

Superintendência de Biocombustíveis e de Qualidade de Produtos

Relatório Final

(Relatório nº 3/2019/SBQ-CPT-CPL/SQB-e)



anp
Agência Nacional
do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

INTRODUÇÃO

O Programa Interlaboratorial de Metanol (PIME) da ANP é um ensaio de proficiência usado na avaliação do desempenho de laboratórios para determinação do teor de metanol pela Norma ABNT NBR 16041^[1]. O gerenciamento deste Programa é de responsabilidade do Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), vinculado à Superintendência de Biocombustíveis e de Qualidade de Produtos (SBQ).

SUMÁRIO

EXPEDIENTE.....	2
LISTA DOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES.....	3
1. OBJETIVOS.....	4
2. METODOLOGIA.....	4
2.1. Amostras.....	4
2.2. Método de Obtenção do Valor Designado.....	4
2.3. Avaliação do Desempenho dos Participantes.....	5
2.4. Repetibilidade.....	5
3. RESULTADOS.....	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 de 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 de Qualidade de Produtos – SBQ

Carlos Orlando Enrique da Silva

Superintendente adjunto de Biocombustíveis e de Qualidade de Produtos – SBQ

Danielle Machado e Silva Conde

Coordenador do Centro de Pesquisas 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) - CPL

Bruno Neumann Louzada Bezerra de Oliveira

Luiz Filipe Paiva Brandão

Paulo Roberto Pivesso

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

Alhan José dos Santos	Igor Stavale Schimicoscki
Ana Beatriz Rocha Guimarães	Julia de Moraes Oliveira
Bruno N. L. Bezerra de Oliveira	Luiz Filipe Paiva Brandão
Cristiane Brito Costa	Maria da Conceição Carvalho França
Graziele 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

Telefones para contato: (61) 3255-5240 / 3426-5184 / 3255-5229

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

LISTA DOS LABORATÓRIOS PARTICIPANTES

- Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras – CENPES;
- Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP – CPT;
- Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – SENAI-CETEC;
- Instituto Brasileiro de Regulação e Tecnologia – IBTR;
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo – IPT/SP;
- Intertek do Brasil Inspeções Ltda;
- SGS do Brasil Ltda;
- Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP/SP;
- Universidade Estadual Paulista – UNESP/SP;
- Universidade Federal de Goiás – UFG;
- Universidade Federal de Pernambuco – UFPE;
- Universidade Federal do Ceará – UFC;
- Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ/RJ;
- Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN;
- Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS/RS;
- Universidade Regional de Blumenau – FURB/SC.

1 - OBJETIVOS

Avaliar o desempenho dos laboratórios na execução do ensaio de determinação de metanol em etanol combustível e gasolina, de acordo com o procedimento constante da Norma Técnica ABNT NBR 16041.

2 - METODOLOGIA

2.1 – Amostras:

As amostras ensaiadas consistiram de gasolinas comum tipo C e etanol hidratado combustível, dopadas com álcool metílico PA (marca NEON, pureza mínima 99,8%) em diferentes concentrações e identificadas pelo termo *blind*. Nesta edição, as matrizes das amostras utilizadas para a preparação dos *blinds* foram todas provenientes da região do Distrito Federal e previamente verificadas quanto à ausência de metanol.

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:** produzido com gasolina tipo C, com adição de metanol em teor acima da especificação;
- **Blind 2:** produzido com gasolina tipo C, com adição de metanol em teor igual à especificação da ANP;
- **Blind 3:** produzido com etanol hidratado combustível, com adição de metanol em teor acima da especificação;
- **Blind 4:** produzido com etanol hidratado combustível, com adição de metanol em teor acima da especificação;
- **Blind 5:** produzido com gasolina tipo C, sem adição de metanol;
- **Blind 6:** produzido com gasolina tipo C, com adição de metanol em teor abaixo da especificação;

Os *blinds* foram encaminhados aos laboratórios participantes, conforme estabelecido no “Protocolo do 4º PIME”.

2.2 – Método de obtenção do valor designado:

O valor designado (valor verdadeiro) será obtido por consenso através do tratamento robusto (indicado pela ISO 13528:2015^[2]) dos resultados obtidos por todos os participantes.

Esse método, complemento à norma ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011^[3], é baseado na mediana do conjunto de dados e sua principal característica é a minimização do efeito dos

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).

2.3 – Avaliação do desempenho dos participantes:

Os resultados são transformados em uma estatística de desempenho, para auxiliar a interpretação e para permitir a comparação com metas. O objetivo é medir o desvio em relação ao valor atribuído de maneira a permitir comparação com critérios de desempenho.

O desempenho será avaliado através do método *z-score*:

$$z = \frac{x_i - \bar{x}}{s_R}$$

onde:

z = *z-score*;

x_i = valor obtido pelo laboratório;

\bar{x} = média robusta;

s_R = desvio padrão robusto.

Assim, será definido um valor para o desvio padrão de reprodutibilidade, representando uma meta para a dispersão de resultados entre laboratórios.

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 este índice como um indicativo de melhoria, de maneira a tomar ações preventivas e corretivas, caso o desempenho no programa seja questionável ou insatisfatório respectivamente.

2.4 – 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), para um nível de confiança de 95%

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:

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

3 – RESULTADOS

3.1 – Resultados dos Ensaio Realizados pelos Laboratórios

Os resultados dos 16 laboratórios participantes desta 4ª Edição do PIME 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*. 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 no PIME 4 para o ensaio de metanol pela NBR 16041.

LABORATÓRIOS																
<i>Blind</i>	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1,89	1,90	2,03	1,87	2,10	1,68	1,81	1,99	1,75	1,83	0,18	1,88	1,58	2,21	1,94	3,14
2	0,51	0,52	0,54	0,54	0,67	0,44	0,48	0,54	0,52	0,50	0,49	0,55	0,55	0,57	0,53	1,37
3	1,00	0,94	0,98	1,01	1,10	0,95	0,91	1,09	0,96	1,00	0,95	1,02	1,03	1,08	0,96	0,97
4	0,78	0,72	0,71	0,77	0,90	0,71	0,69	0,82	0,73	0,79	0,73	0,79	0,78	0,78	0,73	0,74
5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85
6	0,20	0,21	0,22	0,22	0,30	0,17	0,18	0,22	0,20	0,20	0,21	0,23	0,25	0,18	0,26	1,07

 - Resultado Questionável

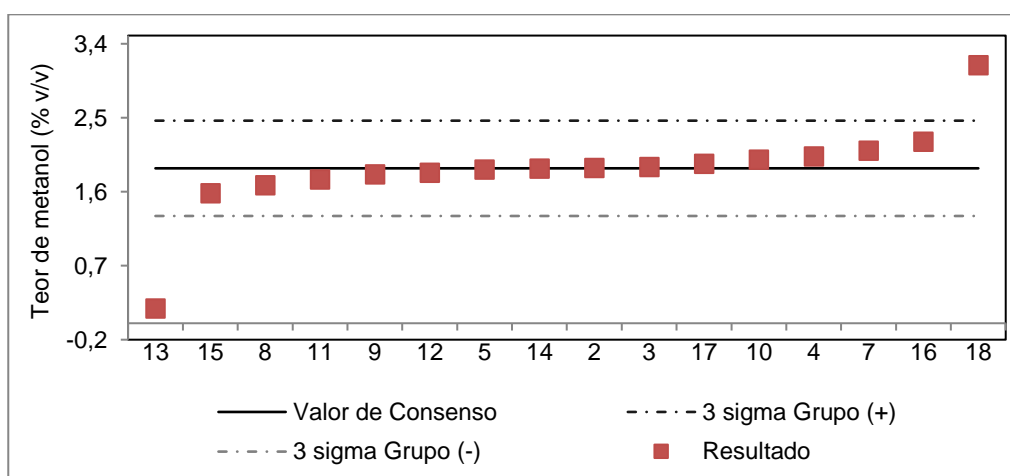
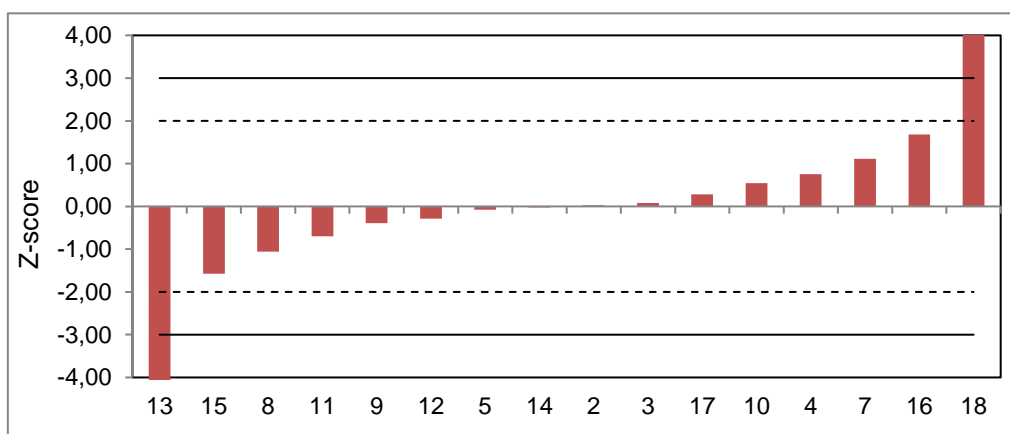
 - Resultado Insatisfatório

3.2 – Estatística robusta

Estatística PIME 4 / ANP - *blind 1*

Ensaio: Metanol				Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	
13	0,18	-1,705	-8,8	Insatisfatório	Resultados Satisfatórios
15	1,58	-0,305	-1,6		14
8	1,68	-0,205	-1,1		Valor de Consenso
11	1,75	-0,135	-0,7		1,89
9	1,81	-0,075	-0,4		Desvio Padrão Robusto
12	1,83	-0,055	-0,3		0,19
5	1,87	-0,015	-0,1		Mediana
14	1,88	-0,005	0,0		1,89
2	1,89	0,005	0,0		Média Aritmética
3	1,90	0,015	0,1		1,86
17	1,94	0,055	0,3		Desvio Padrão
10	1,99	0,105	0,5		0,57
4	2,03	0,145	0,8		Reprodutibilidade Grupo*
7	2,10	0,215	1,1		0,58
16	2,21	0,325	1,7		3 Sigma Acima
18	3,14	1,255	6,5	Insatisfatório	2,46
					3 Sigma Abaixo
					1,31

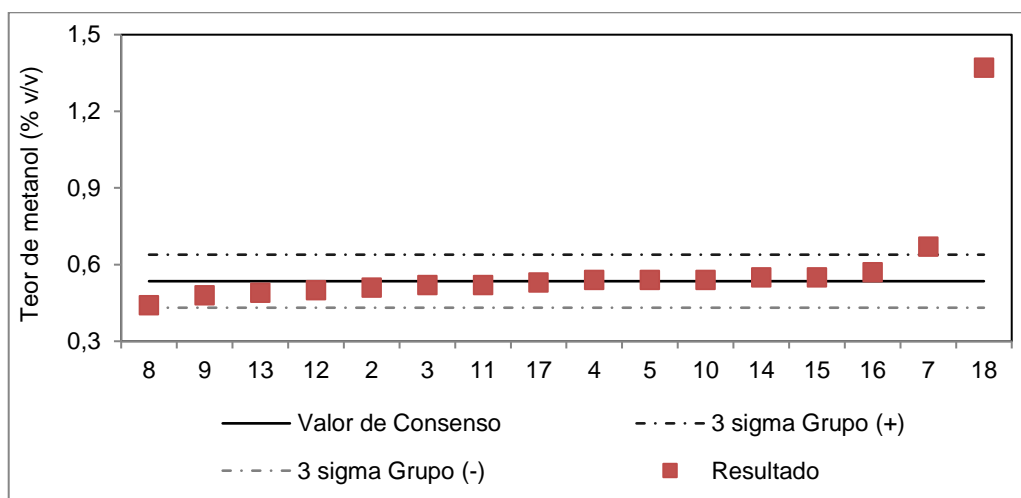
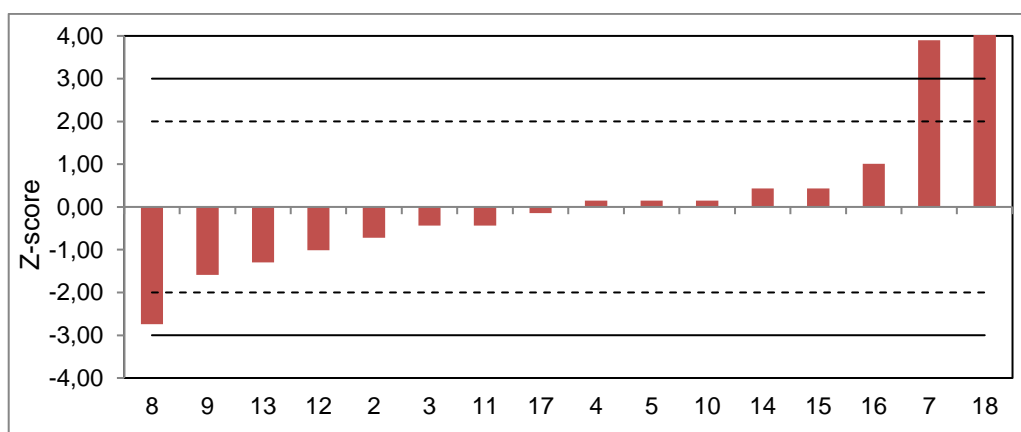
*valor t student tabelado para (n-1)=15 com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estatística PIME 4 / ANP - *blind 2*

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	13
8	0,44	-0,095	-2,7	Questionável	Valor de Consenso	0,54
9	0,48	-0,055	-1,6		Desvio Padrão Robusto	0,03
13	0,49	-0,045	-1,3		Mediana	0,54
12	0,50	-0,035	-1,0		Média Aritmética	0,58
2	0,51	-0,025	-0,7		Desvio Padrão	0,22
3	0,52	-0,015	-0,4		Reprodutibilidade Grupo*	0,10
11	0,52	-0,015	-0,4		3 Sigma Acima	0,64
17	0,53	-0,005	-0,1		3 Sigma Abaixo	0,43
4	0,54	0,005	0,1			
5	0,54	0,005	0,1			
10	0,54	0,005	0,1			
14	0,55	0,015	0,4			
15	0,55	0,015	0,4			
16	0,57	0,035	1,0			
7	0,67	0,135	3,9	Insatisfatório		
18	1,37	0,835	24,1	Insatisfatório		

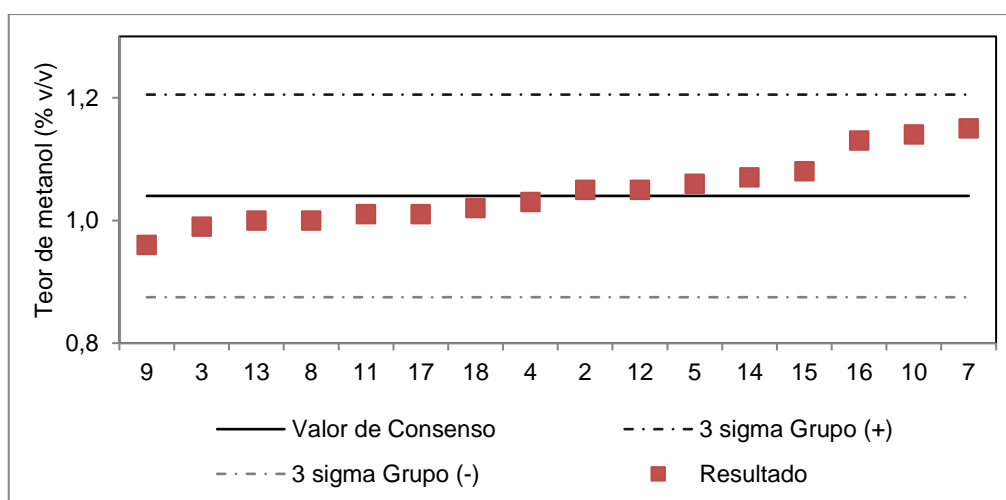
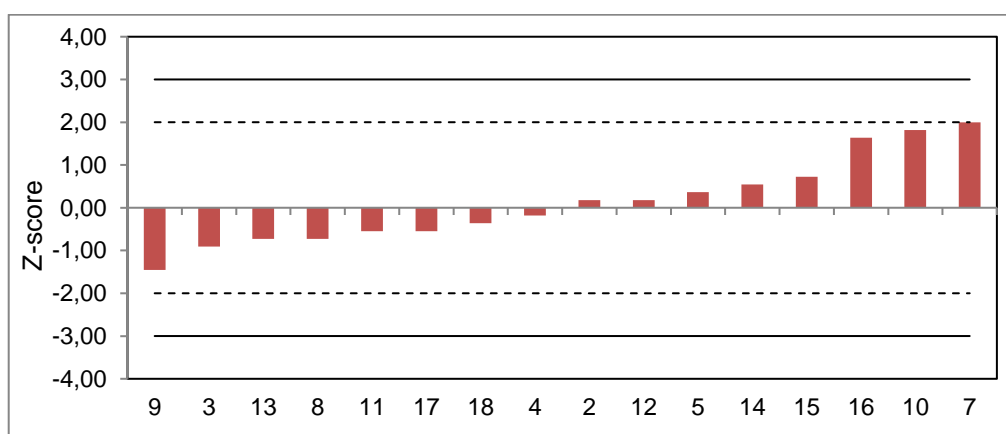
*valor t student tabelado para (n-1)=15 com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estatística PIME 4 / ANP - *blind 3*

Ensaio: Marcador				Parâmetros Estatísticos		
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	16
9	0,91	-0,080	-1,5		Valor de Consenso	0,99
3	0,94	-0,050	-0,9		Desvio Padrão Robusto	0,06
13	0,95	-0,040	-0,7		Mediana	0,99
8	0,95	-0,040	-0,7		Média Aritmética	1,00
11	0,96	-0,030	-0,5		Desvio Padrão	0,06
17	0,96	-0,030	-0,5		Reprodutibilidade Grupo*	0,17
18	0,97	-0,020	-0,4		3 Sigma Acima	1,16
4	0,98	-0,010	-0,2		3 Sigma Abaixo	0,82
2	1,00	0,010	0,2			
12	1,00	0,010	0,2			
5	1,01	0,020	0,4			
14	1,02	0,030	0,5			
15	1,03	0,040	0,7			
16	1,08	0,090	1,6			
10	1,09	0,100	1,8			
7	1,10	0,110	2,0			

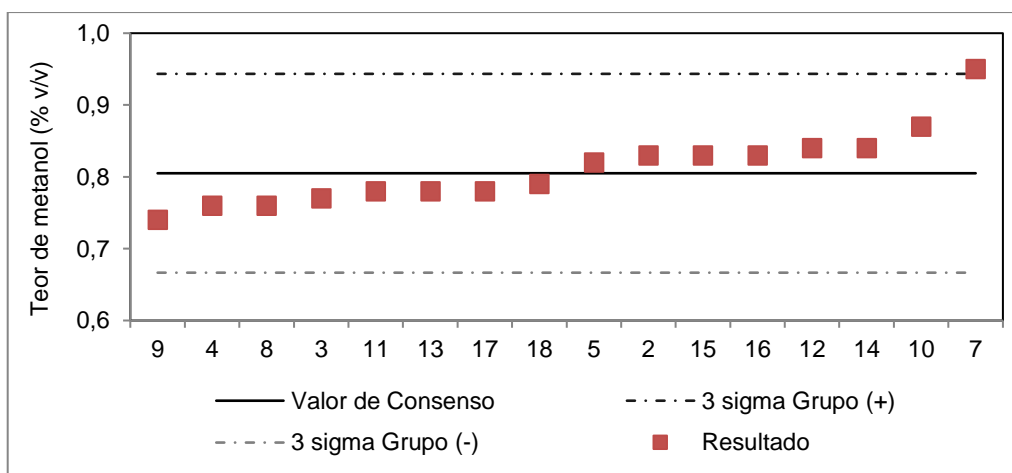
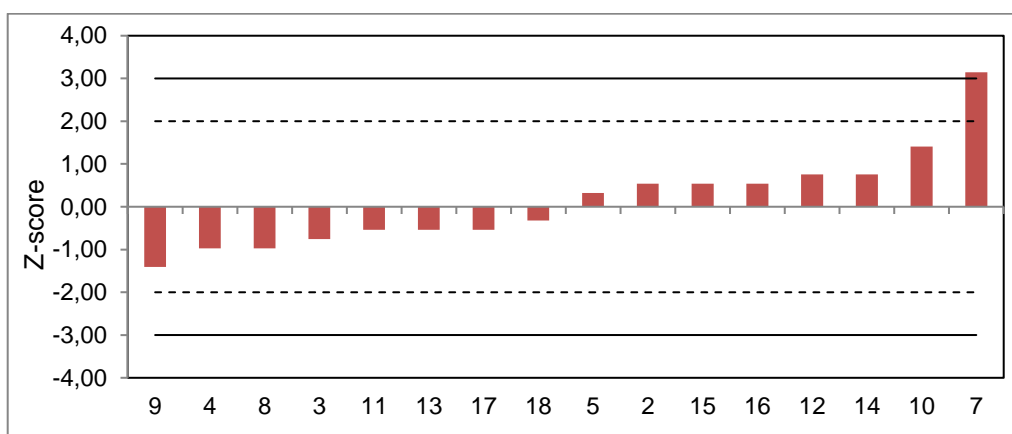
*valor t student tabelado para (n-1)=15 com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estatística PIME 4 / ANP - *blind 4*

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	15
9	0,69	-0,065	-1,4		Valor de Consenso	0,76
4	0,71	-0,045	-1,0		Desvio Padrão Robusto	0,05
8	0,71	-0,045	-1,0		Mediana	0,76
3	0,72	-0,035	-0,8		Média Aritmética	0,76
11	0,73	-0,025	-0,5		Desvio Padrão	0,05
13	0,73	-0,025	-0,5		Reprodutibilidade Grupo*	0,14
17	0,73	-0,025	-0,5		3 Sigma Acima	0,89
18	0,74	-0,015	-0,3		3 Sigma Abaixo	0,62
5	0,77	0,015	0,3			
2	0,78	0,025	0,5			
15	0,78	0,025	0,5			
16	0,78	0,025	0,5			
12	0,79	0,035	0,8			
14	0,79	0,035	0,8			
10	0,82	0,065	1,4			
7	0,90	0,145	3,1	Insatisfatório		

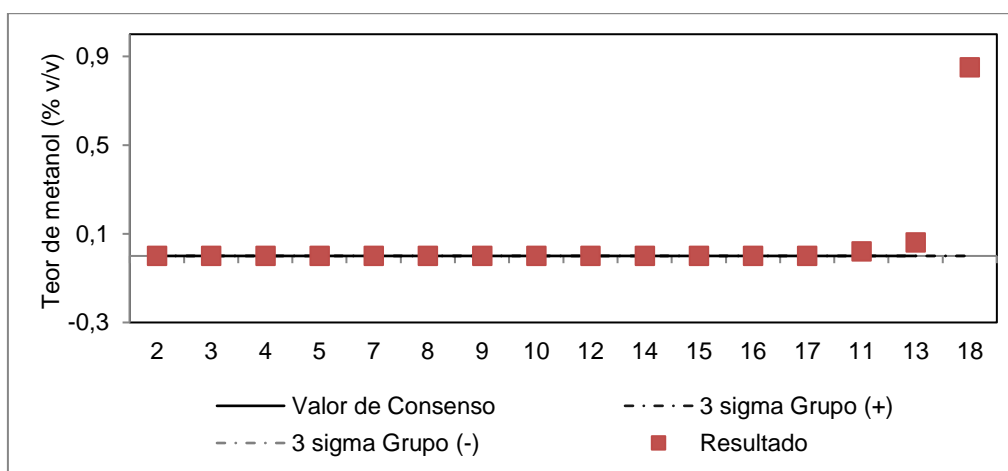
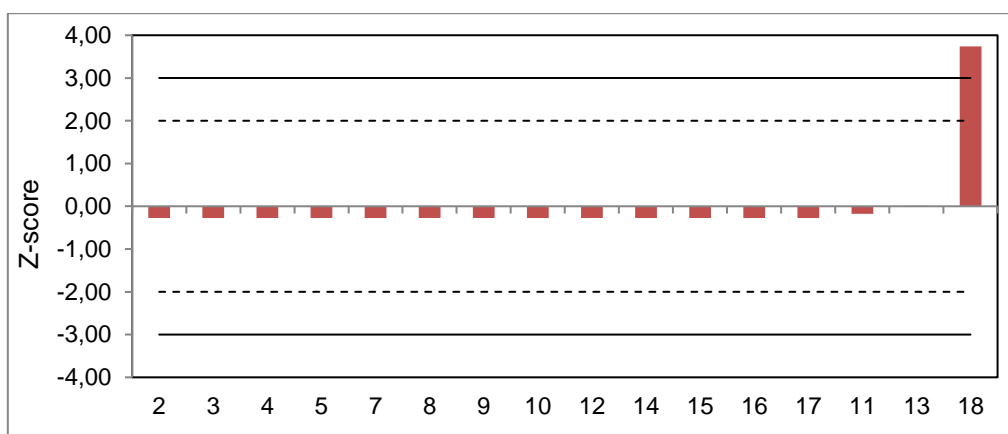
*valor t student tabelado para (n-1)=15 com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estatística PIME 4 / ANP - *blind* 5

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	15
2	0,00	0,000	-0,3		Valor de Consenso	0,00
3	0,00	0,000	-0,3		Desvio Padrão Robusto	0,00
4	0,00	0,000	-0,3		Mediana	0,00
5	0,00	0,000	-0,3		Média Aritmética	0,06
7	0,00	0,000	-0,3		Desvio Padrão	0,21
8	0,00	0,000	-0,3		Reprodutibilidade Grupo*	0,00
9	0,00	0,000	-0,3		3 Sigma Acima	0,00
10	0,00	0,000	-0,3		3 Sigma Abaixo	0,00
12	0,00	0,000	-0,3			
14	0,00	0,000	-0,3			
15	0,00	0,000	-0,3			
16	0,00	0,000	-0,3			
17	0,00	0,000	-0,3			
11	0,02	0,020	-0,2			
13	0,06	0,060	0,0			
18	0,85	0,850	3,7	Insatisfatório		

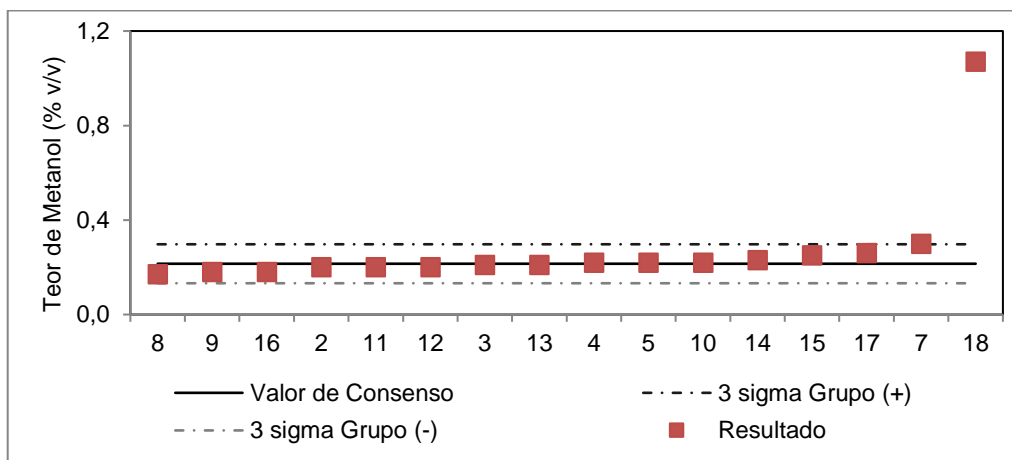
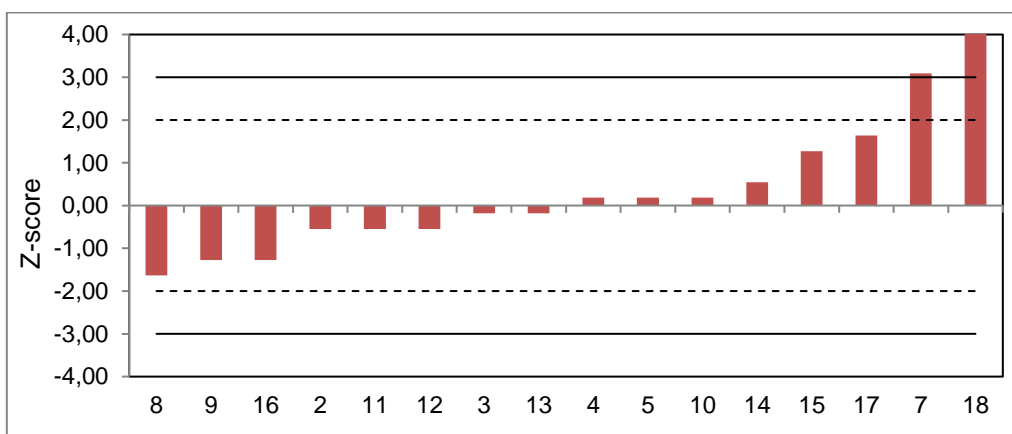
*valor t student tabelado para (n-1)=15 com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



Estadística PIME 4 / ANP - *blind 6*

Ensaio: Marcador					Parâmetros Estatísticos	
Lab.	Resultado	Desvio	Z-Score	Observação	Resultados Satisfatórios	14
8	0,17	-0,045	-1,6		Valor de Consenso	0,22
9	0,18	-0,035	-1,3		Desvio Padrão Robusto	0,03
16	0,18	-0,035	-1,3		Mediana	0,22
2	0,20	-0,015	-0,5		Média Aritmética	0,27
11	0,20	-0,015	-0,5		Desvio Padrão	0,22
12	0,20	-0,015	-0,5		Reprodutibilidade Grupo*	0,08
3	0,21	-0,005	-0,2		3 Sigma Acima	0,30
13	0,21	-0,005	-0,2		3 Sigma Abaixo	0,13
4	0,22	0,005	0,2			
5	0,22	0,005	0,2			
10	0,22	0,005	0,2			
14	0,23	0,015	0,5			
15	0,25	0,035	1,3			
17	0,26	0,045	1,6			
7	0,30	0,085	3,1	Insatisfatório		
18	1,07	0,855	31,1	Insatisfatório		

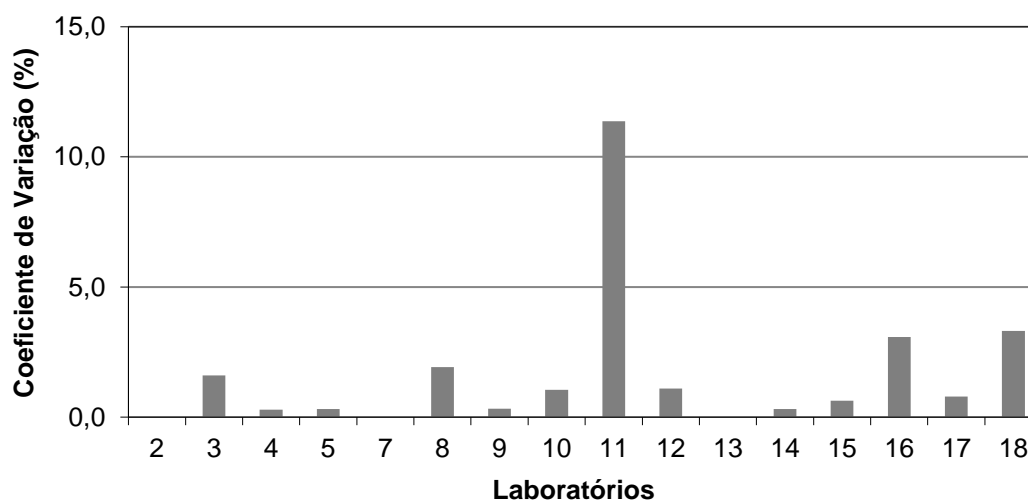
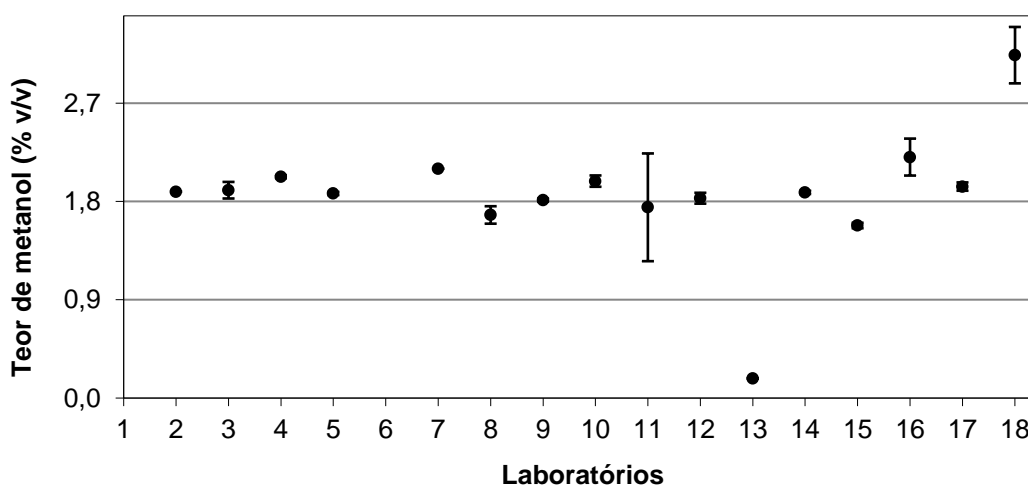
*valor t student tabelado para (n-1)=15 com 95% confiança x raiz quad 2 x DP robusto



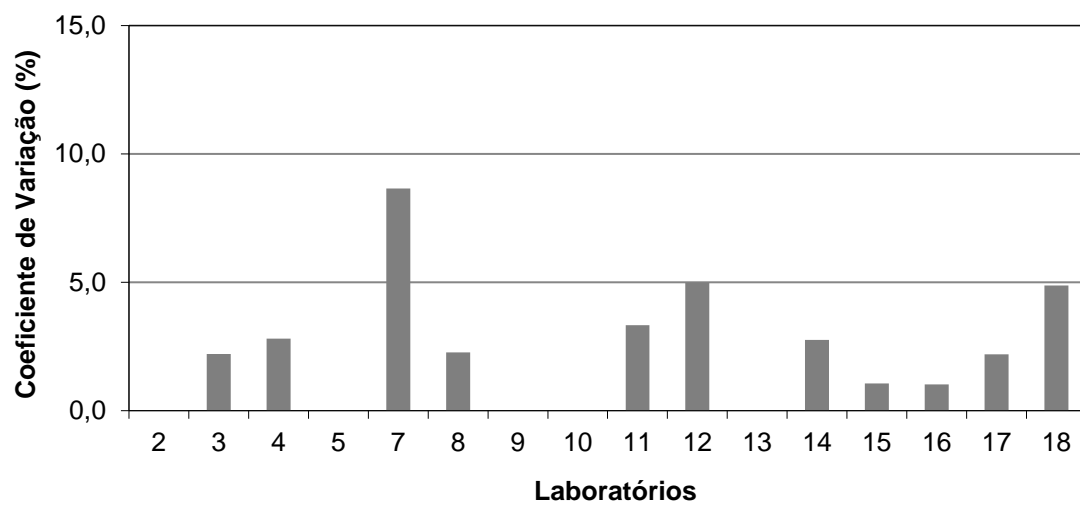
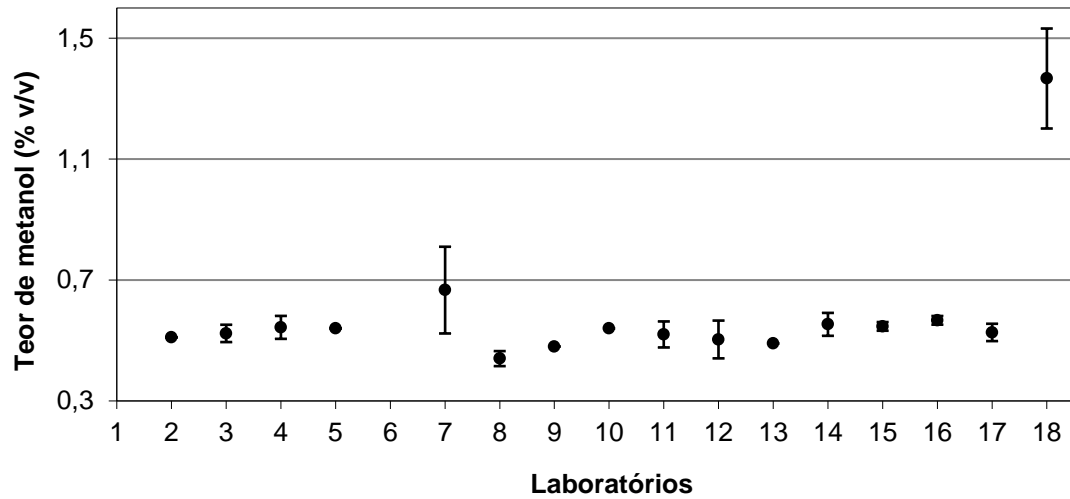
3.3 – Repetibilidade

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, apresentados a seguir:

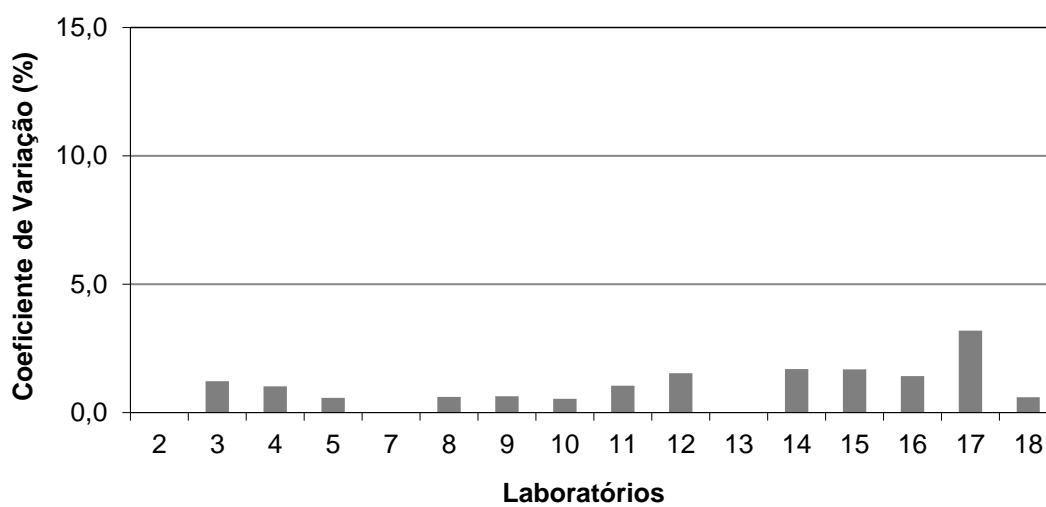
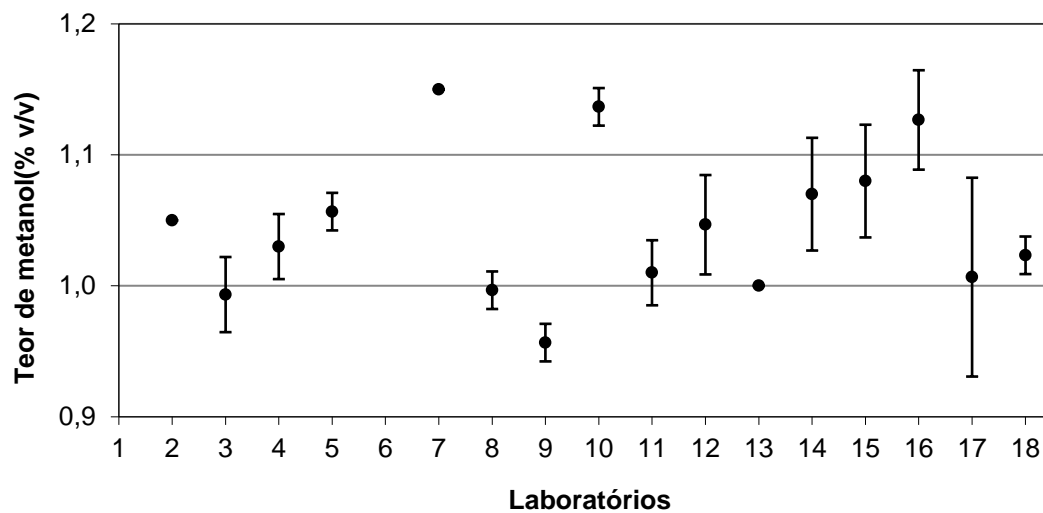
a) Blind 1



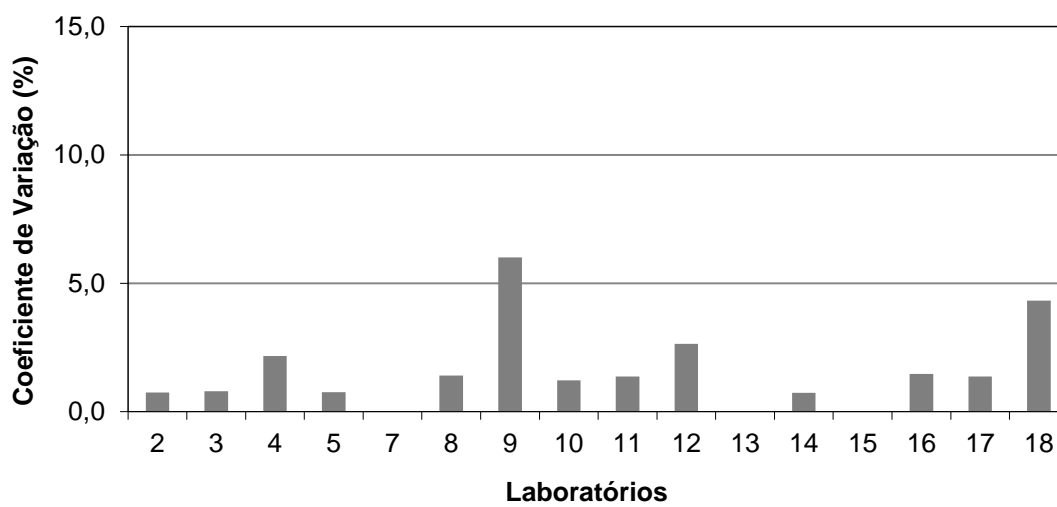
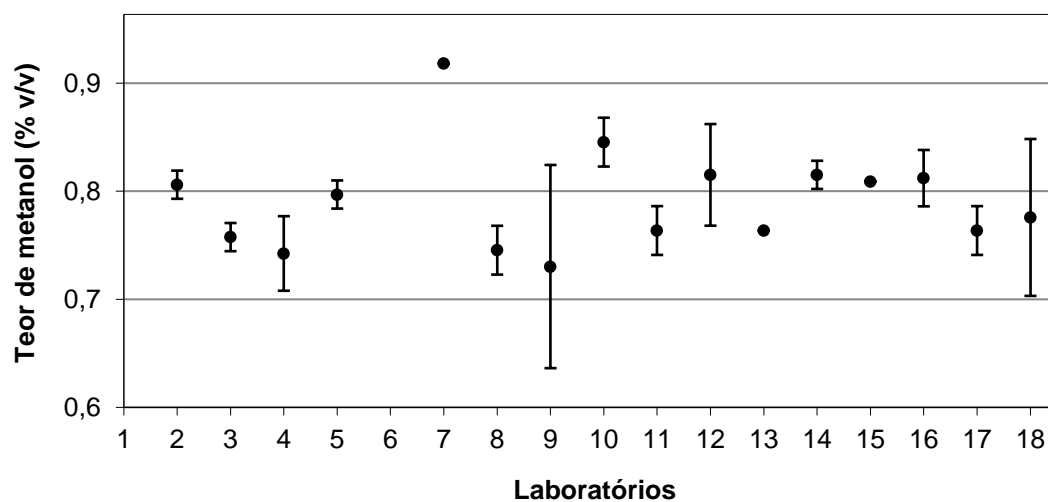
b) Blind 2



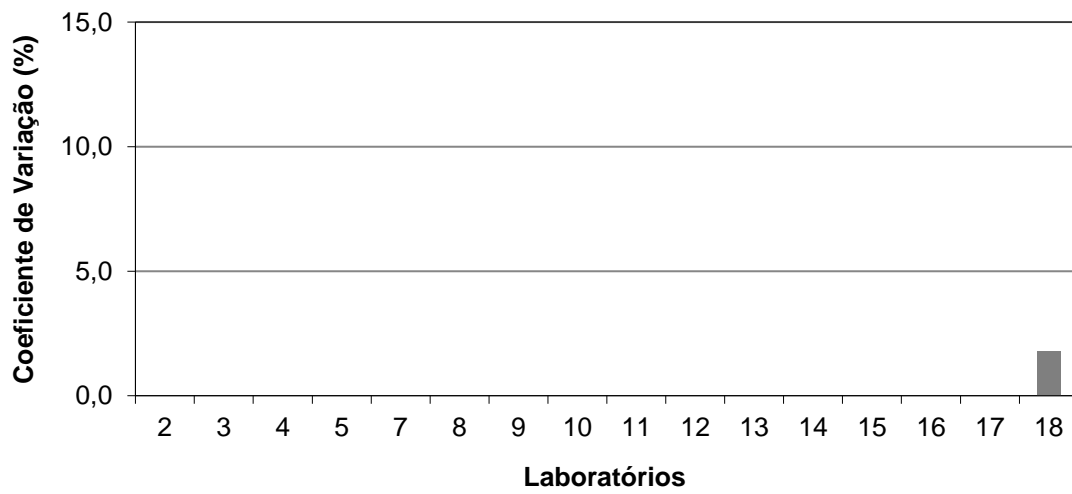
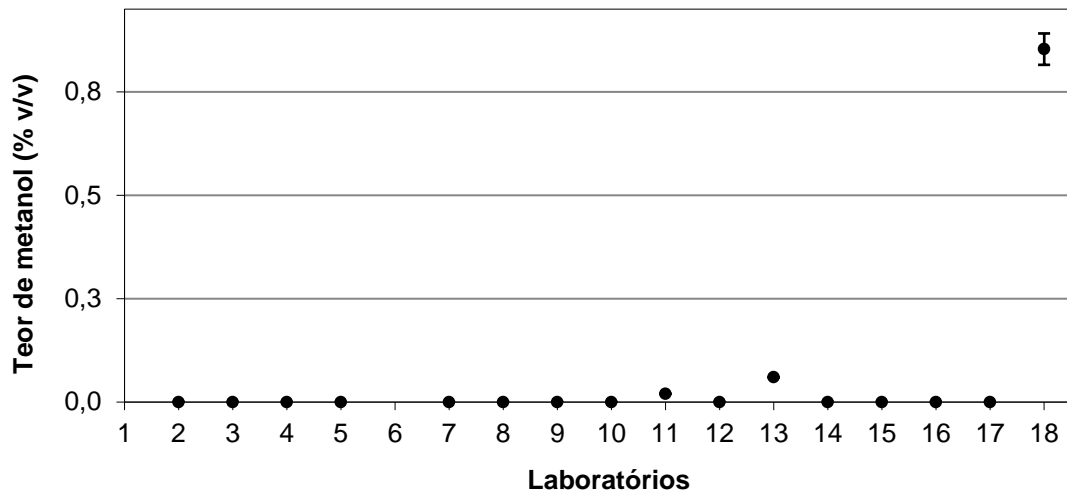
c) Blind 3



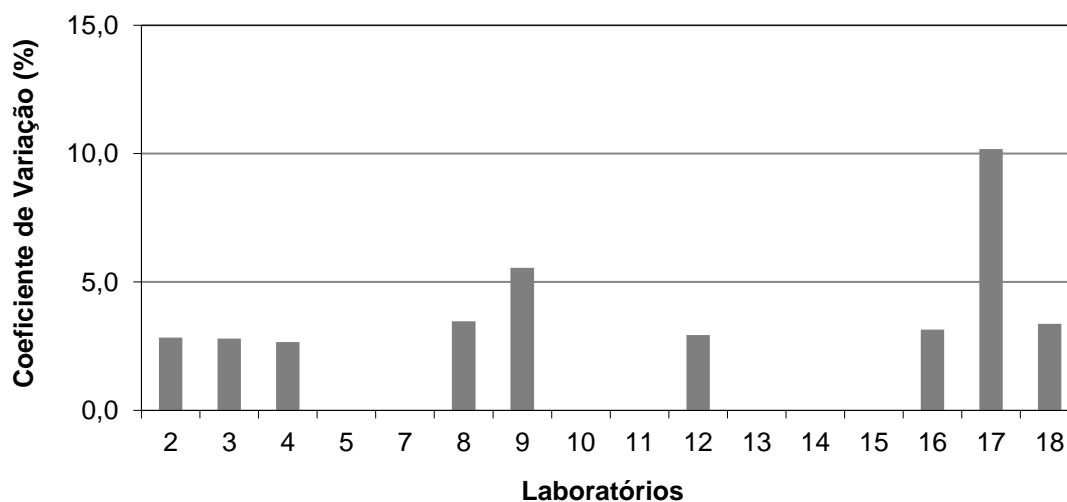
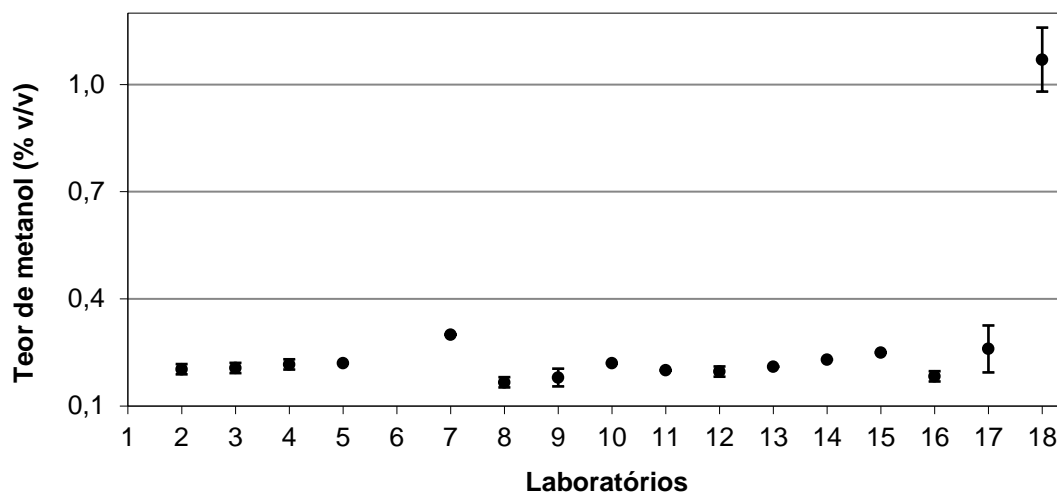
d) Blind 4



e) Blind 5



f) Blind 6



4 – DESEMPENHO HISTÓRICO

A Tabela 2 mostra o desempenho histórico dos laboratórios participantes no ensaio de determinação de metanol pela Norma ABNT NBR 16041, cujo levantamento tem sido realizado desde a primeira edição, em 2013. 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 PIME.

Código PIME 4	Participações	Resultados Satisfatórios	Resultados Não Satisfatórios (Q ou I)	Total	Desempenho Histórico %
12	4	24	0	24	100,0
2	4	24	0	24	100,0
11	4	24	0	24	100,0
3	4	24	0	24	100,0
17	4	23	1	24	95,8
13	4	22	2	24	91,7
8	4	22	2	24	91,7
3*	3	18	0	18	100,0
11*	3	17	1	18	94,4
5*	3	17	1	18	94,4
10	3	17	1	18	94,4
16	3	16	2	18	88,9
7	3	12	6	18	66,7
9*	2	12	0	12	100,0
15*	2	5	7	12	41,7
14	1	6	0	6	100,0
15	1	6	0	6	100,0
4	1	6	0	6	100,0
9	1	6	0	6	100,0
5	1	6	0	6	100,0
4*	1	5	1	6	83,3
18	1	2	4	6	33,3

* Código do laboratório no PIME 3, pois não participou do PIME 4.

5 – CONCLUSÕES

Do total de 96 *blinds* distribuídos a todos os laboratórios participantes foram obtidos 87 resultados satisfatórios, o que corresponde a 90,6% do total, um percentual global acima do obtido na edição anterior, de 88,9%. Doze laboratórios participantes obtiveram 100% dos resultados satisfatórios.

Em termos quantitativos, foi registrado um resultado questionável pelo laboratório 8 e oito insatisfatórios pelos laboratórios 7, 13 e 18. Destacamos que, dos oito resultados insatisfatórios, 3 foram registrados para o laboratório 7 e 4 para o laboratório 18, os quais tiveram os piores desempenhos desta edição.

Em relação aos resultados não satisfatórios, os laboratórios 7 e 13 apresentaram valores com tendência para mais em relação aos respectivos valores de consenso. Em contrapartida, o resultado insatisfatório do laboratório 13 e o resultado questionável do laboratório 8 apresentaram tendência para menos. Nesses casos, sugerimos que os laboratórios avaliem possível ocorrência de problemas analíticos de calibração do equipamento ou de efeitos de matriz, em que há interferência de compostos da gasolina na região de eluição do metanol (ex: uso de coluna capilar com seletividade insuficiente, não referenciada na Norma ABNT NBR 16041).

Em um panorama global, a repetibilidade dos resultados se mostrou satisfatória para a maioria dos laboratórios participantes, em termos dos intervalos de confiança e coeficientes de variação dos blinds. No caso dos laboratórios 11, 16 e 18 na análise do *blind 1*, laboratórios 7 e 18 na análise do *blind 2*, laboratórios 9 e 18 na análise do *blind 4* e laboratório 17 na análise do *blind 6*, maiores intervalos de confiança foram registrados.

Coefficientes de variação entre **5%** e **10%** foram observados, em pelo menos um caso, para os laboratórios 7, 9 e 12 na análise dos *blinds*. Dois casos de coeficiente de variação acima de **10%** foram identificados para os laboratórios 11 (*blind 1*) e 17 (*blind 6*), devendo ser verificada a causa deste desvio mais significativo. Os demais laboratórios apresentaram coeficientes de variação satisfatórios, sempre abaixo de **5%** para todos os *blinds*. Problemas com a seringa de injeção podem estar associados a repetibilidades pobres.

O laboratório 18 deve atentar-se ao desempenho histórico percentual indicado na Tabela 2, que atingiu um nível consideravelmente baixo após a consolidação dos resultados desta 4ª edição do PIME, inclusive quando comparado a outros participantes que também tiveram a primeira participação nesta edição.

Reiteramos que os laboratórios participantes do PIME devem executar o ensaio de determinação do teor de metanol em etanol e gasolina estritamente conforme a norma ABNT NBR 16041. Os laboratórios que não obtiveram 100 % de desempenho ficam orientados a verificar as possíveis causas dos desvios observados, providenciando as ações corretivas.

6 – RECOMENDAÇÕES

Os laboratórios participantes devem estar atentos às instruções abaixo:

- ✓ O laboratório deve manter o CPT informado (ffoliveira@anp.gov.br e lbrandao@anp.gov.br) em eventual chamada corretiva;
- ✓ O CPT se prontifica a enviar 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 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 PIME e outro reforçam a orientação de seguirmos permanentemente as regras e sugestões para manutenção do controle do sistema analítico, em particular, a verificação rotineira com padrões de concentrações conhecidas, com valores próximos aos limites especificados.
- ✓ Informar nos boletins de análises o resultado de metanol, caso a amostra esteja não conforme. Quando na solicitação de valores quantitativos (requisitados por Promotora, Procon, Delegacia, autuado, etc), contatar a ANP para autorização;
- ✓ Checar os procedimentos do método, passo a passo, com o analista responsável;
- ✓ O analista responsável deverá ser treinado. No caso de substituição do analista, o CPT/ANP deve ser informado;
- ✓ Quando algum problema analítico for detectado realizar a análise de padrões de metanol 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.

Aguardamos que cada laboratório participante expresse seu comentário e opinião, para que possamos progredir em níveis melhores de desempenho. A Coordenação de Petróleo, Lubrificantes e Produtos Especiais (CPL/CPT) e a SBQ estendem sua profunda gratidão a todos os laboratórios participantes desta 4ª edição do PIME e membros de suas equipes que muito ajudaram no fornecimento das análises e resultados.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABNT NBR 16041. *Etanol combustível – Determinação dos teores de metanol e etanol por cromatografia gasosa.*
- [2] BR ISO 13528:2015. *Statistical Methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.*
- [3] ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011 Versão Corrigida:2017. *Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaios de proficiência.*
- [4] M. THOMPSON, S. L. ELLISON, R. WOOD. *The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories.* Pure Appl. Chem., 78, 2006.