

Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos

Relatório final

(Relatório Técnico 11/2018/SBQ/CPT-DF)



anp
Agência Nacional
do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

INTRODUÇÃO

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

SUMÁRIO

EXPEDIENTE.....	2
DISTRIBUIÇÃO.....	3
LISTA DOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES.....	3
1. OBJETIVOS.....	3
2. METODOLOGIA.....	3
2.1. Amostras.....	3
2.2. Homogeneidade e Estabilidade.....	4
2.3. Método de Obtenção do Valor Designado.....	5
2.4. Avaliação do Desempenho dos Participantes.....	5
2.5. Repetibilidade.....	5
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	6
3.1 Resultados dos Ensaios Realizados pelos Laboratórios.....	6
3.2. Estatística Robusta.....	8
3.3. Repetibilidade.....	14
4. DESEMPENHO HISTÓRICO.....	19
5. CONCLUSÕES.....	20
6. RECOMENDAÇÕES.....	21
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	22

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 adjunto de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos – SBQ

Danielle Machado e Silva Conde

Coordenador do Centro de Pesquisa e Análises Tecnológicas – CPT

Fábio da Silva Vinhado

Coordenador de Petróleo, Lubrificantes e Produtos Especiais – CPT

Felipe Feitosa de Oliveira

Organização e Coordenação (Comissão Técnica) - CPT

Luiz Filipe Paiva Brandão – Coordenação Técnica

Bruno Neumann Louzada Bezerra de Oliveira

Paulo Roberto Pivesso

Telefones para contato: (61) 3255-5240 / 3426-5184

E-mails: lbrandao@anp.gov.br
bnoliveira@anp.gov.br
ppivesso@anp.gov.br

DISTRIBUIÇÃO:

Fábio da Silva Vinhado (**ANP/CPT**), Bruno Pereira Nascimento (**ANP/SBQ**), Carlos Yamamoto (**UFPR**), Daniela Prates (**UNICAMP**), Dilamara Riva Scharf (**FURB**), Enio José Leão Lanna (**SENAI**), Fábio Pires (**TRACERCO**), Carolina do Carmo (**UFMG**), Luiz Stragevitch (**UFPE**), José Eduardo de Oliveira (**UNESP**), Luiz Antônio D'Ávila (**UFRJ**), Maria do Carmo Peralba (**UFRGS**), Geraldo Narciso (**UFPA**), Luiz Pontes (**IBTR**), Valter Fernandes Jr. (**UFRN**), Marcelo Mendonça (**IPT**), Nelson Roberto Antoniosi (**UFG**), arq. CPT.

Restrição ao Uso: CONFIDENCIAL.

LISTA DOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES

1. Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP – CPT;
2. Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação – IBTR/BA;
3. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo – IPT/SP;
4. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI/MG;
5. TRACERCO do Brasil;
6. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP/SP;
7. Universidade Estadual Paulista – UNESP/SP;
8. Universidade Federal de Goiás – UFG/GO;
9. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG/MG;
10. Universidade Federal do Pará – UFPA/PA;
11. Universidade Federal do Paraná – UFPR/PR;
12. Universidade Federal de Pernambuco – UFPE/PE;
13. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ/RJ;
14. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/RN;
15. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS/RS;
16. Universidade Regional de Blumenau – FURB/SC.

Nota: a numeração acima não está relacionada ao código de identificação do laboratório.

1 - OBJETIVOS

Avaliar o desempenho dos laboratórios na execução de análise de determinação de marcador de solventes em gasolina. As informações aqui contidas podem ser utilizadas para, mas não limitadas a:

- 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:

As amostras ensaiadas no PIM foram: gasolinas comum tipo C contendo marcador de solventes em diferentes concentrações, identificadas pelo termo blind. Foram utilizadas para a preparação dos blinds as matrizes de gasolinas comum tipo C, ausentes de marcador, das seguintes origens: CPT, UFRJ, IBTR, UFG, FURB e IPT.

A utilização de gasolinas de diversas origens para elaboração dos blinds teve o propósito de verificar possíveis influências das diferentes matrizes nos resultados e no desempenho dos equipamentos, principalmente na precisão das medidas em torno do nível de ação da ANP.

Os blinds foram produzidos volumetricamente utilizando micropipetas calibradas de 100 a 1000 μL e de 10 a 100 μL e frascos volumétricos Classe A. Alíquotas de cada blind foram colocadas em vials de cromatografia de 2 mL, lacrados e rotulados. Os seguintes blinds foram produzidos:

- Blind 1: CPT – produzido com gasolina tipo C fornecida pelo CPT, com marcação acima do nível de ação;
- Blind 2: UFRJ – produzido com gasolina tipo C fornecida pela UFRJ, com marcação abaixo do nível de ação;
- Blind 3: IBTR – produzido com gasolina tipo C fornecida pelo IBTR, com marcação acima do nível de ação;
- Blind 4: UFG – produzido com gasolina tipo C fornecida pela UFG, com marcação abaixo do nível de ação;
- Blind 5: FURB – produzido com gasolina tipo C fornecida pela FURB, sem marcação;
- Blind 6: IPT – produzido com gasolina tipo C fornecida pelo IPT, com marcação no nível de ação;

Os blinds foram encaminhados aos laboratórios participantes, conforme estabelecido no “Protocolo do 29º PIM”.

2.2 – Homogeneidade e Estabilidade:

Um fator primordial em um programa interlaboratorial é a homogeneidade das amostras, de modo a garantir que todos os laboratórios recebam itens de comparação com as mesmas propriedades físico-químicas. Outro parâmetro essencial a ser garantido em programas de comparação interlaboratorial é a estabilidade das amostras. A estabilidade está definida segundo a ABNT ISO Guia 30:2016 [3] 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 e visando identificar se há uma repetibilidade em medições da amostra ao longo do tempo.

Nesta edição do PIM, com base na experiência acumulada ao longo das edições anteriores, nas quais ficou demonstrada a homogeneidade e estabilidade das amostras, decidimos assumir essa premissa. Isto é, partimos do princípio de que as amostras são homogêneas e estáveis ao longo do período do programa. Além disso, a norma ISO 4259 para determinação de dados de precisão em normas de ensaio para produtos de petróleo adota essa premissa.

2.3 – 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. 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).

2.4 – 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 obtido pelo laboratório e o valor de consenso do grupo. Essa 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:

$$\begin{aligned} |z| \geq 3 & \text{ Resultado Insatisfatório} \\ 2 < |z| < 3 & \text{ Resultado Questionável} \\ |z| \leq 2 & \text{ Resultado Satisfatório} \end{aligned}$$

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.

2.5 – Repetibilidade:

Para avaliar a repetibilidade, as amostras foram injetadas em triplicata e, em seguida, foram determinados os intervalos de confiança e os coeficientes de variação para cada blind. As definições destes parâmetros estatísticos podem ser observadas a seguir:

a) Intervalo de Confiança

É uma faixa de valores usada para estimar o verdadeiro valor de uma propriedade (ensaio), que é dada pela equação:

$$\bar{x} - E < \mu < \bar{x} + E$$

O valor E é dado pela equação:

$$E = t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

onde:

E = Erro do ensaio;

$t_{\alpha/2}$ = valor crítico de t (distribuição t), neste trabalho foi utilizado nível de confiança de 95% e $t = 4,303$ para medidas em triplicata;

n = número de replicatas;

s = desvio padrão de um conjunto de valores amostrais;

\bar{x} = média dos valores em uma amostra.

b) Coeficiente de Variação (CV)

Descreve o desvio padrão relativo à média, expresso como um percentual, para um conjunto de dados amostrais, segundo a equação:

$$CV = \frac{s}{x} * 100\%$$

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Resultados dos Ensaio Realizados pelos Laboratórios


Os resultados dos 16 laboratórios participantes desta 29ª Edição do PIM foram reportados oficialmente ao CPT/ANP a partir do Formulário de Registro de Resultados. A Tabela 1 mostra a média destes resultados, obtidos a partir da análise em triplicata dos blinds, considerando o pico 1 de marcador de cada laboratório para quantificação do teor de marcador, conforme recomendação da Tracerco. Os resultados apresentados nesta tabela foram os considerados pelo CPT para o tratamento estatístico robusto, conforme a Norma Internacional ISO 13528.

Tabela 1. Relação dos resultados dos laboratórios para o ensaio de marcador.

(TRACERCO Pico 462-i1)

		LABORATÓRIOS															
<i>Blind</i>	Matriz / valor consenso (ppb)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	CPT / 18,31	14,9	23,2	17,5	19,2	19,5	16,2	18,1	17,7	18,5	21,9	17,5	19,5	19,8	20,1	16,3	16,7
2	UFRJ / 6,42	6,5	9,3	7,9	5,9	2,3	8,6	5,6	2,8	7,6	10,9	6,3	6,8	2,9	6,3	8,3	6,4
3	IBTR / 129,28	119,3	129,7	164,5	150,9	127,0	128,8	152,6	146,4	127,3	138,9	135,8	128,1	123,0	144,9	109,5	122,7
4	UFG / 11,97	10,3	14,0	12,0	11,9	13,1	11,7	11,1	9,2	11,9	15,8	12,3	12,5	9,6	15,0	12,0	11,3
5	FURB / 0,00	n.d.	n.d.	0,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0	n.d.	0,0	n.d.	n.d.	0,0	n.d.	n.d.	1,3
6	IPT / 16,26	15,7	19,0	16,2	15,8	17,0	17,3	14,2	17,0	14,5	21,2	15,8	16,6	13,9	21,2	16,3	14,2

 - Resultado Questionável

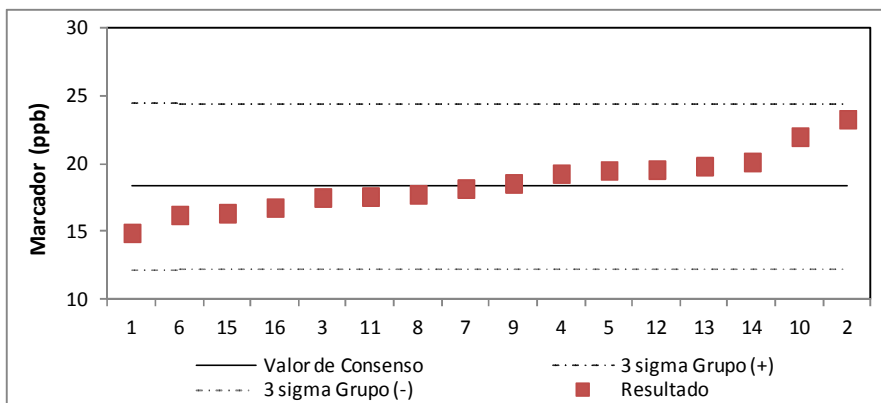
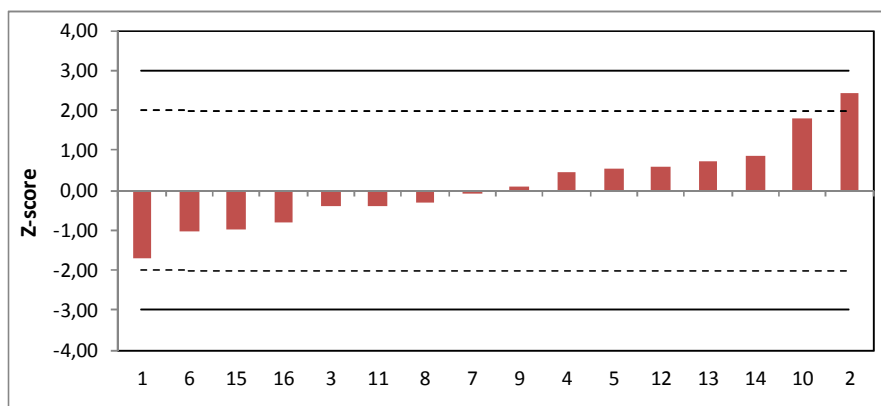
 - Resultado Insatisfatório

3.2 – Estatística robusta

Estatística 29ª PIM/ANP - blind 1

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	15
1	14,86	-3,457	-1,7		Valor de Consenso	18,31
6	16,18	-2,133	-1,0		Desvio Padrão Robusto	2,04
15	16,31	-2,000	-1,0		Mediana	18,31
16	16,72	-1,590	-0,8		Média Aritmética	18,54
3	17,47	-0,843	-0,4		Desvio Padrão	2,16
11	17,53	-0,787	-0,4		Reprodutibilidade Grupo*	6,14
8	17,70	-0,613	-0,3		3 Sigma Acima	24,42
7	18,12	-0,197	-0,1		3 Sigma Abaixo	12,21
9	18,51	0,197	0,1			
4	19,22	0,910	0,4			
5	19,46	1,147	0,6			
12	19,52	1,210	0,6			
13	19,78	1,467	0,7			
14	20,08	1,770	0,9			
10	21,94	3,630	1,8			
2	23,23	4,917	2,4	Questionável		

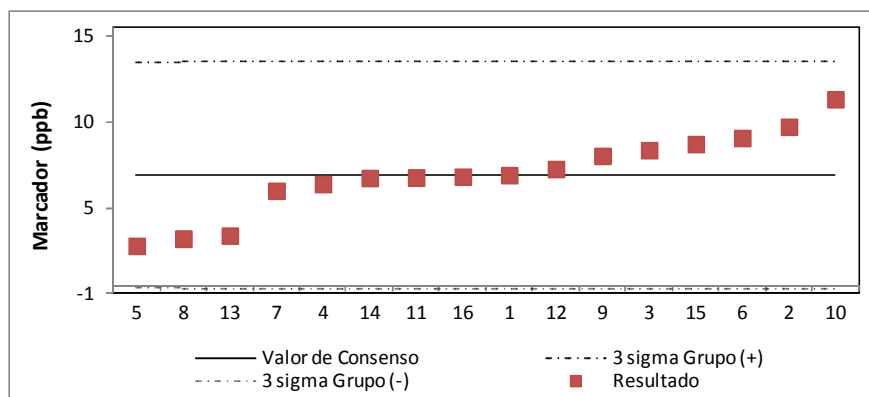
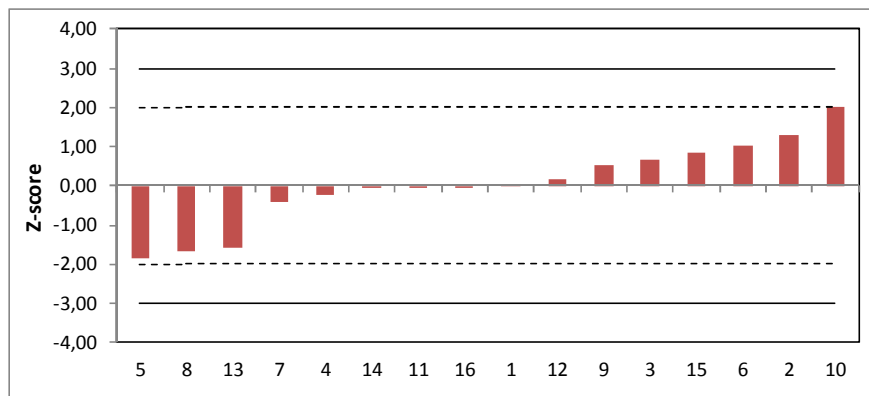
*valor t student tabelado para n=16 (n-1 GL) com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estatística 29º PIM/ANP - blind 2

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	15
5	2,34	-4,075	-1,9		Valor de Consenso	6,42
8	2,76	-3,652	-1,7		Desvio Padrão Robusto	2,20
13	2,94	-3,478	-1,6		Mediana	6,42
7	5,56	-0,858	-0,4		Média Aritmética	6,52
4	5,94	-0,472	-0,2		Desvio Padrão	2,35
14	6,30	-0,115	-0,1		Reprodutibilidade Grupo*	6,63
11	6,32	-0,092	0,0		3 Sigma Acima	13,01
16	6,38	-0,038	0,0		3 Sigma Abaixo	-0,18
1	6,45	0,038	0,0			
12	6,81	0,392	0,2			
9	7,58	1,165	0,5			
3	7,91	1,498	0,7			
15	8,28	1,862	0,8			
6	8,63	2,215	1,0			
2	9,28	2,862	1,3			
10	10,88	4,468	2,0	Questionável		

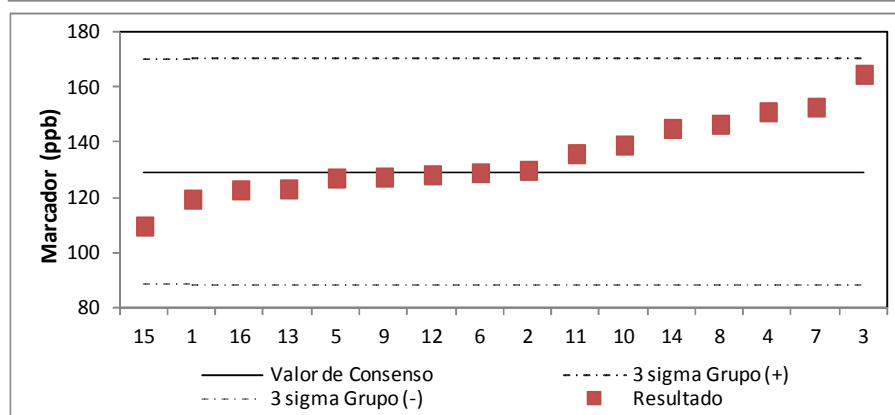
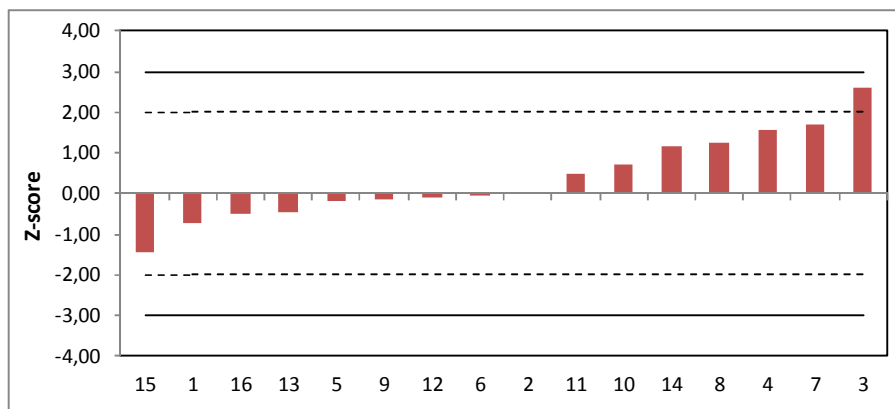
*valor t student tabelado para n=16 (n-1 GL) com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estatística 29º PIM/ANP - blind 3

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	15
15	109,50	-19,773	-1,5		Valor de Consenso	129,28
1	119,27	-10,007	-0,7		Desvio Padrão Robusto	13,62
16	122,68	-6,597	-0,5		Mediana	129,28
13	123,01	-6,267	-0,5		Média Aritmética	134,33
5	126,95	-2,327	-0,2		Desvio Padrão	14,37
9	127,26	-2,020	-0,1		Reprodutibilidade Grupo*	41,04
12	128,12	-1,157	-0,1		3 Sigma Acima	170,13
6	128,83	-0,447	0,0		3 Sigma Abaixo	88,42
2	129,72	0,447	0,0			
11	135,77	6,497	0,5			
10	138,88	9,603	0,7			
14	144,86	15,587	1,1			
8	146,39	17,113	1,3			
4	150,93	21,657	1,6			
7	152,58	23,303	1,7			
3	164,47	35,190	2,6	Questionável		

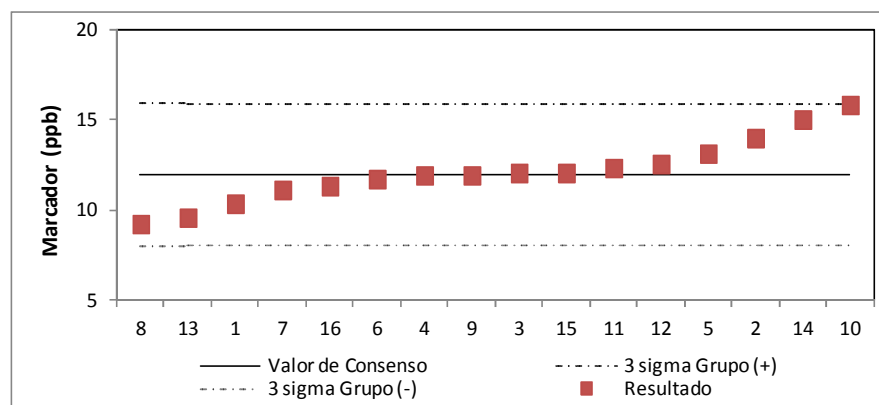
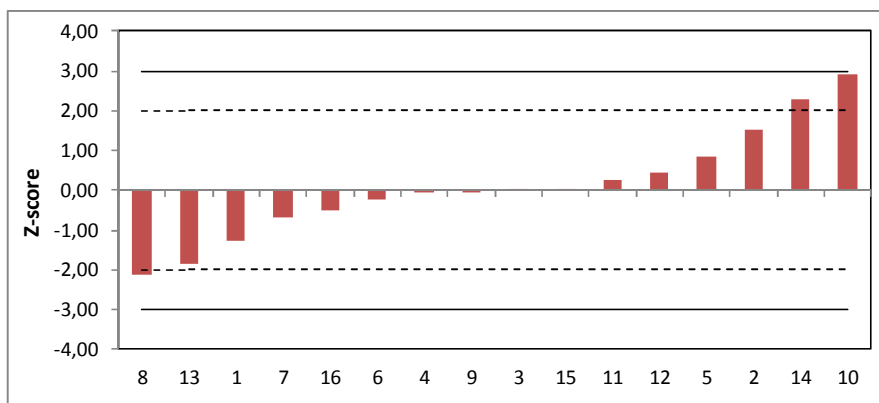
*valor t student tabelado para n=16 (n-1 GL) com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estatística 29º PIM/ANP - blind 4

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	
8	9,20	-2,768	-2,1	Questionável	Valor de Consenso	11,97
13	9,56	-2,415	-1,8		Desvio Padrão Robusto	1,32
1	10,33	-1,638	-1,2		Mediana	11,97
7	11,10	-0,875	-0,7		Média Aritmética	12,11
16	11,31	-0,662	-0,5		Desvio Padrão	1,77
6	11,70	-0,275	-0,2		Reprodutibilidade Grupo*	3,98
4	11,90	-0,072	-0,1		3 Sigma Acima	15,93
9	11,90	-0,068	-0,1		3 Sigma Abaixo	8,01
3	12,04	0,068	0,1			
15	12,04	0,068	0,1			
11	12,31	0,342	0,3			
12	12,54	0,565	0,4			
5	13,11	1,138	0,9			
2	13,97	2,002	1,5			
14	15,00	3,028	2,3	Questionável		
10	15,81	3,842	2,9	Questionável		

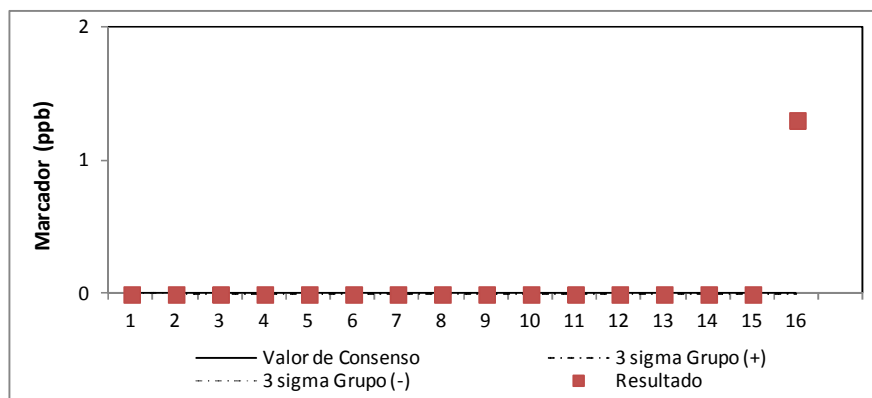
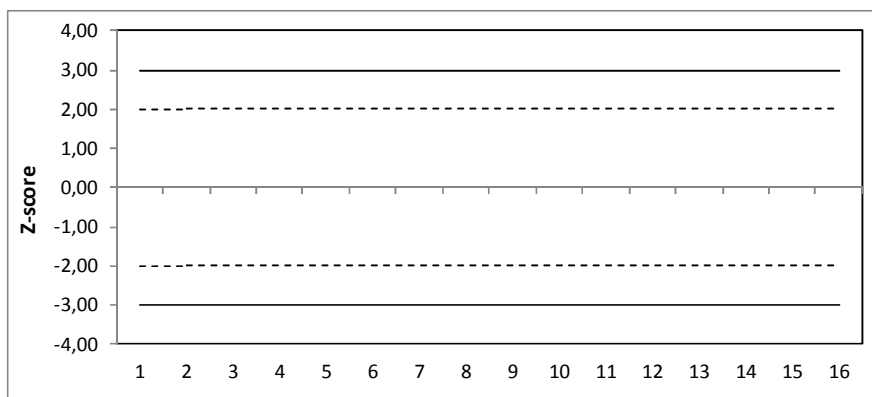
*valor t student tabelado para n=16 (n-1 GL) com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estatística 29ª PIM/ANP - blind 5

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	0
1	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	Valor de Consenso	0,00
2	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	Desvio Padrão Robusto	0,00
3	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	Mediana	0,00
4	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	Média Aritmética	0,08
5	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	Desvio Padrão	0,33
6	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	Reprodutibilidade Grupo*	0,00
7	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	3 Sigma Acima	0,00
8	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!	3 Sigma Abaixo	0,00
9	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!		
10	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!		
11	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!		
12	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!		
13	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!		
14	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!		
15	0,00	0,000	#DIV/0!	#DIV/0!		
16	1,31	1,307	#DIV/0!	#DIV/0!		

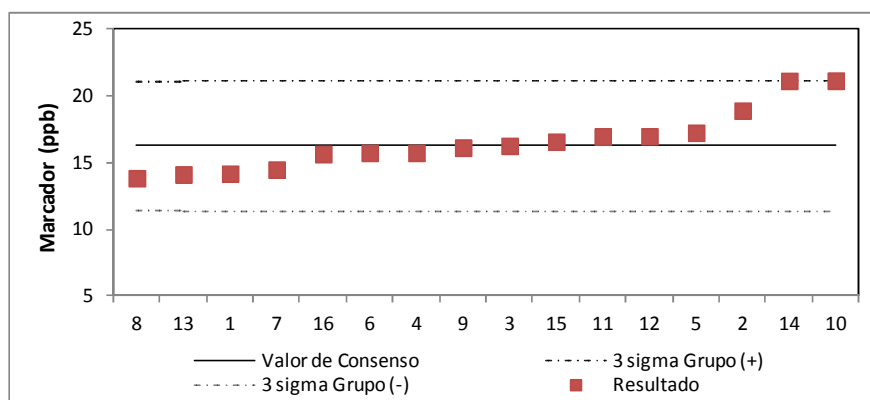
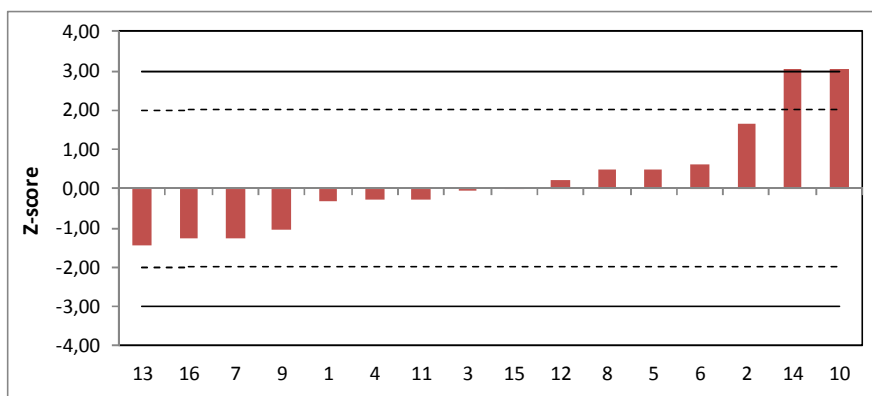
*valor t student tabelado para n=16 (n-1 GL) com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estatística 29º PIM/ANP - blind 6

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	14
13	13,90	-2,357	-1,5		Valor de Consenso	16,26
16	14,18	-2,080	-1,3		Desvio Padrão Robusto	1,62
7	14,24	-2,017	-1,2		Mediana	16,26
9	14,54	-1,717	-1,1		Média Aritmética	16,63
1	15,71	-0,547	-0,3		Desvio Padrão	2,22
4	15,79	-0,470	-0,3		Reprodutibilidade Grupo*	4,88
11	15,80	-0,460	-0,3		3 Sigma Acima	21,11
3	16,19	-0,070	0,0		3 Sigma Abaixo	11,40
15	16,33	0,070	0,0			
12	16,63	0,373	0,2			
8	17,02	0,767	0,5			
5	17,03	0,773	0,5			
6	17,30	1,043	0,6			
2	18,96	2,700	1,7			
14	21,20	4,943	3,1	Insatisfatório		
10	21,20	4,947	3,1	Insatisfatório		

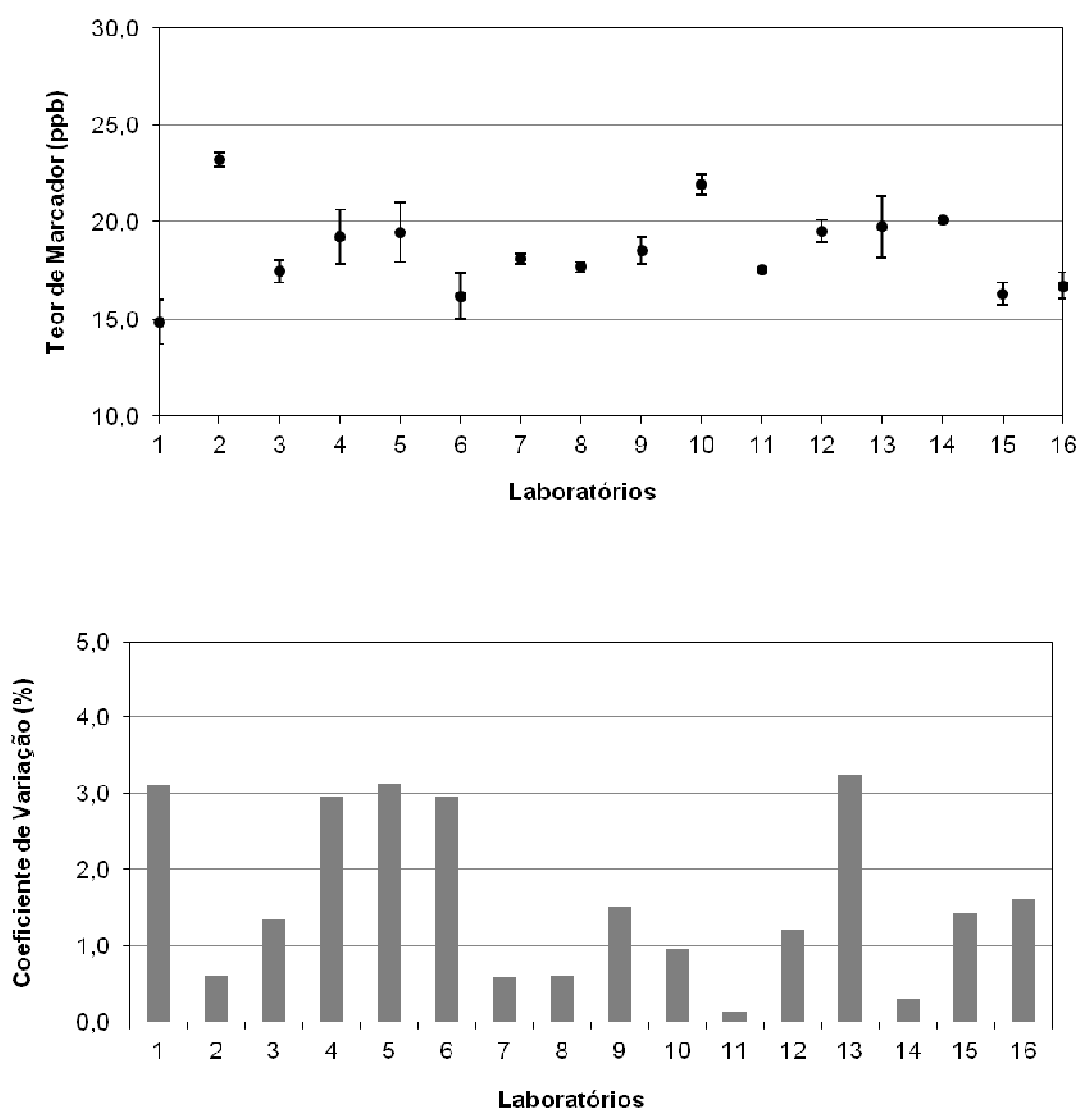
*valor t student tabelado para n=16 (n-1 GL) com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto

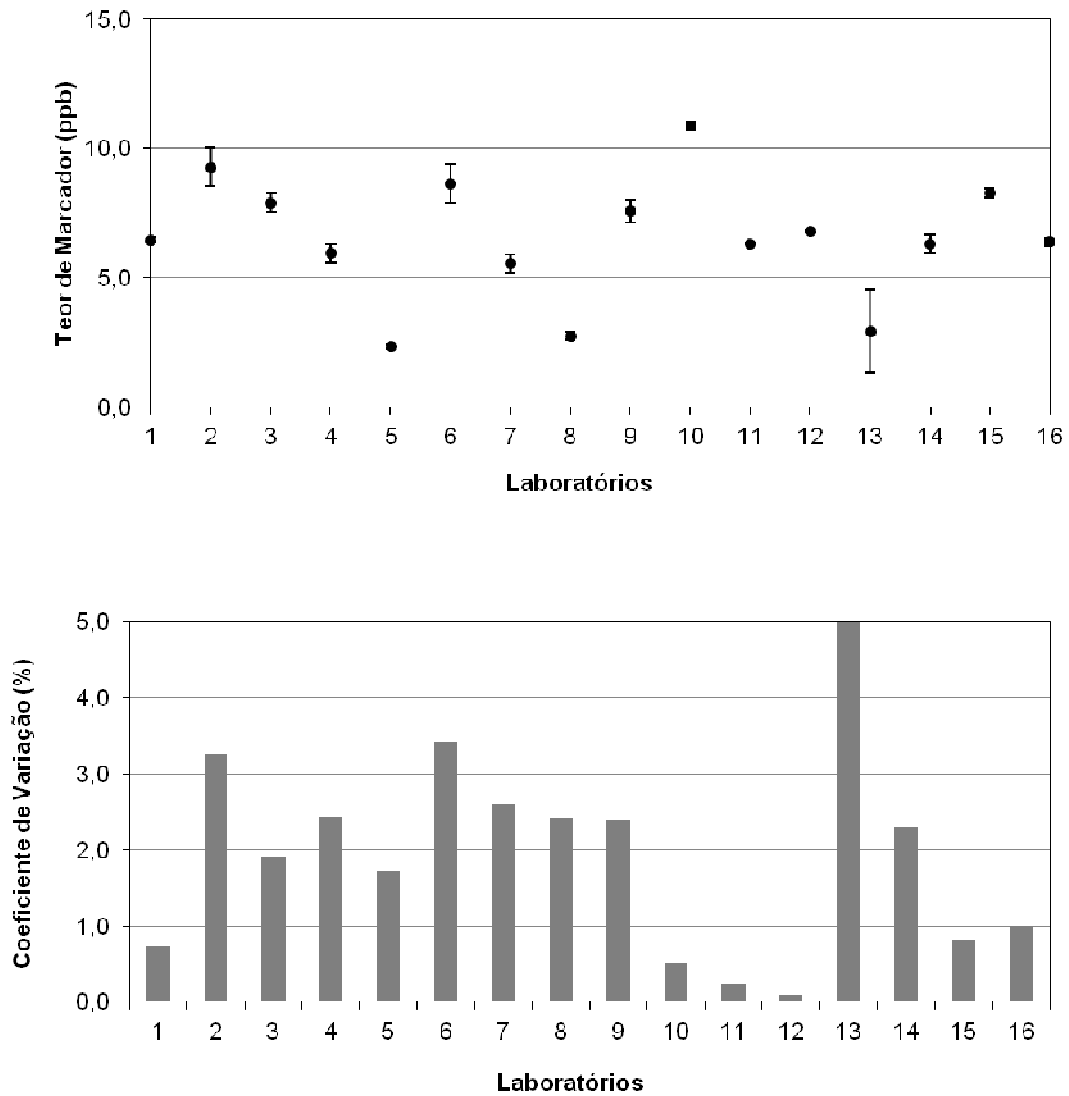


3.3 – Repetibilidade

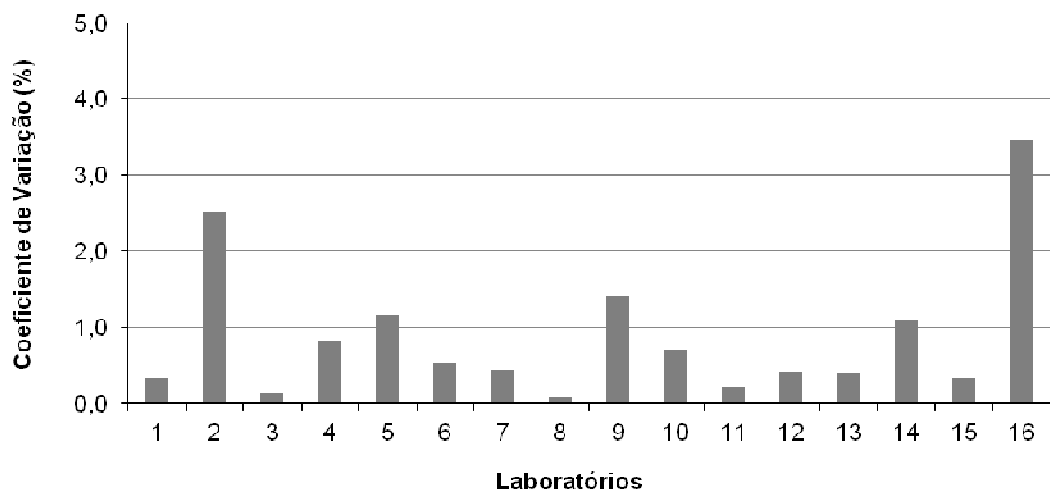
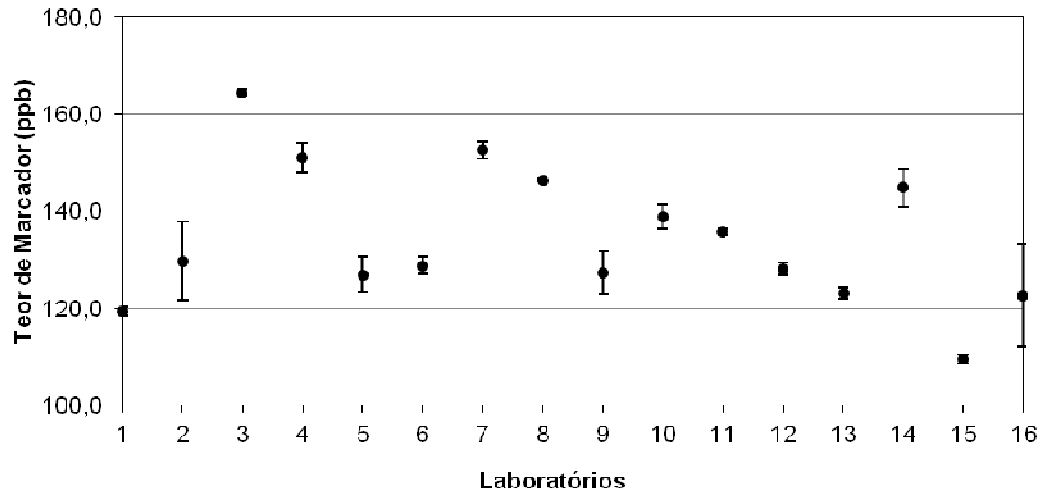
Estudo da repetibilidade dos resultados das análises dos blinds de cada laboratório, com os intervalos de confiança (superior e inferior) obtidos com um nível de confiança de 95 % e o coeficiente de variação calculado a partir do desvio padrão e da média aritmética dos resultados, apresentado a seguir:

a) Blind 1

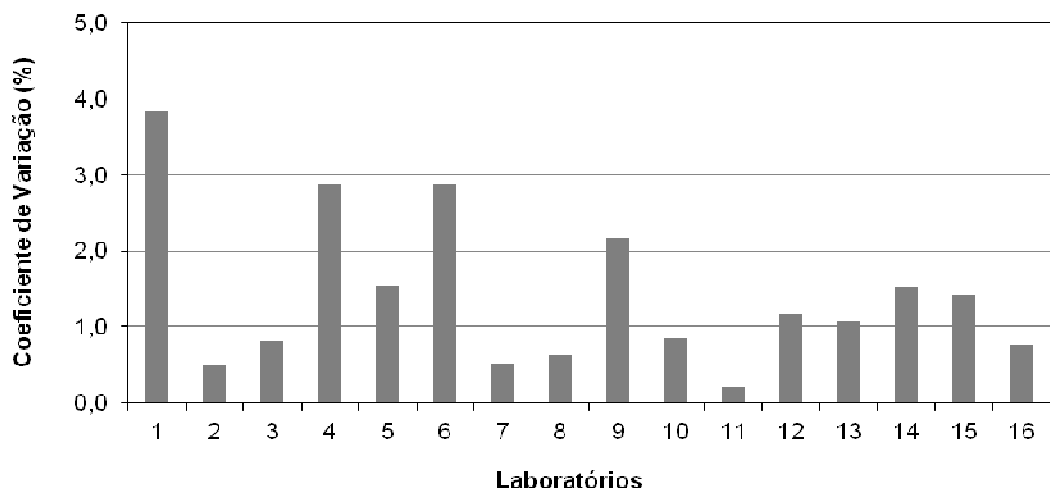
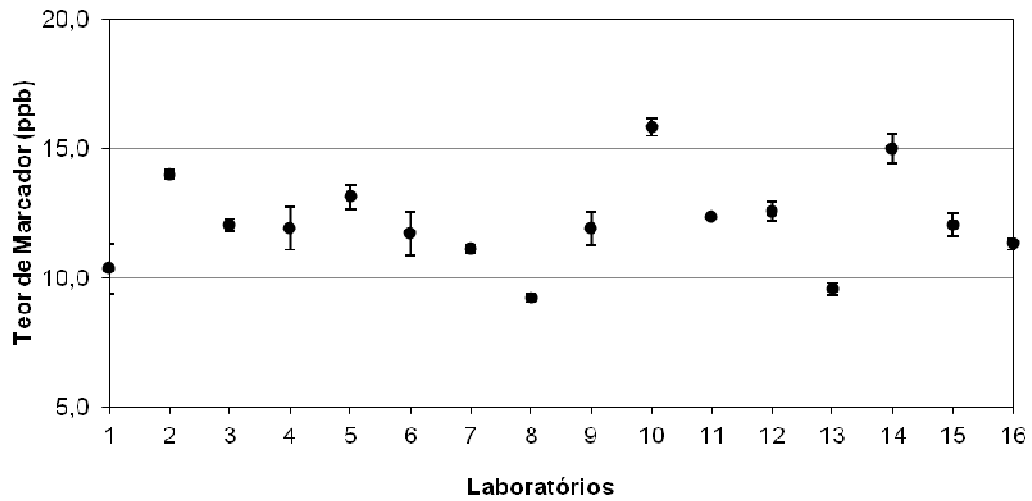


b) *Blind 2*

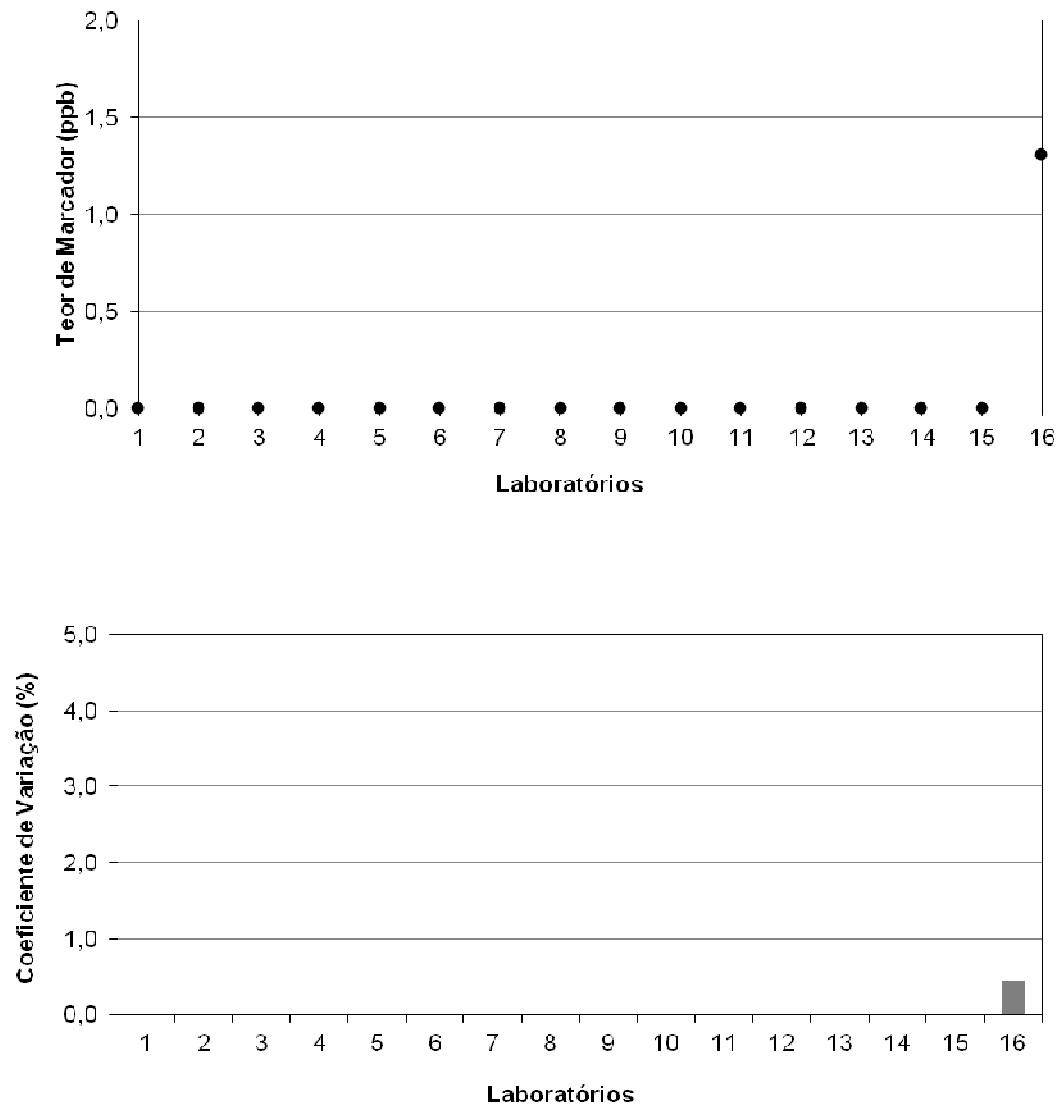
***OBSERVAÇÃO:** o coeficiente de variação dos resultados do *blind 2* para o laboratório 13 foi de 21,84 %.

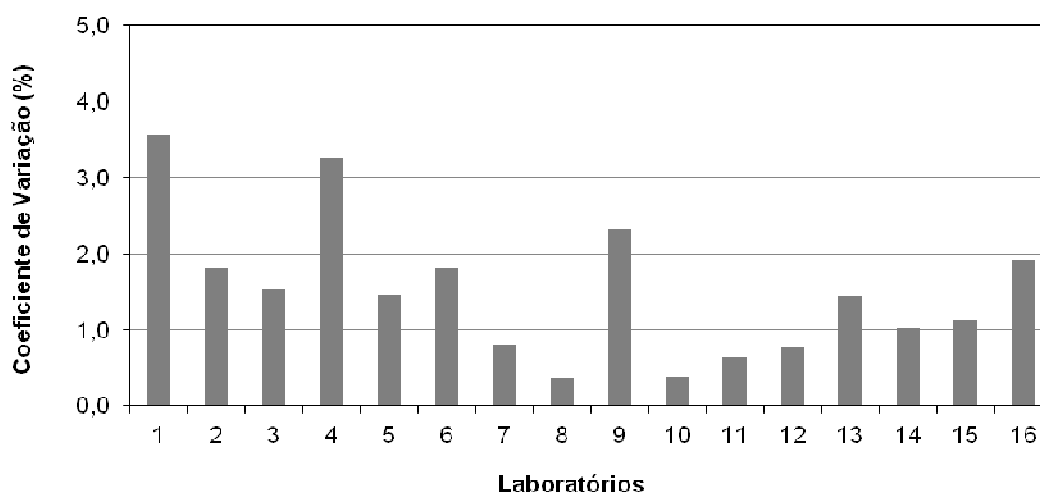
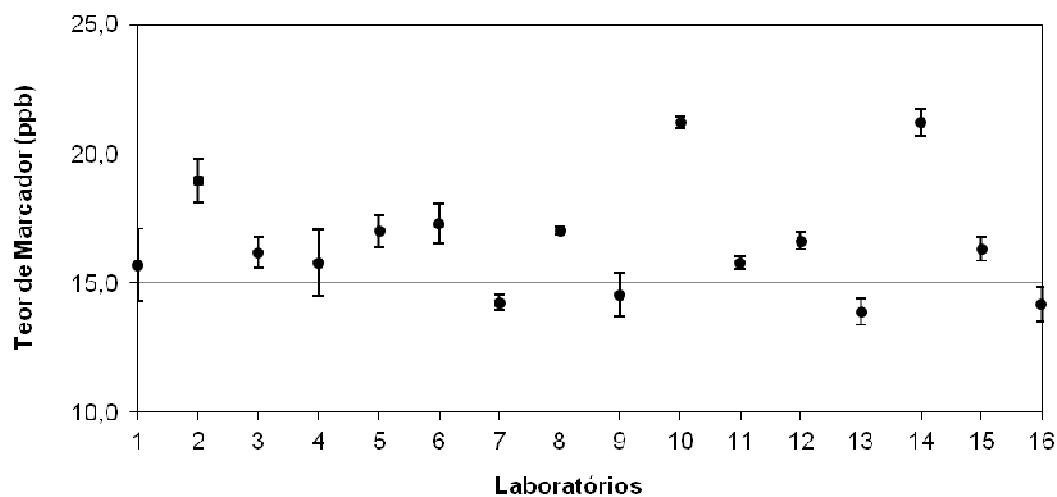
c) Blind 3

d) Blind 4



e) Blind 5



f) Blind 6

4 – DESEMPENHO HISTÓRICO

A Tabela 2 apresenta o desempenho histórico dos laboratórios participantes, considerando como marco inicial a 13ª edição do PIM (2007), quando foi adotado o tratamento estatístico em vigor (ISO 13528). O índice histórico considera o percentual de resultados satisfatórios obtidos em relação ao total de análises realizadas, sendo um importante indicador de acompanhamento da evolução por parte de cada laboratório.

Tabela 2. Histórico de desempenho dos laboratórios participantes do PIM para o ensaio de marcador.

Código PIM 29	Participações	Resultados Satisfatórios	Resultados Não Satisfatórios	Total	Desempenho Histórico %
5	17	129	4	133	97,0
16	17	128	5	133	96,2
6	17	125	8	133	94,0
15	17	120	13	133	90,2
11	16	105	19	124	84,7
8	15	108	7	115	93,9
2	15	103	18	121	85,1
14	15	100	21	121	82,6
13	13	89	8	97	91,8
9	13	92	9	101	91,1
12	5	30	0	30	100,0
1	5	29	1	30	96,7
4	5	26	4	30	86,7
10	5	19	11	30	63,3
7	1	6	0	6	100,0
3	1	5	1	6	83,3

5 – CONCLUSÕES

Todos os laboratórios incluídos no Programa de Marcação da ANP participaram desta 29ª edição do PIM. Do total de 96 blinds analisados foram obtidos 88 resultados satisfatórios, o que corresponde a 91,7 % de resultados satisfatórios, demonstrando que o desempenho geral dos laboratórios participantes foi pouco melhor que do PIM anterior. Em termos comparativos à 28ª edição, alguns laboratórios mantiveram índices de desvios significativos em seus resultados, contribuindo para que nesta 29ª edição fossem obtidos 6 resultados questionáveis e 2 insatisfatórios, enquanto que na edição anterior foram obtidos 8 resultados questionáveis e 4 insatisfatórios. Nesta 29ª edição, 11 dos 16 laboratórios apresentaram os 100 % de resultados satisfatórios, com um desempenho global de 69 %, um pouco melhor do que a edição anterior, de 65 %. Os laboratórios mais críticos foram os de identificação 10 (1 insatisfatório e 2 questionáveis) e 14 (1 insatisfatório e 1 questionável).

A repetibilidade na análise de cada blind por cada laboratório participante, individualmente, foi verificada a partir do intervalo de confiança e coeficiente de variação dos resultados obtidos, conforme descrito no item 3.5 e mostrado nos gráficos do item 4.3. No geral, a 29ª edição do PIM apresentou panorama pior que a edição anterior com relação aos intervalos de confiança e coeficientes de variação dos resultados obtidos por cada laboratório.

Somente o laboratório 13 apresentou coeficiente de variação acima de 5 % na análise do blind 2, enquanto os demais laboratórios apresentaram coeficientes de variação abaixo de 5 % para todos os blinds. Aos laboratórios mais críticos, sugere-se verificar as causas dessa variação.

6 – RECOMENDAÇÕES

Aos laboratórios que tenham apresentado problemas relacionados à exatidão ou precisão em algum de seus resultados no PIM 29, recomendamos verificar imediatamente as causas destes desvios junto à empresa TRACERCO e adotar as ações corretivas e preventivas a fim de evitar a ocorrência de futuros resultados comprometidos em graus mais acentuados. Os laboratórios que apresentaram bom desempenho nesta edição devem buscar a manutenção dos índices obtidos, devendo estar atentos também às instruções abaixo:

- ✓ A TRACERCO e o laboratório envolvido devem manter o CPT informado (ffoliveira@anp.gov.br e fvinhado@anp.gov.br) em eventual chamada corretiva;
- ✓ O nível de ação atual e a margem de segurança (tolerância), calculados conforme as Normas ISO 5725 e ISO 4259 devem ser RESPEITADOS;
- ✓ Os laboratórios que apresentaram a tendência de desvios para menos devem atentar-se em trabalhar no ganho de sensibilidade para baixas concentrações, evitando permitir aprovação de amostra contendo marcador considerado reprovado pelo Programa;
- ✓ A tendência de desvios para mais pode permitir reprovação de amostra que esteja dentro da faixa de segurança do nível de ação, ou seja, amostra considerada isenta de marcador; portanto, aprovada pelo Programa;
- ✓ O CPT se prontifica em enviar alguns padrões elaborados em seu laboratório para auxiliar na validação de curvas analíticas, quando necessário;
- ✓ Efetuar a confirmação de resultados no CPT, quando necessário, em amostras de provas e/ou contraprovas;
- ✓ A análise em outro laboratório contratado da ANP pode ser efetuada como dado complementar. Entretanto, fornecer os resultados oficiais somente após plena certeza dos referidos valores, mesmo que a amostra em questão tenha que passar por mais de dois laboratórios. O CPT será considerado o tira-teima;
- ✓ As adversidades observadas entre um PIM e outro reforçam a orientação de se seguir permanentemente as regras e sugestões para manutenção do controle do sistema analítico, em particular, análise constante de padrões de concentrações dentro da faixa do nível de ação para validação da curva de trabalho, preferencialmente padrões elaborados com diferentes lotes de marcador. Não basta analisar os próprios padrões da curva, pois poderá deparar com erros considerados sistemáticos;
- ✓ Informar nos boletins de análises o resultado de marcador (detectado ou não detectado). Quando na solicitação de valores quantitativos (requisitados por Promotoria, Procon, Delegacia, autuado, etc), contatar a ANP para autorização;
- ✓ Quando da reprovação de amostras de fiscalização, as solicitações para realização de contraprova serão atendidas, sendo que, confirmada a detecção do marcador acima do limite

de quantificação do equipamento, mesmo em valores abaixo do nível de ação, a amostra será reprovada. Em caso de dúvida, enviar ao CPT para confirmação;

- ✓ Permanece o envio de gasolinas regionais para o CPT. Solicitamos providenciarem as amostras acondicionadas em embalagens apropriadas, devidamente identificadas e enviadas conforme os requisitos de segurança exigidos pela legislação competente;
- ✓ Checar os procedimentos do método, passo a passo, com o analista responsável;
- ✓ O analista responsável deverá ser treinado pela TRACERCO. No caso de substituição do analista, a TRACERCO deve ser informada;
- ✓ Checar o equipamento de forma a operá-lo de acordo com o prescrito no manual de venda e informar à TRACERCO em caso de reparos;
- ✓ Após o problema ter sido detectado e solucionado realizar a análise de padrões de marcador com concentrações conhecidas para assegurar que a operação analítica está sob controle;
- ✓ Documentar o incidente e as soluções encontradas para uso em problemas futuros similares;
- ✓ Adotar, se possível, cartas de controle para os equipamentos de análise;
- ✓ A TRACERCO viabilizará o fornecimento de padrões na concentração do nível de ação para checagem dos equipamentos e curvas analíticas.

A empresa TRACERCO deve se posicionar acerca das considerações constantes deste Relatório Técnico a fim de garantir a plena confiabilidade dos resultados emitidos pelos executantes da análise de marcador de solventes.

Aguardamos que cada laboratório participante expresse seu comentário e opinião, para que possamos manter os níveis de desempenho obtidos nesta edição. A Coordenação de Petróleo, Lubrificantes e Produtos Especiais (CPL/CPT) e a SBQ estendem sua profunda gratidão a todos os laboratórios participantes e membros de suas equipes que muito ajudaram no fornecimento das análises e resultados.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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