | 9 | 9 | 7 | 0 |
| Resultados satisfatórios | 87,50% | 57,14% | 80,00% | 100,00% | 88,89% | 100,00% | 100,00% | 77,78% | 85,71% | |
| Resultados insatisfatórios | 12,50% | 42,86% | 20,00% | 0,00% | 11,11% | 0,00% | 0,00% | 22,22% | 14,29% | |
| Resultados questionáveis | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | |

Tabela 6. Relação de ensaios com resultados questionáveis (q), insatisfatórios (i), não realizados (n) ou excluídos (e) apresentados por cada laboratório após a aplicação de estatística robusta e cálculos de z-score. Continuação.

| Ensaios | Identificação do laboratório | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------|--------|--------|----|--------|--------|---------|--------|----|----|
| | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| Massa Específica a 20°C | n | i | | n | n | | n | n | n | n |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | | | | n | | q | | | n | n |
| Ponto de Fulgor | | | | n | q | | | | n | n |
| Ponto de Fluidez | | | | n | | n | n | i | n | n |
| IAT | i | | | n | n | n | | | n | n |
| Cálcio | | | i | n | | n | n | | n | n |
| Zinco | | | i | n | | n | n | i | n | n |
| Fósforo | i | | i | n | e | n | n | i | n | n |
| Enxofre | i | | | n | e | n | n | n | n | n |
| Total de ensaios realizados | 8 | 9 | 9 | 0 | 7 | 3 | 3 | 7 | 0 | 0 |
| Resultados satisfatórios | 62,50% | 88,89% | 66,67% | | 57,14% | 66,67% | 100,00% | 57,14% | | |
| Resultados insatisfatórios | 37,50% | 11,11% | 33,33% | | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 42,86% | | |
| Resultados questionáveis | 0,00% | 0,00% | 0,00% | | 14,29% | 33,33% | 0,00% | 0,00% | | |

Tabela 6. Relação de ensaios com resultados questionáveis (q), insatisfatórios (i), não realizados (n) ou excluídos (e) apresentados por cada laboratório após a aplicação de estatística robusta e cálculos de z-score. Continuação.

| Ensaios | Identificação do laboratório | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------|----|---------|---------|--------|----|--------|----|---------|
| | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 |
| Massa Específica a 20°C | i | n | | | n | n | n | n | |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | | n | | n | i | n | | n | n |
| Ponto de Fulgor | | n | n | n | | n | n | n | n |
| Ponto de Fluidez | | n | n | | | n | n | n | n |
| IAT | | n | n | n | n | n | n | n | n |
| Cálcio | | n | n | n | | n | n | n | n |
| Zinco | | n | n | n | | n | n | n | n |
| Fósforo | | n | n | n | | n | n | n | n |
| Enxofre | | n | n | n | | n | i | n | n |
| Total de ensaios realizados | 9 | 0 | 2 | 2 | 7 | 0 | 2 | 0 | 1 |
| Resultados satisfatórios | 88,89% | | 100,00% | 100,00% | 85,71% | | 50,00% | | 100,00% |
| Resultados insatisfatórios | 11,11% | | 0,00% | 0,00% | 14,29% | | 50,00% | | 0,00% |
| Resultados questionáveis | 0,00% | | 0,00% | 0,00% | 0,00% | | 0,00% | | 0,00% |

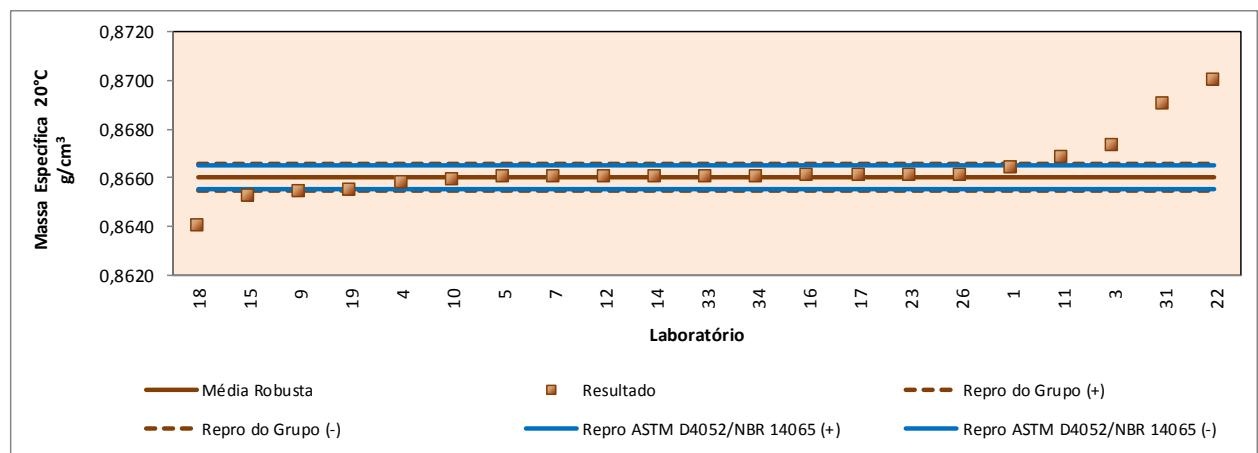
3.2 – Estatística Robusta

3.2.1 – Massa Específica a 20°C - ASTM D4052 / NBR 14065

| Laboratório | Resultado | Desvio | Z-Score | Observação |
|-------------|-----------|--------|---------|----------------|
| 18 | 0,8640 | -0,002 | -11,0 | Insatisfatório |
| 15 | 0,8652 | -0,001 | -4,0 | Insatisfatório |
| 9 | 0,8654 | -0,001 | -3,0 | Insatisfatório |
| 19 | 0,8655 | -0,001 | -3,0 | Insatisfatório |
| 4 | 0,8658 | 0,000 | -1,0 | |
| 10 | 0,8659 | 0,000 | -1,0 | |
| 5 | 0,8660 | 0,000 | 0,0 | |
| 7 | 0,8660 | 0,000 | 0,0 | |
| 12 | 0,8660 | 0,000 | 0,0 | |
| 14 | 0,8660 | 0,000 | 0,0 | |
| 33 | 0,8660 | 0,000 | 0,0 | |
| 34 | 0,8660 | 0,000 | 0,0 | |
| 16 | 0,8661 | 0,000 | 1,0 | |
| 17 | 0,8661 | 0,000 | 1,0 | |
| 23 | 0,8661 | 0,000 | 1,0 | |
| 26 | 0,8661 | 0,000 | 1,0 | |
| 1 | 0,8664 | 0,000 | 2,0 | |
| 11 | 0,8668 | 0,001 | 4,0 | Insatisfatório |
| 3 | 0,8673 | 0,001 | 7,0 | Insatisfatório |
| 31 | 0,8690 | 0,003 | 16,0 | Insatisfatório |
| 22 | 0,8700 | 0,004 | 22,0 | Insatisfatório |

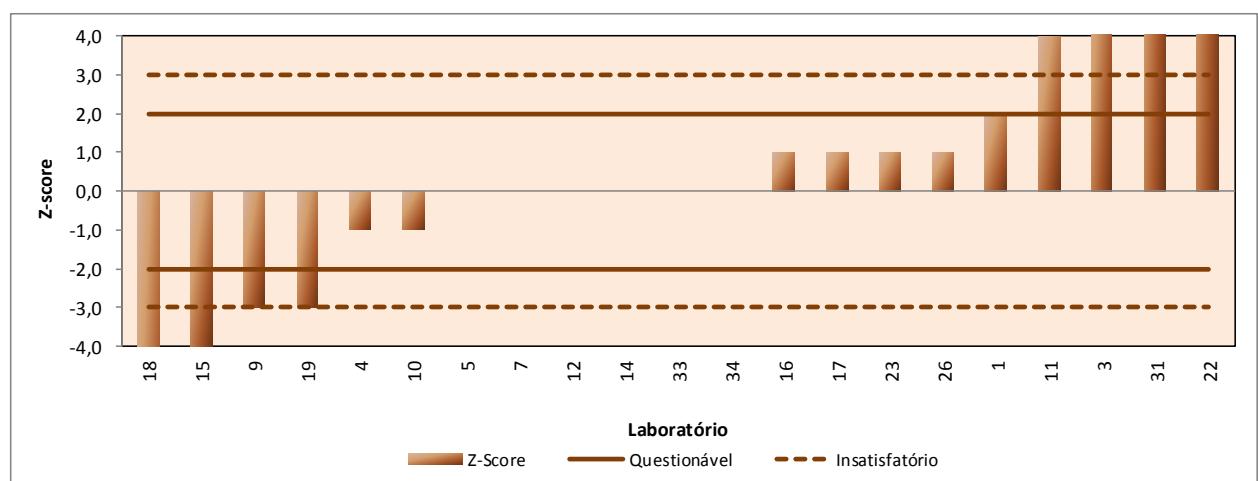
| | |
|--------------------------------|--------|
| Nº de Resultados Satisfatórios | 13 |
| Média Robusta | 0,8660 |
| Desvio Padrão Robusto | 0,0002 |
| Mediana | 0,8660 |
| Média Aritmética | 0,8663 |
| Desvio Padrão Aritmético | 0,0013 |
| Repro do grupo | 0,0005 |
| Intervalos do Grupo | |
| 3 sigma Acima | 0,8666 |
| 3 sigma Abaixo | 0,8655 |

Gráfico 1. Representação das médias dos resultados obtidos para Massa Específica a 20°C. No eixo das abscissas, encontram-se representados os códigos de cada laboratório com resultados válidos.



*A reprodutibilidade na norma NBR 14065 é idêntica a da norma ASTM D4052

Gráfico 2. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: Massa Específica a 20°C.

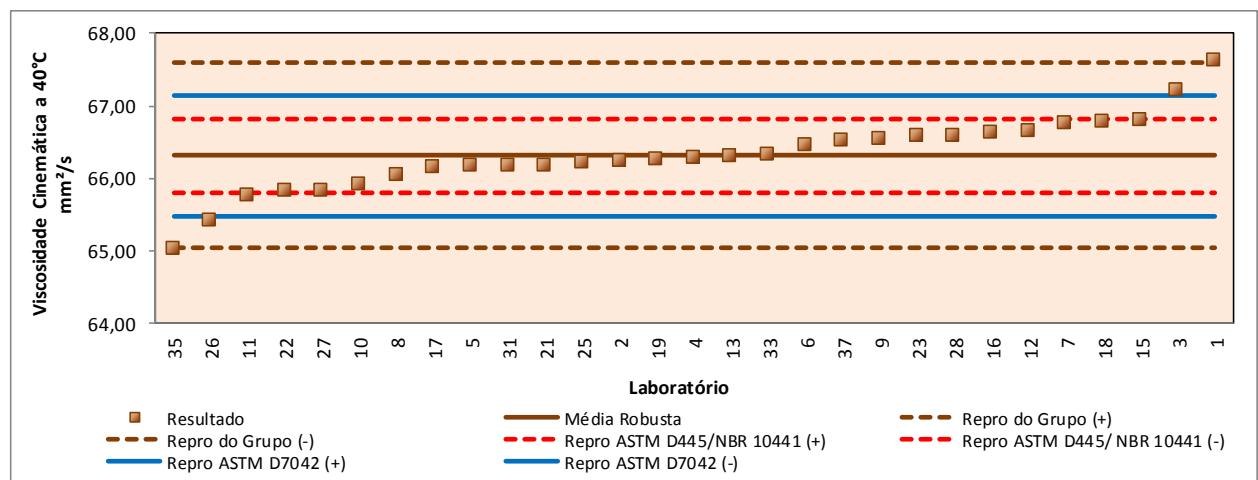


3.2.2 - Viscosidade Cinemática a 40°C

| Laboratório | Resultado | Desvio | Z-Score | Observação |
|-------------|-----------|--------|---------|----------------|
| 35 | 65,01 | -1,30 | -3,08 | Insatisfatório |
| 26 | 65,42 | -0,89 | -2,11 | Questionável |
| 11 | 65,75 | -0,56 | -1,33 | |
| 22 | 65,81 | -0,50 | -1,19 | |
| 27 | 65,82 | -0,49 | -1,17 | |
| 10 | 65,90 | -0,41 | -0,98 | |
| 8 | 66,04 | -0,27 | -0,65 | |
| 17 | 66,15 | -0,16 | -0,39 | |
| 5 | 66,16 | -0,15 | -0,36 | |
| 31 | 66,16 | -0,15 | -0,36 | |
| 21 | 66,17 | -0,14 | -0,34 | |
| 25 | 66,21 | -0,10 | -0,24 | |
| 2 | 66,24 | -0,07 | -0,17 | |
| 19 | 66,25 | -0,06 | -0,15 | |
| 4 | 66,28 | -0,03 | -0,08 | |
| 13 | 66,30 | -0,01 | -0,03 | |
| 33 | 66,32 | 0,01 | 0,02 | |
| 6 | 66,44 | 0,13 | 0,30 | |
| 37 | 66,52 | 0,21 | 0,49 | |
| 9 | 66,54 | 0,23 | 0,54 | |
| 23 | 66,58 | 0,27 | 0,63 | |
| 28 | 66,58 | 0,27 | 0,63 | |
| 16 | 66,63 | 0,32 | 0,75 | |
| 12 | 66,65 | 0,34 | 0,80 | |
| 7 | 66,76 | 0,45 | 1,06 | |
| 18 | 66,77 | 0,46 | 1,08 | |
| 15 | 66,79 | 0,48 | 1,13 | |
| 3 | 67,20 | 0,89 | 2,10 | Questionável |
| 1 | 67,61 | 1,30 | 3,07 | Insatisfatório |

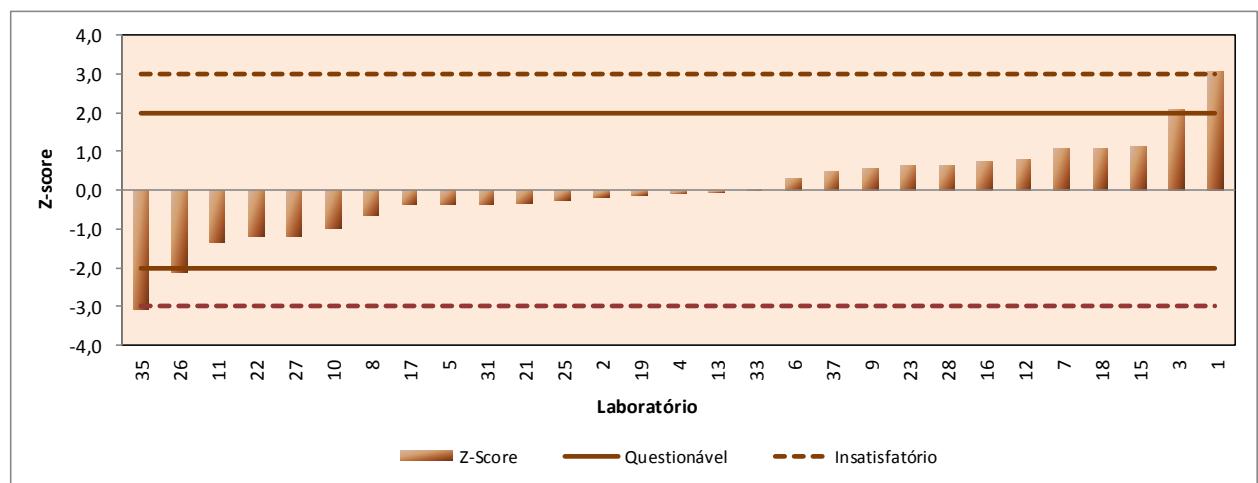
| | |
|--------------------------------|-------|
| Nº de Resultados Satisfatórios | 25 |
| Média Robusta | 66,31 |
| Desvio Padrão Robusto | 0,43 |
| Mediana | 66,28 |
| Média Aritmética | 66,31 |
| Desvio Padrão Aritmético | 0,51 |
| Repro do grupo | 1,23 |
| Intervalos do Grupo | |
| 3 sigma Acima | 67,59 |
| 3 sigma Abaixo | 65,04 |

Gráfico 3. Representação das médias dos resultados obtidos para Viscosidade Cinemática a 40 °C. No eixo das abscissas, encontram-se representados os códigos de cada laboratório com resultados válidos.



*A reprodutibilidade na norma NBR 10441 é idêntica a da norma ASTM D445

Gráfico 4. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: Viscosidade Cinemática a 40 °C.



3.2.3 – Ponto de Fulgor Cleveland

| Laboratório | Resultado | Desvio | Z-Score | Observação |
|-------------|-----------|--------|---------|--------------|
| 25 | 239,5 | -14,8 | -2,08 | Questionável |
| 35 | 242,5 | -11,8 | -1,66 | |
| 15 | 244,0 | -10,3 | -1,45 | |
| 16 | 246,0 | -8,3 | -1,17 | |
| 18 | 248,0 | -6,3 | -0,89 | |
| 7 | 250,0 | -4,3 | -0,61 | |
| 23 | 250,0 | -4,3 | -0,61 | |
| 27 | 250,0 | -4,3 | -0,61 | |
| 8 | 252,0 | -2,3 | -0,33 | |
| 9 | 254,0 | -0,3 | -0,05 | |
| 26 | 254,0 | -0,3 | -0,05 | |
| 1 | 256,0 | 1,7 | 0,23 | |
| 3 | 256,0 | 1,7 | 0,23 | |
| 10 | 256,0 | 1,7 | 0,23 | |
| 11 | 256,0 | 1,7 | 0,23 | |
| 28 | 256,0 | 1,7 | 0,23 | |
| 4 | 257,0 | 2,7 | 0,37 | |
| 12 | 260,0 | 5,7 | 0,79 | |
| 2 | 261,0 | 6,7 | 0,93 | |
| 17 | 261,0 | 6,7 | 0,93 | |
| 22 | 262,0 | 7,7 | 1,07 | |
| 21 | 268,0 | 13,7 | 1,92 | |
| 31 | 268,0 | 13,7 | 1,92 | |

| | |
|--------------------------------|-------|
| Nº de Resultados Satisfatórios | 22 |
| Média Robusta | 254,3 |
| Desvio Padrão Robusto | 7,1 |
| Mediana | 256,0 |
| Média Aritmética | 254,2 |
| Desvio Padrão Aritmético | 7,4 |
| Repro do grupo | 20,9 |
| Intervalos do Grupo | |
| 3 sigma Acima | 275,7 |
| 3 sigma Abaixo | 232,9 |

Gráfico 5. Representação das médias dos resultados obtidos para o Ponto de Fulgor. No eixo das abscissas, encontram-se representados os códigos de cada laboratório com resultados válidos.

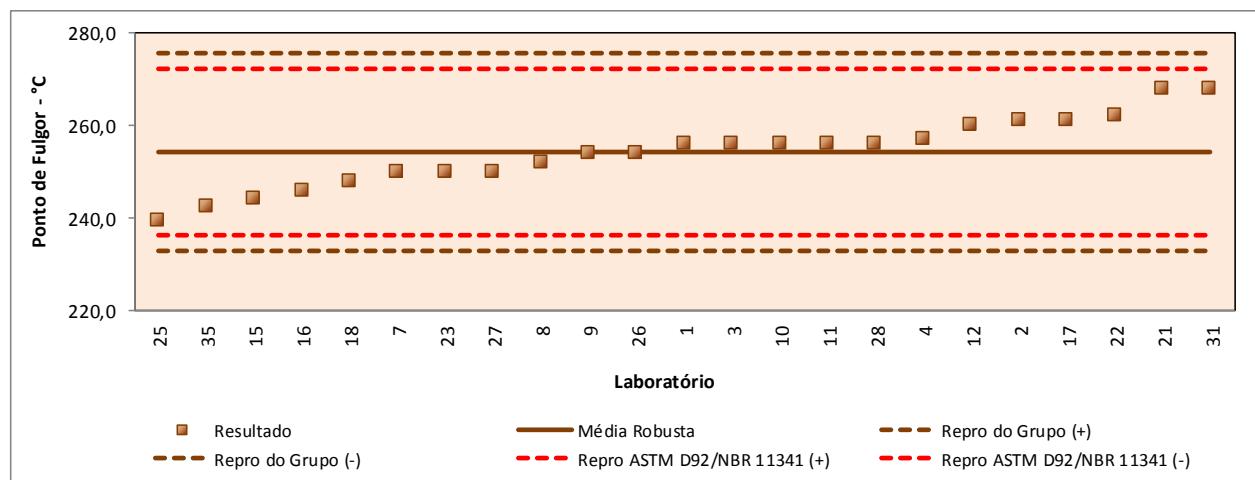
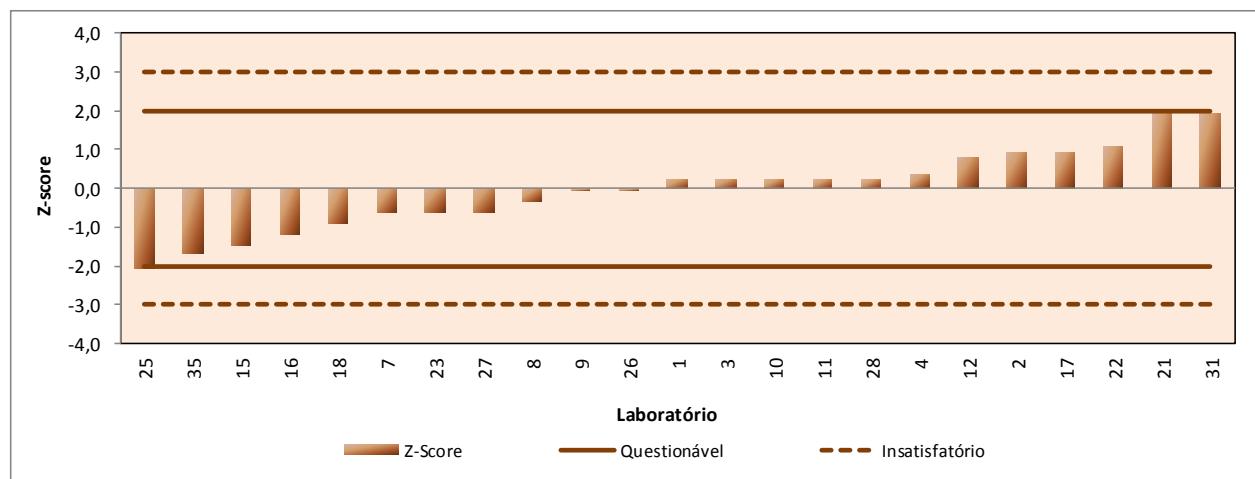


Gráfico 6. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: Ponto de Fulgor.

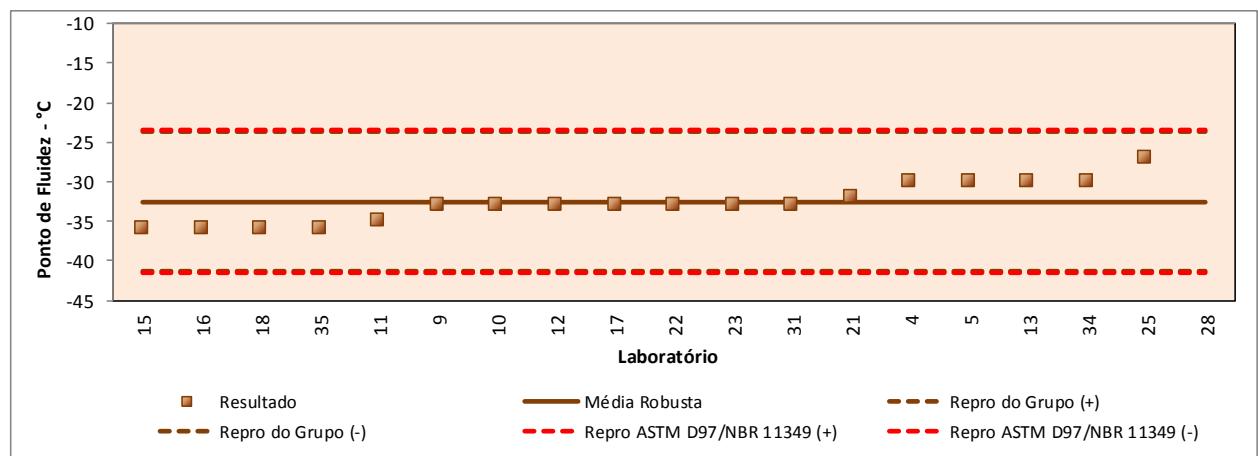


3.2.4 – Ponto de Fluidez

| Laboratório | Resultado | Desvio | Z-Score | Observação |
|-------------|-----------|--------|---------|----------------|
| 15 | -36 | -3,5 | -1,0 | |
| 16 | -36 | -3,5 | -1,0 | |
| 18 | -36 | -3,5 | -1,0 | |
| 35 | -36 | -3,5 | -1,0 | |
| 11 | -35 | -2,5 | -1,0 | |
| 9 | -33 | -0,5 | 0,0 | |
| 10 | -33 | -0,5 | 0,0 | |
| 12 | -33 | -0,5 | 0,0 | |
| 17 | -33 | -0,5 | 0,0 | |
| 22 | -33 | -0,5 | 0,0 | |
| 23 | -33 | -0,5 | 0,0 | |
| 31 | -33 | -0,5 | 0,0 | |
| 21 | -32 | 0,5 | 0,2 | |
| 4 | -30 | 2,5 | 1,0 | |
| 5 | -30 | 2,5 | 1,0 | |
| 13 | -30 | 2,5 | 1,0 | |
| 34 | -30 | 2,5 | 1,0 | |
| 25 | -27 | 5,5 | 2,0 | |
| 28 | 28 | 60,5 | 20,0 | Insatisfatório |

| | |
|--------------------------------|-----|
| Nº de Resultados Satisfatórios | 18 |
| Média Robusta | -33 |
| Desvio Padrão Robusto | 3 |
| Mediana | -33 |
| Média Aritmética | -30 |
| Desvio Padrão Aritmético | 14 |
| Repro do grupo | 9 |
| Intervalos do Grupo | |
| 3 sigma Acima | -24 |
| 3 sigma Abaixo | -41 |

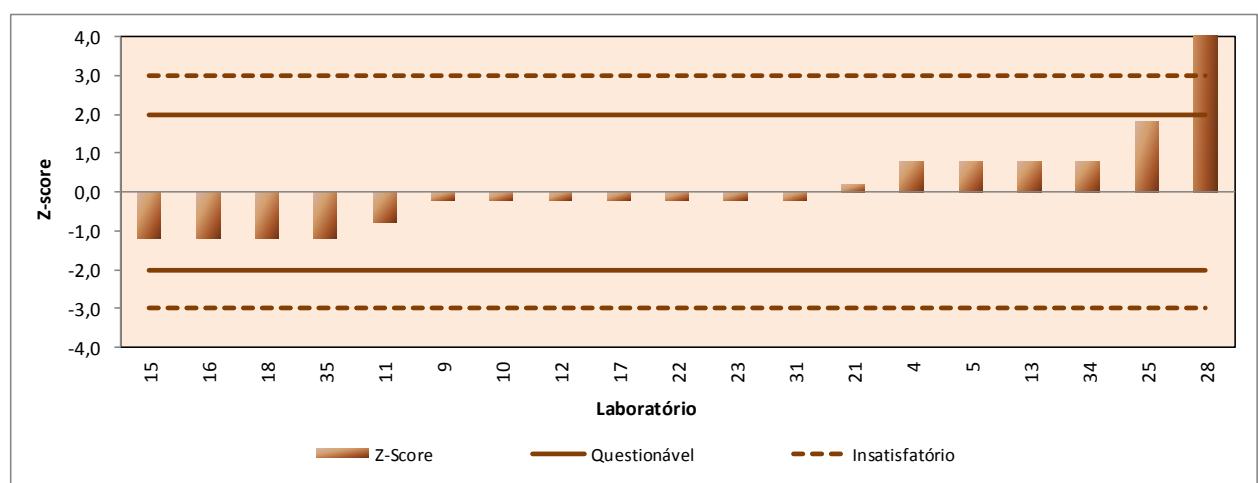
Gráfico 7. Representação das médias dos resultados obtidos para Ponto de Fluidez. No eixo das abscissas, encontram-se representados os códigos de cada laboratório com resultados válidos.



*A reprodutibilidade do grupo foi bem próxima da reprodutibilidade da norma ASTM D92/NBR 11341, não sendo possível visualizar graficamente.

** O laboratório 28 foi excluído para melhor visualização gráfica.

Gráfico 8. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: Ponto de Fluidez.



3.2.5 – Índice de Acidez

| Laboratório | Resultado | Desvio | Z-Score | Observação |
|-------------|-----------|--------|---------|----------------|
| 12 | 0,00 | -0,50 | -4,3 | Insatisfatório |
| 28 | 0,34 | -0,16 | -1,4 | |
| 31 | 0,34 | -0,16 | -1,4 | |
| 2 | 0,38 | -0,12 | -1,0 | |
| 9 | 0,40 | -0,10 | -0,9 | |
| 13 | 0,40 | -0,10 | -0,9 | |
| 3 | 0,41 | -0,09 | -0,8 | |
| 5 | 0,43 | -0,07 | -0,6 | |
| 4 | 0,46 | -0,04 | -0,3 | |
| 19 | 0,47 | -0,03 | -0,3 | |
| 27 | 0,49 | -0,01 | -0,1 | |
| 16 | 0,50 | 0,00 | 0,0 | |
| 22 | 0,50 | 0,00 | 0,0 | |
| 23 | 0,50 | 0,00 | 0,0 | |
| 17 | 0,51 | 0,01 | 0,1 | |
| 7 | 0,54 | 0,04 | 0,3 | |
| 6 | 0,55 | 0,05 | 0,4 | |
| 15 | 0,60 | 0,10 | 0,9 | |
| 10 | 0,63 | 0,13 | 1,1 | |
| 18 | 0,86 | 0,36 | 3,1 | Insatisfatório |
| 21 | 1,04 | 0,54 | 4,6 | Insatisfatório |

| | |
|--------------------------------|------|
| Nº de Resultados Satisfatórios | 18 |
| Média Robusta | 0,50 |
| Desvio Padrão Robusto | 0,12 |
| Mediana | 0,49 |
| Média Aritmética | 0,49 |
| Desvio Padrão Aritmético | 0,20 |
| Repro do grupo | 0,35 |
| Intervalos do Grupo | |
| 3 sigma Acima | 0,85 |
| 3 sigma Abaixo | 0,15 |

Gráfico 9. Representação gráfica das médias dos resultados obtidos para Índice de Acidez. No eixo das abscissas, encontram-se representados os códigos de cada laboratório com resultados válidos.

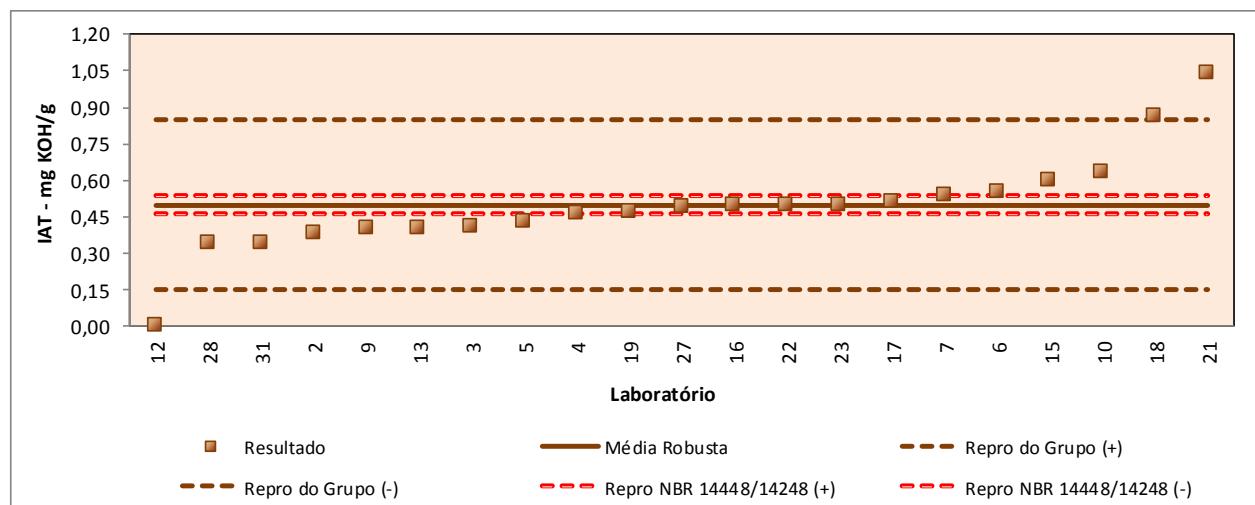
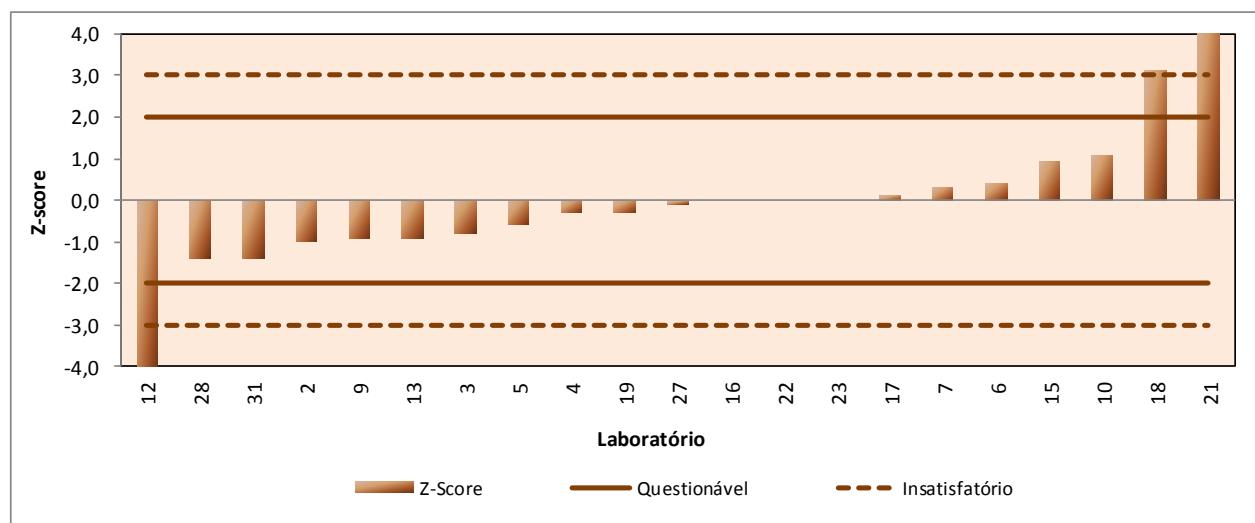


Gráfico 10. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: Índice de Acidez.

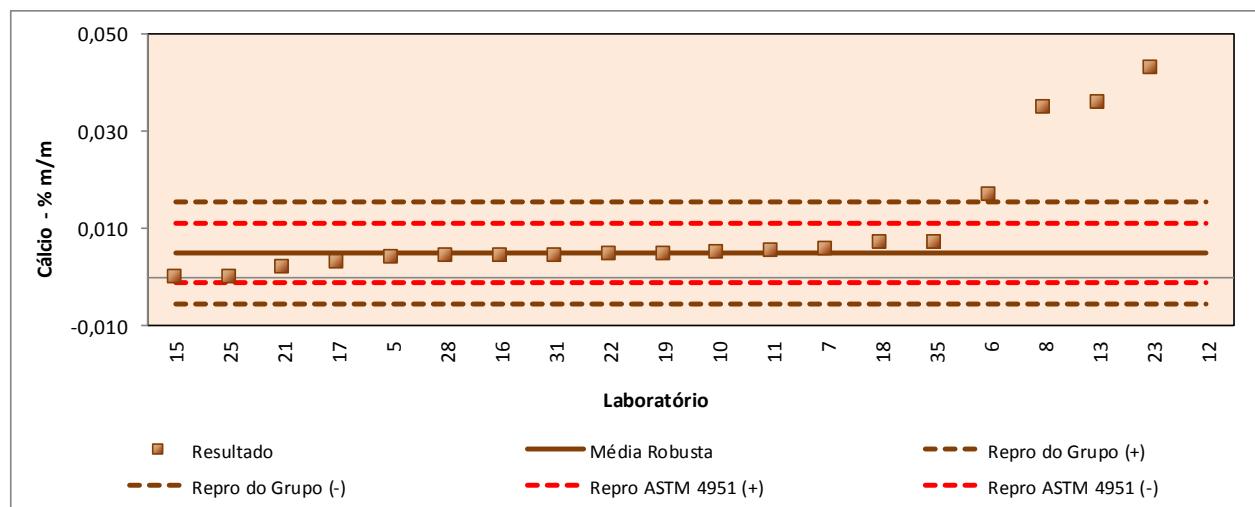


3.2.6 - Cálcio

| Laboratório | Resultado | Desvio | Z-Score | Observação |
|-------------|-----------|--------|---------|----------------|
| 15 | 0,000 | -0,005 | -1,4 | |
| 25 | 0,000 | -0,005 | -1,4 | |
| 21 | 0,002 | -0,003 | -0,8 | |
| 17 | 0,003 | -0,002 | -0,6 | |
| 5 | 0,004 | -0,001 | -0,3 | |
| 28 | 0,004 | -0,001 | -0,2 | |
| 16 | 0,004 | -0,001 | -0,2 | |
| 31 | 0,004 | -0,001 | -0,2 | |
| 22 | 0,005 | 0,000 | 0,0 | |
| 19 | 0,005 | 0,000 | 0,0 | |
| 10 | 0,005 | 0,000 | 0,0 | |
| 11 | 0,005 | 0,000 | 0,0 | |
| 7 | 0,006 | 0,001 | 0,2 | |
| 18 | 0,007 | 0,002 | 1,0 | |
| 35 | 0,007 | 0,002 | 1,0 | |
| 6 | 0,017 | 0,012 | 3,0 | Insatisfatório |
| 8 | 0,035 | 0,030 | 9,0 | Insatisfatório |
| 13 | 0,036 | 0,031 | 9,0 | Insatisfatório |
| 23 | 0,043 | 0,038 | 11,0 | Insatisfatório |
| 12 | 0,295 | 0,290 | 82,0 | Insatisfatório |

| | |
|--------------------------------|--------|
| Nº de Resultados Satisfatórios | 15 |
| Média Robusta | 0,005 |
| Desvio Padrão Robusto | 0,004 |
| Mediana | 0,005 |
| Média Aritmética | 0,024 |
| Desvio Padrão Aritmético | 0,065 |
| Repro do grupo | 0,010 |
| Intervalos do Grupo | |
| 3 sigma Acima | 0,016 |
| 3 sigma Abaixo | -0,006 |

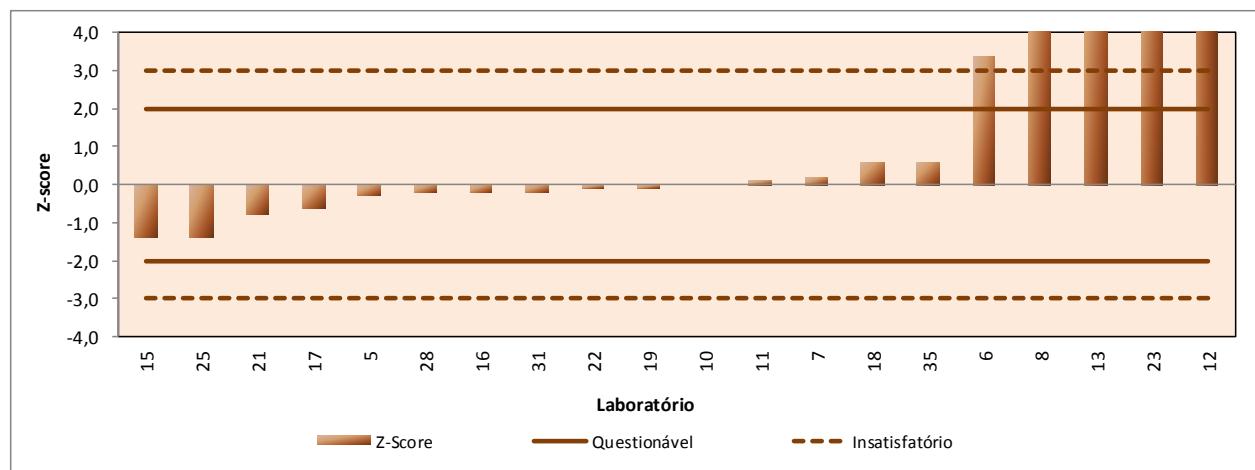
Gráfico 11. Representação das médias dos resultados obtidos para Cálcio. No eixo das abscissas, encontram-se representados os códigos de cada laboratório com resultados válidos.



* O laboratório 12 foi excluído para melhor visualização gráfica (0,295% m/m)

** O resultado obtido pelo laboratório 3 foi excluído da análise estatística por ter sido considerado discrepante. (57,000% m/m)

Gráfico 12. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: Cálcio

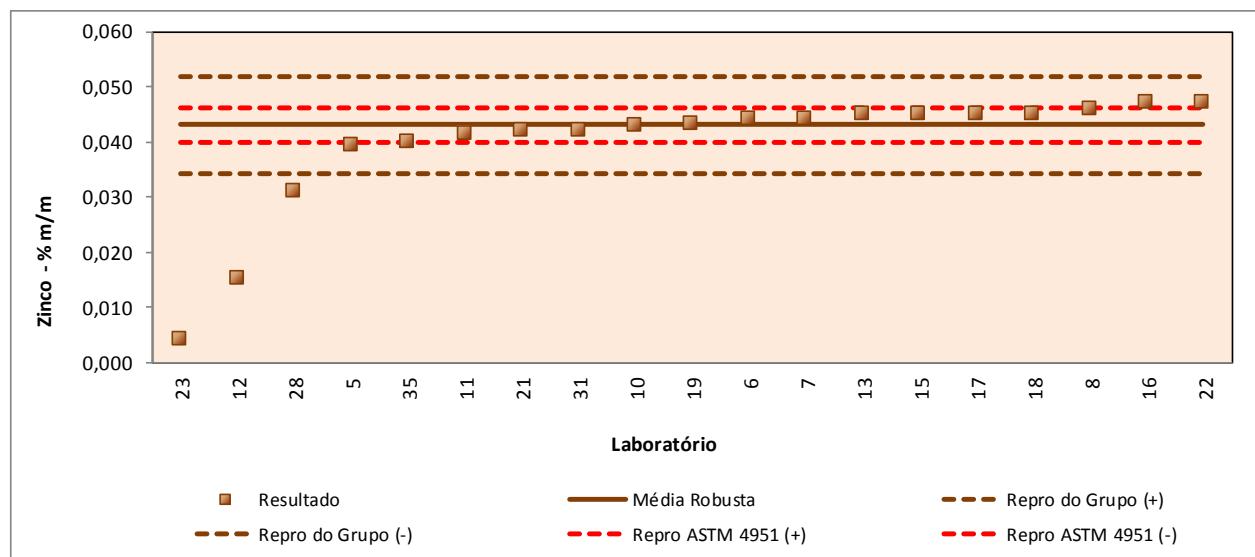


3.2.7 - Zinco

| Laboratório | Resultado | Desvio | Z-Score | Observação |
|-------------|-----------|--------|---------|----------------|
| 23 | 0,004 | -0,039 | -13,0 | Insatisfatório |
| 12 | 0,015 | -0,028 | -10,0 | Insatisfatório |
| 28 | 0,031 | -0,012 | -4,0 | Insatisfatório |
| 5 | 0,039 | -0,004 | -1,0 | |
| 35 | 0,040 | -0,003 | -1,0 | |
| 11 | 0,041 | -0,002 | -1,0 | |
| 21 | 0,042 | -0,001 | -0,4 | |
| 31 | 0,042 | -0,001 | -0,4 | |
| 10 | 0,043 | 0,000 | 0,0 | |
| 19 | 0,043 | 0,000 | 0,0 | |
| 6 | 0,044 | 0,001 | 0,3 | |
| 7 | 0,044 | 0,001 | 0,3 | |
| 13 | 0,045 | 0,002 | 0,7 | |
| 15 | 0,045 | 0,002 | 0,7 | |
| 17 | 0,045 | 0,002 | 0,7 | |
| 18 | 0,045 | 0,002 | 0,7 | |
| 8 | 0,046 | 0,003 | 1,0 | |
| 16 | 0,047 | 0,004 | 1,3 | |
| 22 | 0,047 | 0,004 | 1,3 | |

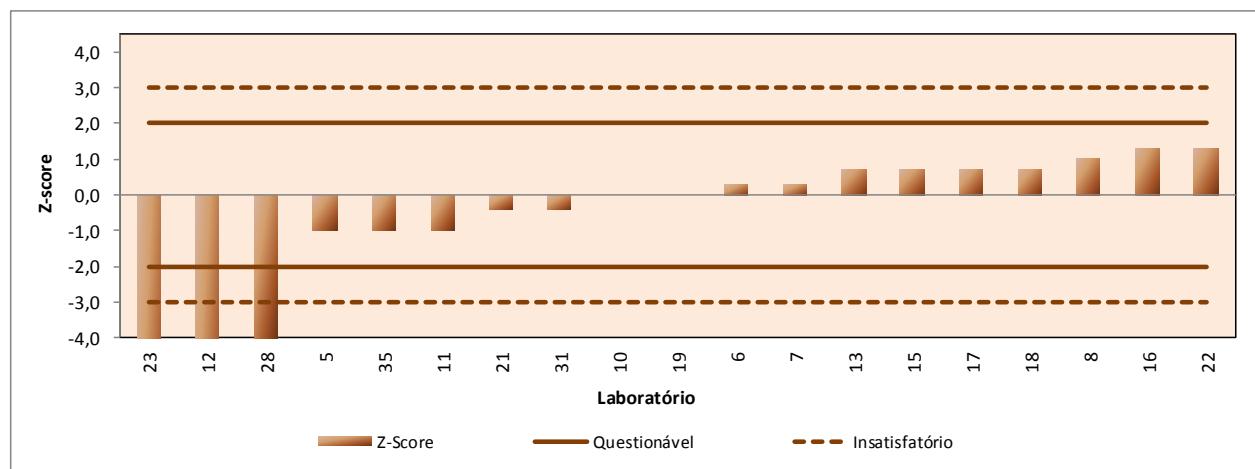
| | |
|--------------------------------|-------|
| Nº de Resultados Satisfatórios | 16 |
| Média Robusta | 0,043 |
| Desvio Padrão Robusto | 0,003 |
| Mediana | 0,043 |
| Média Aritmética | 0,039 |
| Desvio Padrão Aritmético | 0,011 |
| Repro do grupo | 0,009 |
| Intervalos do Grupo | |
| 3 sigma Acima | 0,052 |
| 3 sigma Abaixo | 0,034 |

Gráfico 13. Representação das médias dos resultados obtidos para Zinco. No eixo das abscissas, encontram-se representados os códigos de cada laboratório com resultados válidos.



* Os resultados obtidos pelos laboratórios 3 e 25 foram excluídos da análise estatística por terem sido considerados discrepantes. (418,000% m/m e 423,800% m/m)

Gráfico 14. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: Zinco.

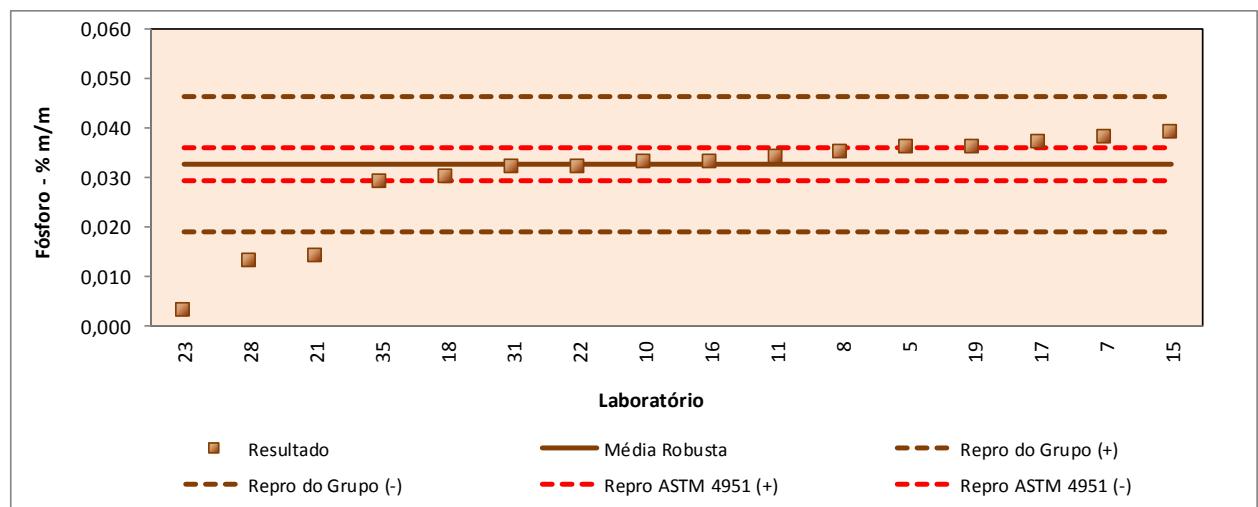


3.2.8 - Fósforo

| Laboratório | Resultado | Desvio | Z-Score | Observação |
|-------------|-----------|--------|---------|----------------|
| 23 | 0,003 | -0,030 | -6,5 | Insatisfatório |
| 28 | 0,013 | -0,020 | -4,3 | Insatisfatório |
| 21 | 0,014 | -0,019 | -4,1 | Insatisfatório |
| 35 | 0,029 | -0,004 | -0,8 | |
| 18 | 0,030 | -0,003 | -0,6 | |
| 31 | 0,032 | -0,001 | -0,1 | |
| 22 | 0,032 | 0,000 | -0,1 | |
| 10 | 0,033 | 0,000 | 0,0 | |
| 16 | 0,033 | 0,000 | 0,0 | |
| 11 | 0,034 | 0,001 | 0,2 | |
| 8 | 0,035 | 0,002 | 0,5 | |
| 5 | 0,036 | 0,003 | 0,6 | |
| 19 | 0,036 | 0,003 | 0,7 | |
| 17 | 0,037 | 0,004 | 0,9 | |
| 7 | 0,038 | 0,005 | 1,1 | |
| 15 | 0,039 | 0,006 | 1,4 | |

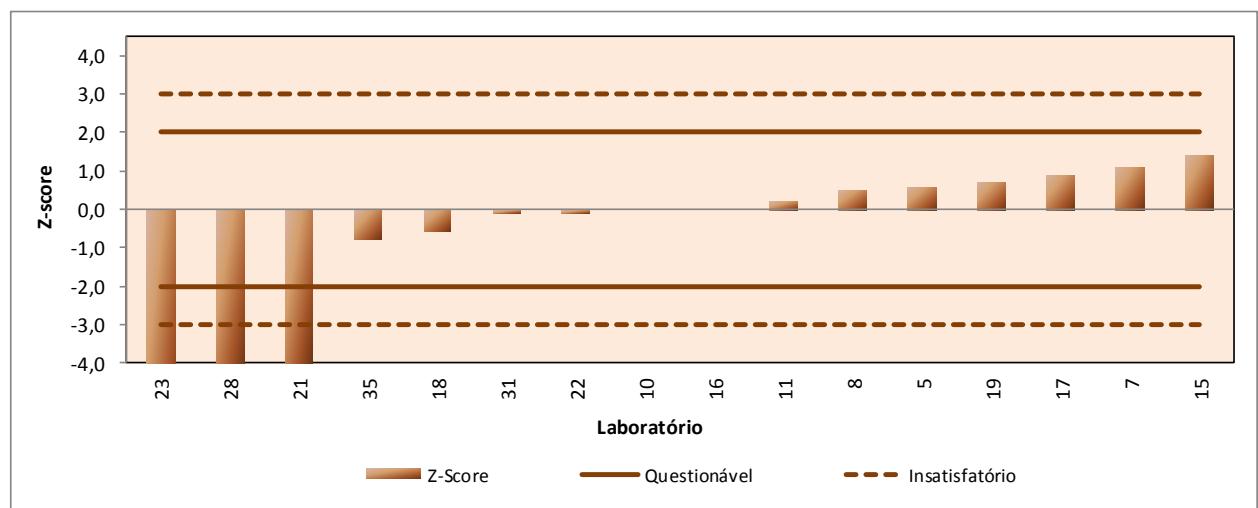
| | |
|--------------------------------|-------|
| Nº de Resultados Satisfatórios | 13 |
| Média Robusta | 0,033 |
| Desvio Padrão Robusto | 0,005 |
| Mediana | 0,033 |
| Média Aritmética | 0,030 |
| Desvio Padrão Aritmético | 0,010 |
| Repro do grupo | 0,014 |
| Intervalos do Grupo | |
| 3 sigma Acima | 0,046 |
| 3 sigma Abaixo | 0,019 |

Gráfico 15. Representação das médias dos resultados obtidos para Fósforo. No eixo das abscissas, encontram-se representados os códigos de cada laboratório com resultados válidos.



* Os resultados obtidos pelos laboratórios 3 e 25 foram excluídos da análise estatística por terem sido considerados discrepantes. (317,0000% m/m e 341,8000% m/m)

Gráfico 16. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: Fósforo.

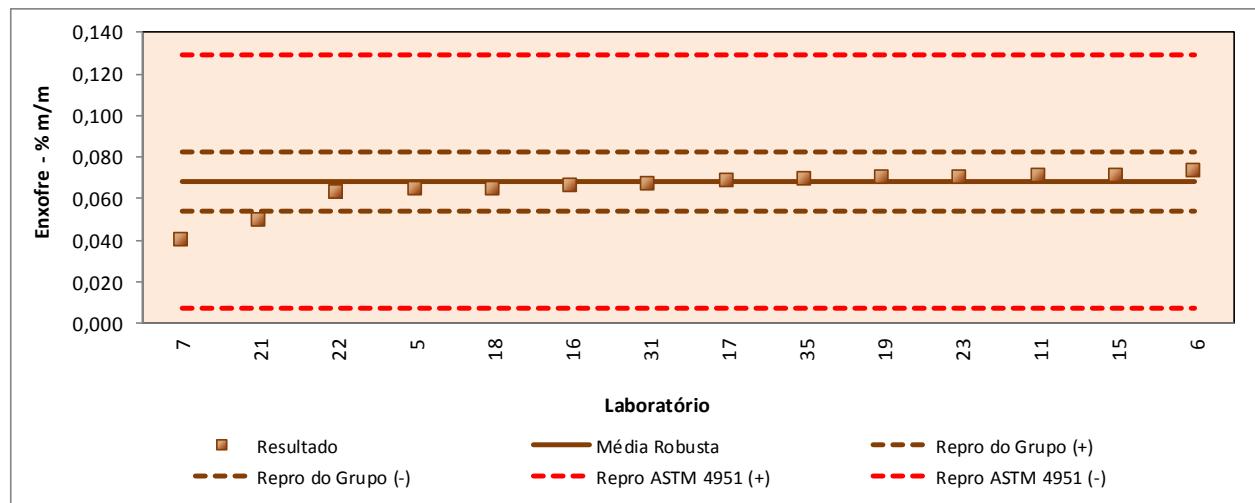


3.2.9 - Enxofre

| Laboratório | Resultado | Desvio | Z-Score | Observação |
|-------------|-----------|--------|---------|----------------|
| 7 | 0,040 | -0,028 | -5,9 | Insatisfatório |
| 21 | 0,049 | -0,019 | -4,0 | Insatisfatório |
| 22 | 0,063 | -0,005 | -1,0 | |
| 5 | 0,064 | -0,004 | -0,8 | |
| 18 | 0,064 | -0,004 | -0,8 | |
| 16 | 0,066 | -0,002 | -0,4 | |
| 31 | 0,067 | -0,001 | -0,2 | |
| 17 | 0,068 | 0,000 | 0,0 | |
| 35 | 0,069 | 0,001 | 0,2 | |
| 19 | 0,070 | 0,002 | 0,4 | |
| 23 | 0,070 | 0,002 | 0,4 | |
| 11 | 0,071 | 0,003 | 0,6 | |
| 15 | 0,071 | 0,003 | 0,6 | |
| 6 | 0,073 | 0,005 | 1,0 | |
| 37 | 0,630 | 0,562 | 117,9 | Insatisfatório |

| | |
|--------------------------------|-------|
| Nº de Resultados Satisfatórios | 12 |
| Média Robusta | 0,068 |
| Desvio Padrão Robusto | 0,005 |
| Mediana | 0,068 |
| Média Aritmética | 0,102 |
| Desvio Padrão Aritmético | 0,146 |
| Repro do grupo | 0,014 |
| Intervalos do Grupo | |
| 3 sigma Acima | 0,082 |
| 3 sigma Abaixo | 0,054 |

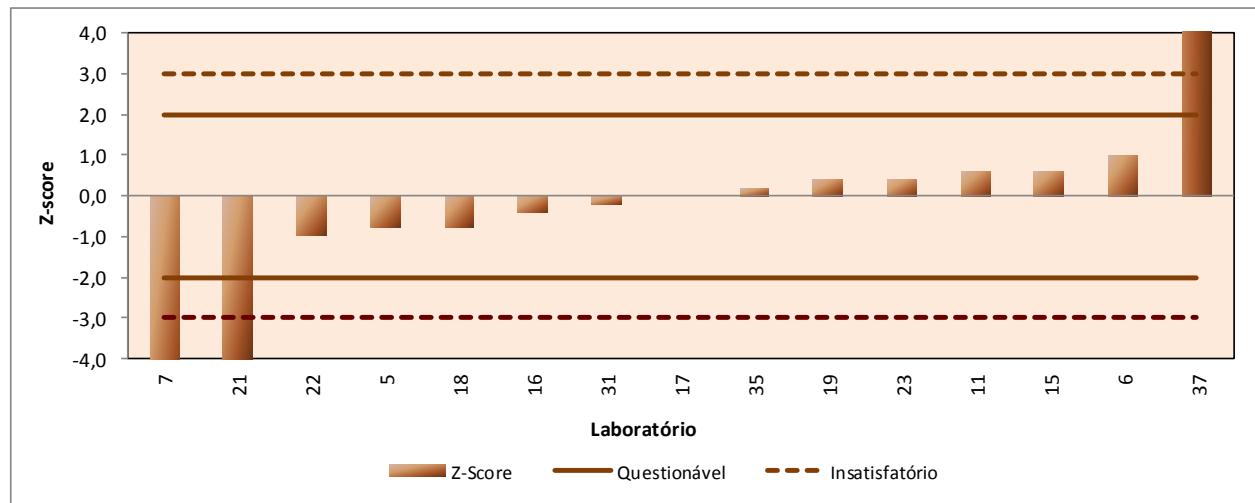
Gráfico 17. Representação das médias dos resultados obtidos para Enxofre. No eixo das abscissas, encontram-se representados os códigos de cada laboratório com resultados válidos.



* Os resultados obtidos pelos laboratórios 3 e 25 foram excluídos da análise estatística por terem sido considerados discrepantes. (571,000% m/m e 7594,6% m/m)

** O laboratório 37 foi excluído para melhor visualização gráfica.

Gráfico 18. Valores de z obtidos para a média dos resultados. Ensaio: Enxofre.



3.3 - Avaliação do ensaio de Magnésio

Somente 07 (sete) laboratórios realizaram este ensaio, não sendo possível a análise estatística para este parâmetro. Dessa forma, optou-se por não estabelecer uma avaliação de desempenho dos participantes com base nos valores apresentados.

Foi feita apenas uma comparação na forma de tabela, de maneira a ilustrar os diferentes resultados obtidos pelos participantes, conforme tabela 7. Devemos destacar que, uma vez que a amostra não continha magnésio, resultados encontrados abaixo dos limites de detecção de cada laboratório são considerados coerentes.

Tabela 7. Resultados obtidos no ensaio de Magnésio

| Laboratório | Resultado - %m/m |
|-------------|------------------|
| 8 | 0,000 |
| 10 | <0,0001 |
| 12 | 0,002 |
| 15 | 0,036 |
| 16 | 0,000 |
| 19 | 0,000 |
| 31 | 0,000 |

3.4 - Avaliação do ensaio de Molibdênio

Somente 08 (oito) laboratórios realizaram este ensaio, não sendo possível a análise estatística para este parâmetro. Dessa forma, optou-se por não estabelecer uma avaliação de desempenho dos participantes com base nos valores apresentados.

Foi feita apenas uma comparação na forma de tabela, de maneira a ilustrar os diferentes resultados obtidos pelos participantes, conforme tabela 8. Devemos destacar que, uma vez que a amostra não continha molibdênio, resultados encontrados abaixo dos limites de detecção de cada laboratório são considerados coerentes.

Tabela 8. Resultados obtidos no ensaio de Molibdênio

| Laboratório | Resultado - %m/m |
|-------------|------------------|
| 7 | 0,000 |
| 8 | 0,000 |
| 10 | <0,0003 |
| 15 | 0,000 |
| 16 | 0,000 |
| 19 | 0,000 |
| 22 | 0,000 |
| 31 | 0,000 |

3.5 - Avaliação do ensaio de Boro

Somente 03 (três) laboratórios realizaram este ensaio, não sendo possível a análise estatística para este parâmetro. Dessa forma, optou-se por não estabelecer uma avaliação de desempenho dos participantes com base nos valores apresentados.

Tabela 9. Resultados obtidos no ensaio de Boro

| Laboratório | Resultado - %m/m |
|-------------|------------------|
| 8 | 0,000 |
| 10 | <0,0001 |
| 31 | 0,003 |

3.6 - Avaliação do ensaio de Corrosividade ao Cobre

Vinte seis laboratórios realizaram este ensaio, no entanto, não foi possível a análise estatística para este parâmetro, devido a pouca variação entre os resultados. Dessa forma, optou-se por não estabelecer uma avaliação estatística de desempenho dos participantes com base nos valores apresentados. Em lugar disso, foi feita apenas uma comparação na forma de tabela. Pode se observar na tabela 10 que 4 (quatro) laboratórios apresentaram resultado 1b, quando 22 (vinte e dois) apresentaram 1a. Todos os resultados são coerentes e mostram que o grupo está coeso.

Tabela 10. Resultados obtidos no ensaio de Corrosividade ao Cobre

| Laboratório | Resultado |
|-------------|-----------|
| 2 | 1a |
| 3 | 1a |
| 4 | 1a |
| 5 | 1a |
| 6 | 1b |
| 7 | 1a |
| 9 | 1a |
| 10 | 1b |
| 11 | 1a |
| 12 | 1a |
| 13 | 1a |
| 14 | 1a |
| 15 | 1a |
| 16 | 1a |
| 17 | 1a |
| 18 | 1b |
| 19 | 1a |
| 21 | 1a |
| 22 | 1a |
| 23 | 1a |
| 25 | 1a |
| 26 | 1a |
| 31 | 1a |
| 34 | 1a |
| 35 | 1a |
| 37 | 1b |

3.7 - Avaliação do ensaio de Desgaste em 4 esferas

Somente 03 (três) laboratórios realizaram este ensaio, não sendo possível a análise estatística para este parâmetro. Dessa forma, optou-se por não estabelecer uma avaliação de desempenho dos participantes com base nos valores apresentados.

Foi feita apenas uma comparação na forma de tabela, de maneira a ilustrar os diferentes resultados obtidos pelos participantes, conforme descrito a seguir:

Tabela 11. Resultados obtidos no ensaio de Desgaste em 4 esferas

| Laboratório | Resultado |
|-------------|-----------|
| 18 | 0,55 |
| 19 | 0,57 |
| 25 | 1,69 |

3.8 - Avaliação do ensaio de Demulsibilidade

Este ensaio foi realizado por 14 (catorze) laboratórios, não sendo possível a análise estatística para este parâmetro. Dessa forma, optou-se por não estabelecer uma avaliação de desempenho dos participantes com base nos valores apresentados.

Foi feita apenas uma comparação na forma de tabela, para melhor visualização dispomos os dados conforme a norma ASTM D1401 (óleo/ água/ emulsão), de maneira a ilustrar os diferentes resultados obtidos pelos participantes, conforme descrito a seguir:

Tabela 12. Resultados obtidos no ensaio de Demulsibilidade

| Laboratório | Fase - óleo | Fase - água | Fase - emulsão |
|----------------|-------------|-------------|----------------|
| 10 | 40 | 40 | 0 |
| 11 | 40 | 40 | 5 |
| 12 | 40 | 40 | 0 |
| 13 | 40 | 40 | 0 |
| 15 | 40 | 40 | 0 |
| 16 | 40 | 38 | 2 |
| 17 | 40 | 38 | 2 |
| 18 | 37 | 0 | 43 |
| 19 | 0 | 37 | 43 |
| 21 | 40 | 40 | 0 |
| 22 | 38 | 42 | 0 |
| 25 | 40 | 40 | 0 |
| 35 | 39 | 41 | 0 |
| Mediana | 40 | 40 | 0 |

Com base nesta comparação, observou-se que as medianas para respectivas fases são: 40/40/0

*O resultado do laboratório 31 não foi reportado conforme a norma ASTM D1401 (40) não sendo possível identificar a que fase se refere o valor obtido.

3.9 – Avaliação do ensaio de Espuma

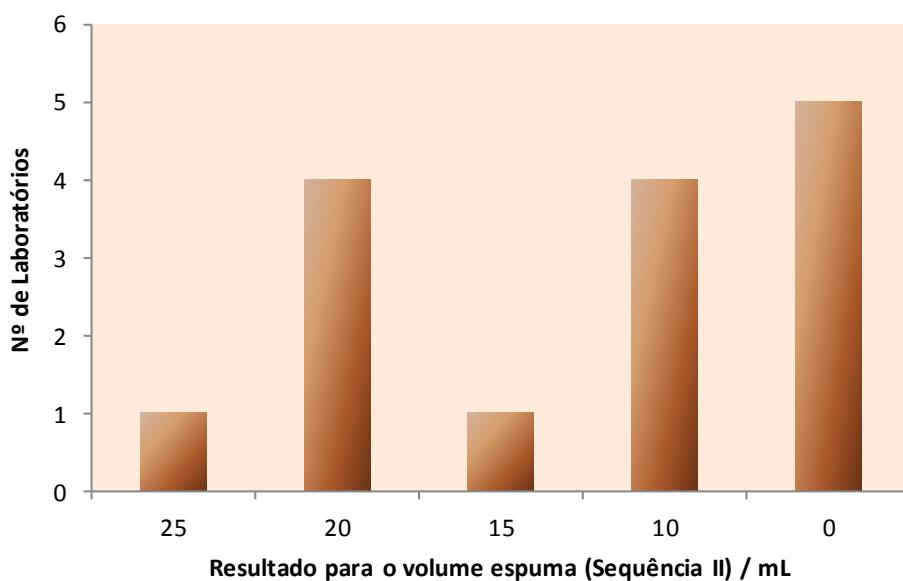
Para este ensaio, foi solicitado reportar o resultado para a Sequência II considerando apenas a Tendência à formação de espuma. Ou seja, o volume de espuma no final do período de borbulhamento de 5 min. Não seria, portanto, necessário reportar o valor da Estabilidade da espuma (volume de espuma no final do período de repouso de 10 min).

Quinze (15) laboratórios realizaram este ensaio. No tratamento dos resultados, optou-se por não estabelecer uma avaliação de desempenho dos participantes com base nos valores apresentados. Foi feita apenas uma comparação nas formas de tabela e gráfico, de maneira a ilustrar os diferentes resultados obtidos pelos participantes, conforme descrito a seguir:

Tabela 13. Resultados obtidos no ensaio de Espuma.

| Laboratório | Resultado |
|-------------|-----------|
| 11 | 0 |
| 18 | 0 |
| 21 | 0 |
| 28 | 0 |
| 31 | 0 |
| 10 | 10 |
| 13 | 10 |
| 23 | 10 |
| 35 | 10 |
| 12 | 15 |
| 3 | 20 |
| 16 | 20 |
| 17 | 20 |
| 19 | 20 |
| 22 | 25 |

Gráfico 19. Representação dos resultados obtidos no ensaio de Espuma



Com base nesta comparação, observou-se uma variabilidade considerável entre os resultados apresentados pelos laboratórios, o que demonstra a necessidade de uma atenção na realização do ensaio e nas alterações da norma ASTM D892.

3.10 – Gráficos de desempenho

Gráfico 20. Porcentagem de ensaios satisfatórios em comparação com o número de ensaios totais realizados por laboratório.

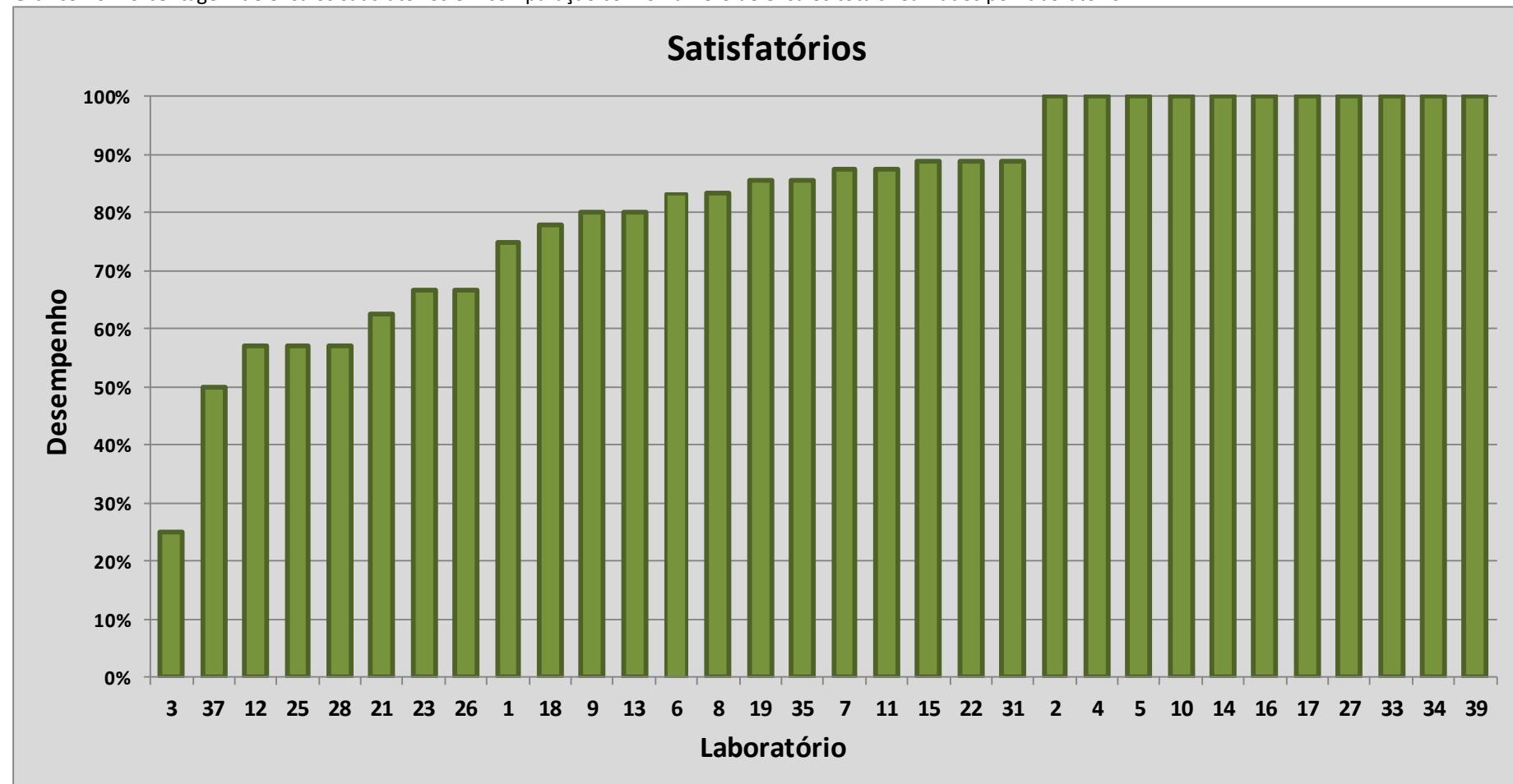


Gráfico 21. Porcentagem de ensaios insatisfatórios em comparação com o número de ensaios totais realizados por laboratório.

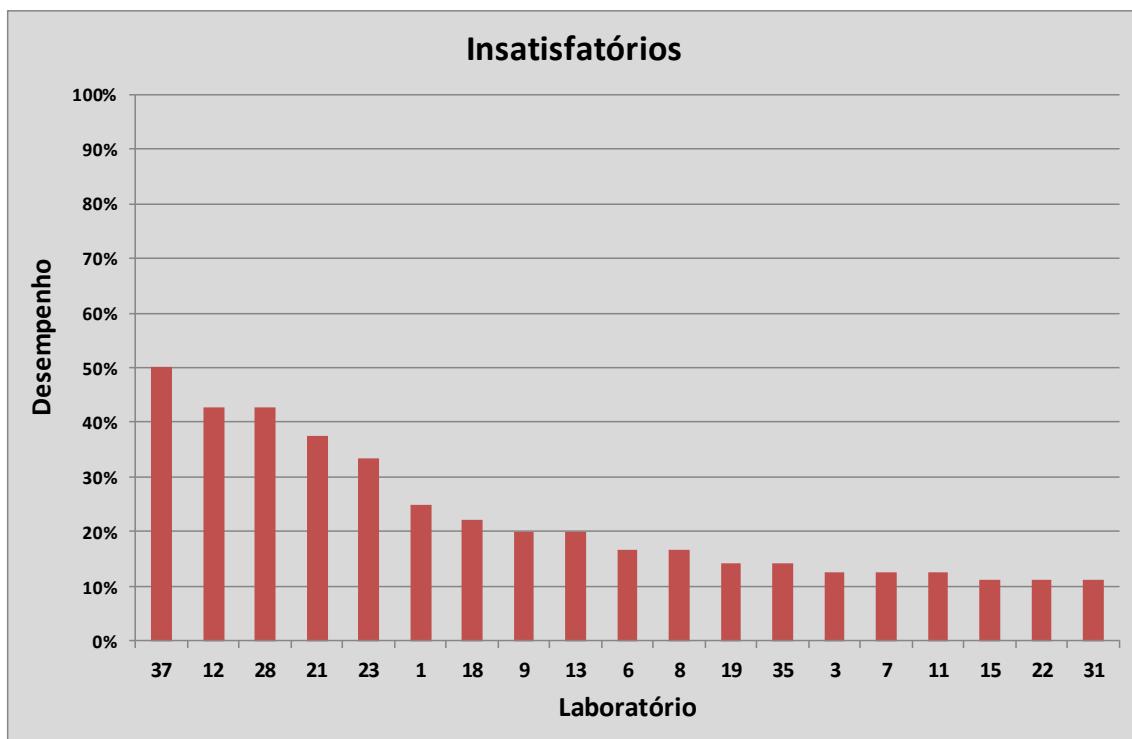
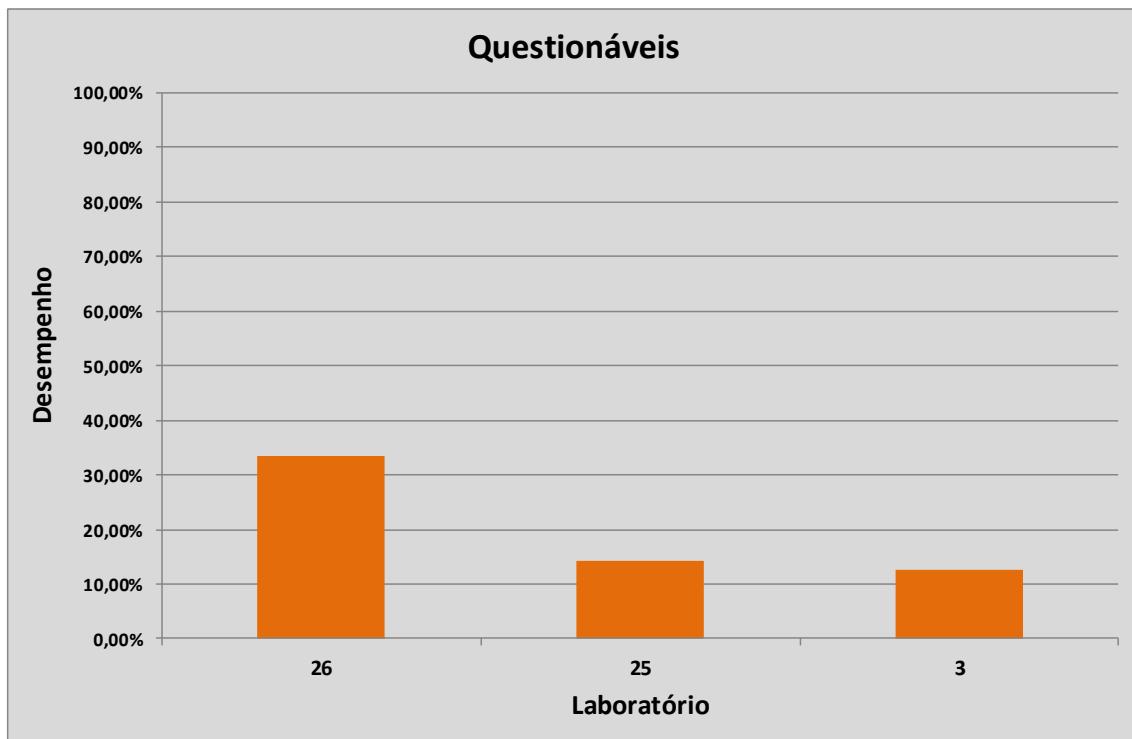


Gráfico 22. Porcentagem de ensaios questionáveis em comparação com o número de ensaios totais realizados por laboratório.



4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 – Discussão dos resultados tratados pela Estatística Robusta

Massa Específica - NBR 14065 / ASTM D 4052

Este ensaio foi realizado por 23 laboratórios. Os resultados dos laboratórios 3, 9, 11, 15, 18, 19, 22 e 31 foram considerados insatisfatórios.

Viscosidade Cinemática a 40°C - NBR 10441 / ASTM D445/D7042

Este ensaio foi realizado por 29 laboratórios. Os laboratórios 3 e 26 apresentaram resultados considerados questionáveis, enquanto os resultados para os laboratórios 1 e 35 foram considerados insatisfatórios.

Ponto de Fulgor Cleveland - NBR 11341 / ASTM D92

Este ensaio foi realizado por 23 laboratórios. O laboratório 25 apresentou resultado considerado questionável.

Ponto de Fluídez - NBR 11349/15468 / ASTM D97/D5950/D7346

Este ensaio foi realizado por 19 laboratórios. Apenas o resultado do laboratório 28 foi considerado insatisfatório. Vale lembrar que a reprodutibilidade do grupo foi muito próxima da reprodutibilidade da ASTM.

Índice de Acidez (IAT) - NBR 14448/14248 / ASTM D664/D974

Realizaram este ensaio 21 laboratórios, sendo que os laboratórios 12, 18 e 21 apresentaram resultados considerados insatisfatórios.

Cálcio NBR 14786/14066 / ASTM D4951/D4628/D6481/D6595

Este ensaio foi realizado por 21 laboratórios. Já os resultados dos laboratórios 6, 8, 12, 13 e 23 foram considerados insatisfatórios.

Zinco - NBR 14786/14066 / ASTM D4951/D4628/D6481/D6595

Este ensaio foi realizado por 21 laboratórios. Os laboratórios 12, 23 e 28 os resultados foram considerados insatisfatórios.

Fósforo - NBR 14786 / ASTM D4951/D6481/D6595

Este ensaio foi realizado por 18 laboratórios. Os laboratórios 21, 23 e 28 apresentaram resultados considerados insatisfatórios.

Enxofre - NBR 14786/14533 / ASTM D4951/D6481/D4294/D2622

Dos 18 laboratórios que realizaram este ensaio, os laboratórios 7, 21 e 37 apresentaram resultados insatisfatórios.

4.2 – Considerações gerais

Para determinados parâmetros, observou-se que alguns participantes reportaram valores extremos, possivelmente devido aos seguintes motivos: erro grosseiro na transcrição do resultado para o formulário de registro de resultados, valores reportados em unidades diferentes daquelas indicadas no referido formulário, dentre outros.

Os laboratórios indicados na Tabela 14 apresentaram desempenho satisfatório para todos os ensaios que realizaram (100%). A última coluna da referida tabela discrimina, em percentual, a relação entre o número de ensaios realizados por cada um destes laboratórios e o número de parâmetros de ensaio avaliados estatisticamente no programa (nove).

Tabela 14. Relação de laboratórios com 100% de ensaios satisfatórios.

| Laboratório | Nº de parâmetros ensaiados | Relação entre o número de ensaios realizados pelo laboratório e o número de parâmetros do programa (%) |
|-------------|----------------------------|--|
| 16 | 9 | 100% |
| 17 | 9 | 100% |
| 5 | 8 | 88,9% |
| 10 | 8 | 88,9% |
| 4 | 5 | 55,6% |
| 2 | 3 | 33,3% |
| 27 | 3 | 33,3% |
| 33 | 2 | 22,2% |
| 34 | 2 | 22,2% |
| 14 | 1 | 11,1% |
| 39 | 1 | 11,1% |

Com relação aos participantes relacionados na Tabela 15, sugere-se a aplicação de ações corretivas, uma vez que os referidos laboratórios obtiveram um percentual global de resultados insatisfatórios maior que 20%.

Tabela 15. Relação de laboratórios com percentual global de resultados insatisfatórios maior que 20%.

| Laboratório | Percentual global de resultados insatisfatórios (%) |
|-------------|---|
| 37 | 50,0% |
| 28 | 42,86% |
| 12 | 42,86% |
| 21 | 37,50% |
| 23 | 33,3% |
| 1 | 25,0% |

A Tabela 16 traz um resumo do resultado da estatística robusta realizada para cada parâmetro.

Tabela 16. Resumo do resultado da estatística robusta realizada para cada parâmetro.

| 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 |
| Massa Específica a 20°C | g/cm ³ | 13 | 0,8660 | 0,0002 | 0,8660 | 0,8663 | 0,0013 | 0,0005 | 0,8666 | 0,8655 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | mm ² /s (cSt) | 25 | 66,31 | 0,43 | 66,28 | 66,31 | 0,51 | 1,23 | 67,59 | 65,04 |
| Ponto de Fulgor | °C | 22 | 254,3 | 7,1 | 256,0 | 254,2 | 7,4 | 20,9 | 275,7 | 232,9 |
| Ponto de Fluidez | °C | 18 | -33 | 3 | -33 | -30 | 14 | 9 | -24 | -41 |
| IAT | mg KOH/g | 18 | 0,50 | 0,12 | 0,49 | 0,49 | 0,20 | 0,35 | 0,85 | 0,15 |
| Cálcio | % m/m | 15 | 0,005 | 0,004 | 0,005 | 0,024 | 0,065 | 0,010 | 0,016 | -0,006 |
| Zinco | % m/m | 16 | 0,043 | 0,003 | 0,043 | 0,039 | 0,011 | 0,009 | 0,052 | 0,034 |
| Fósforo | % m/m | 13 | 0,033 | 0,005 | 0,033 | 0,030 | 0,010 | 0,014 | 0,046 | 0,019 |
| Enxofre | % m/m | 12 | 0,068 | 0,005 | 0,068 | 0,102 | 0,146 | 0,014 | 0,082 | 0,054 |

5 – CONCLUSÕES E 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.

- ✓ Recomenda-se a investigação das causas;
- ✓ 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, se houve alterações entre positivo e negativo. Muitos escores positivos ou negativos em sequencia podem indicar algum erro sistemático do sistema de medição, uma tendência positiva ou negativa, que geralmente pode ser corrigida com ações técnicas.

6 – 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).