



**1º Workshop da RBIOCOMB** 

**11 a 13 de julho de 2016**  
**Oceania Park Hotel, Praia dos Ingleses**  
**Florianópolis, SC**

# **Aplicação da Norma ABNT NBR ISO 4259:2008 em Programas Interlaboratoriais de Análises de Biocombustíveis**

**José Godoy**  
**Consul-LAB**



## ***Comparações Interlaboratoriais***

Organização, desempenho e avaliação de ensaios nos mesmos itens ou materiais em porções idênticas de um material efetivamente homogêneo, por dois ou mais laboratórios diferentes, de acordo com condições predeterminadas. (ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011)

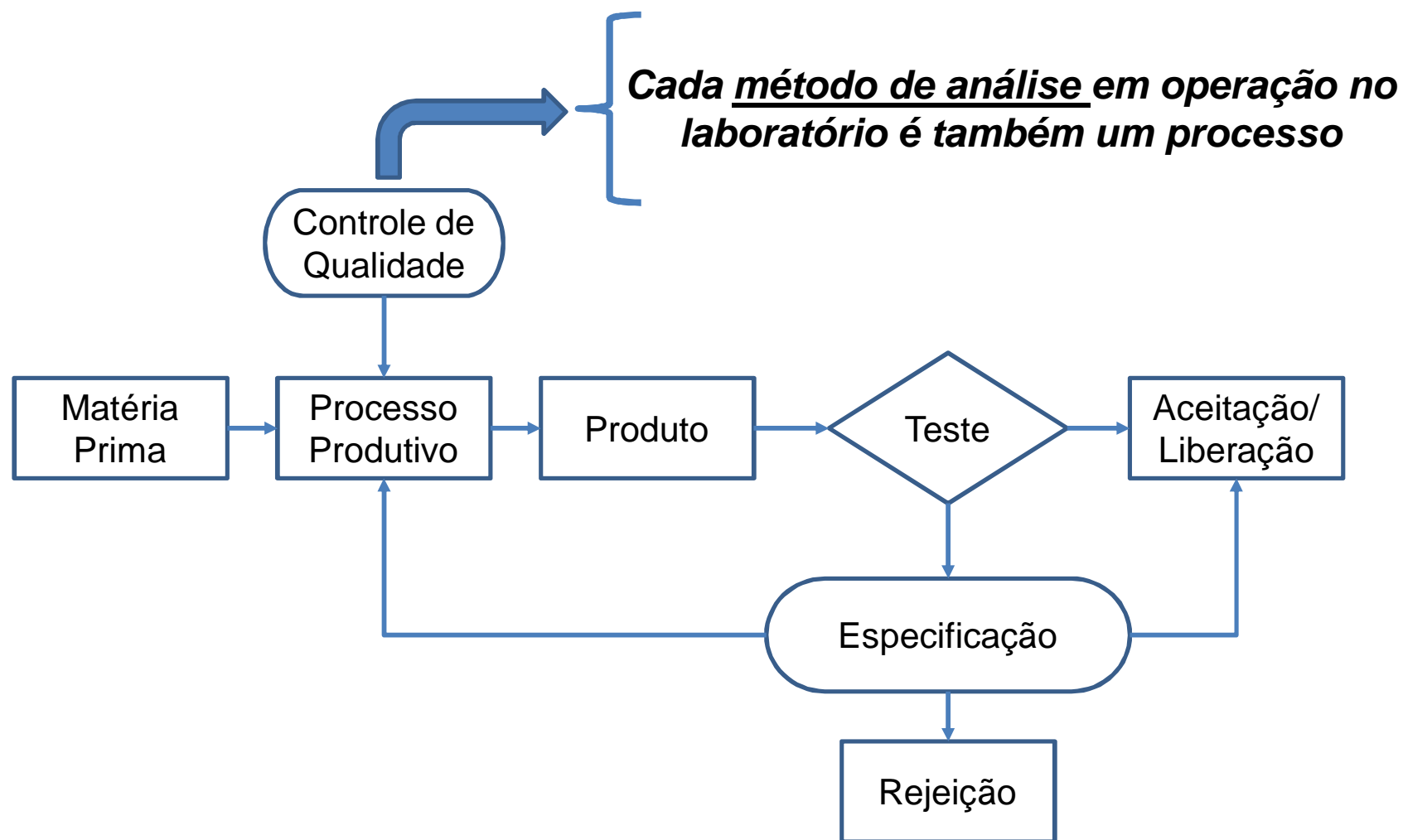
### ***Propósitos típicos***

- ✓ Avaliação das características de desempenho de um método (EC)
- ✓ Atribuição de valores para materiais de referência
- ✓ Avaliação do desempenho dos laboratórios (EP)

A realização de Ensaio de Proficiência . (EP) no País é fundamental para o aumento da credibilidade dos resultados das medições e, conseqüentemente, contribui para facilitar o comércio internacional e prevenir barreiras técnicas. (INMETRO)

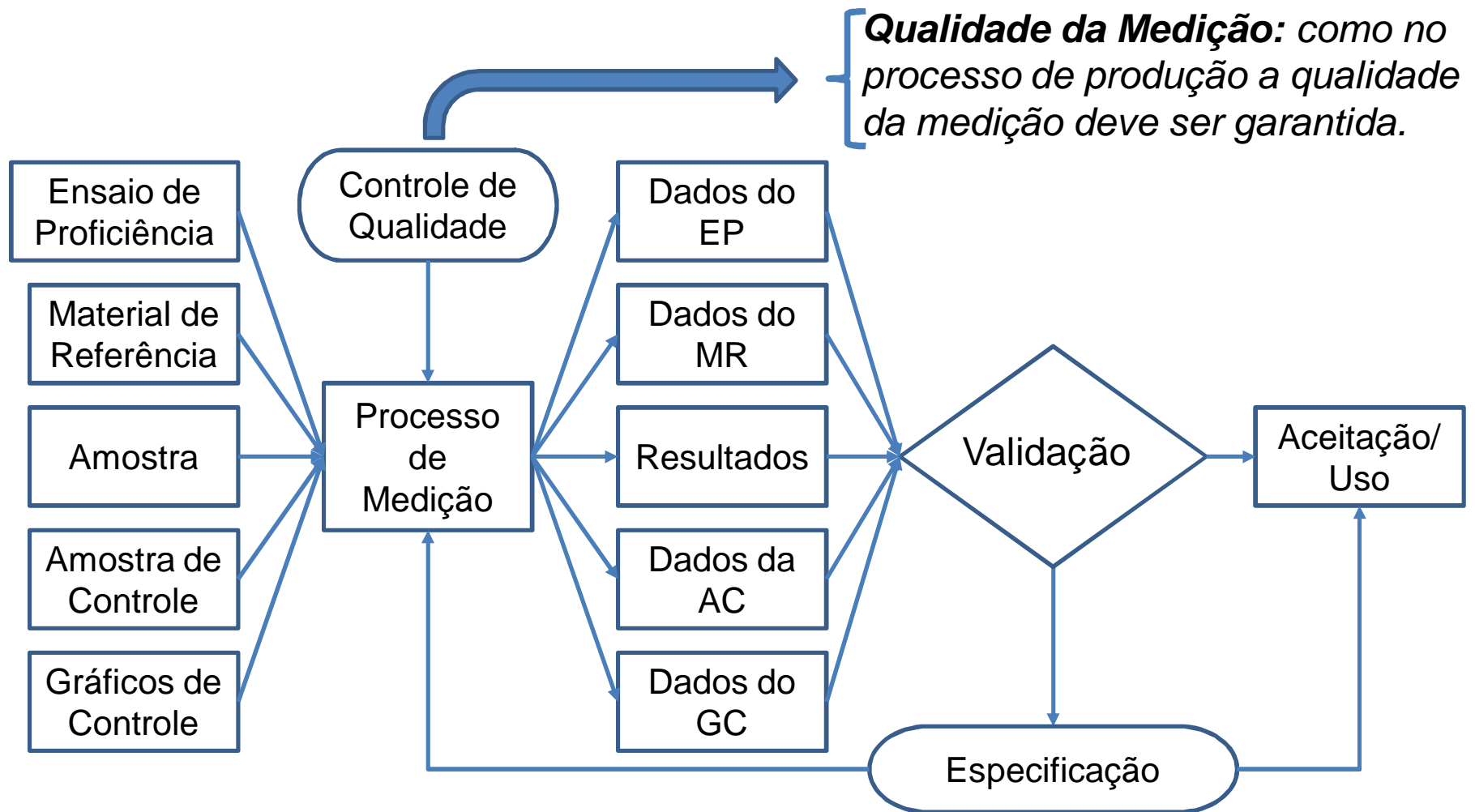


# Garantia da Qualidade do Processo de Produção



Fonte: Taylor, J. K., "Quality Assurance of Chemical Measurements", Lewis Publishers Inc., 3rd Edition (1988).

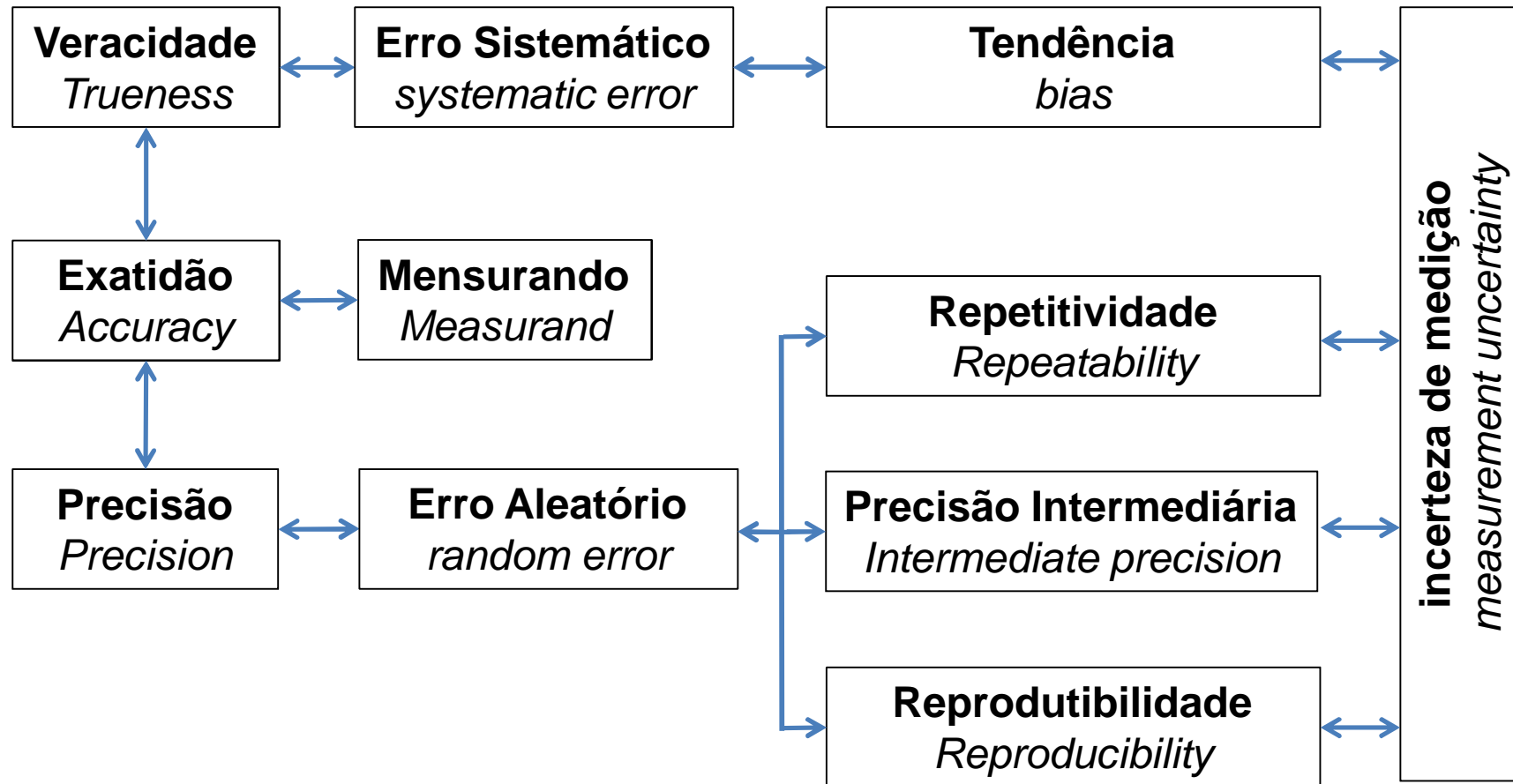
# Garantia da Qualidade do Processo de Medição



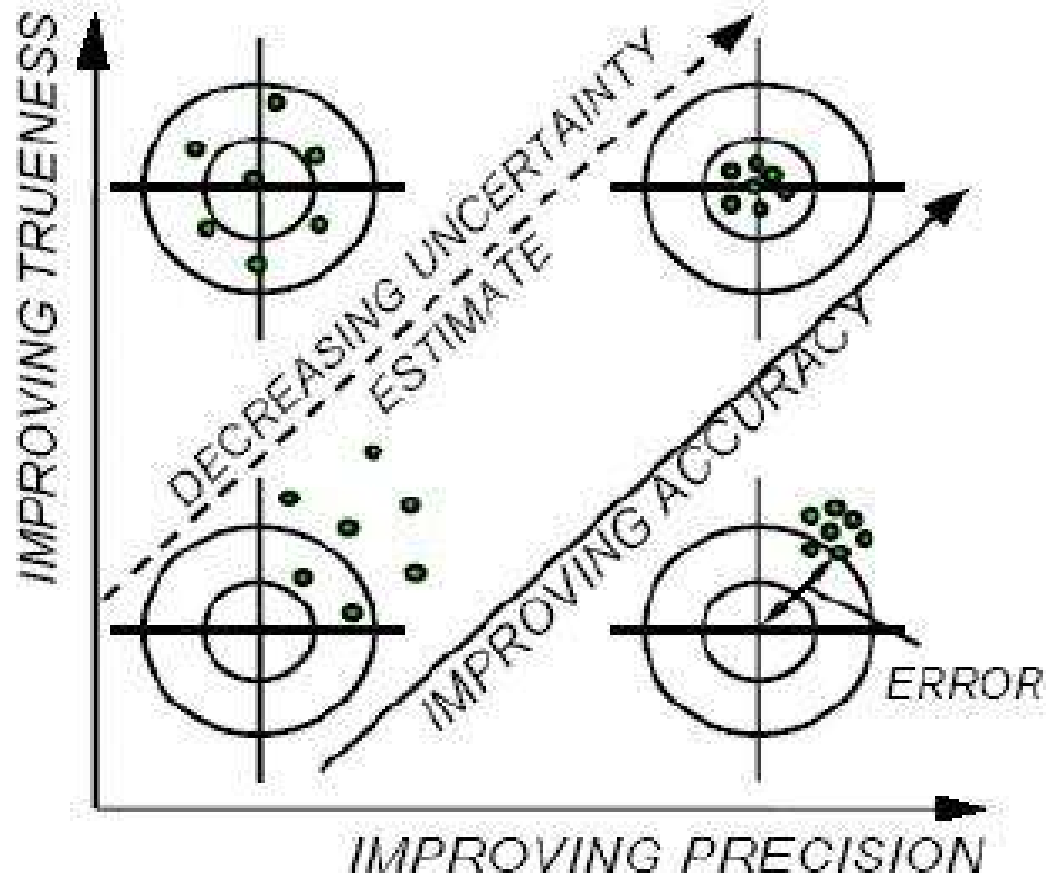
Fonte: Taylor, J. K., "Quality Assurance of Chemical Measurements", Lewis Publishers Inc., 3rd Edition (1988).



# Relação associativa dos conceitos metrológicos Ë Qualidade da Medição

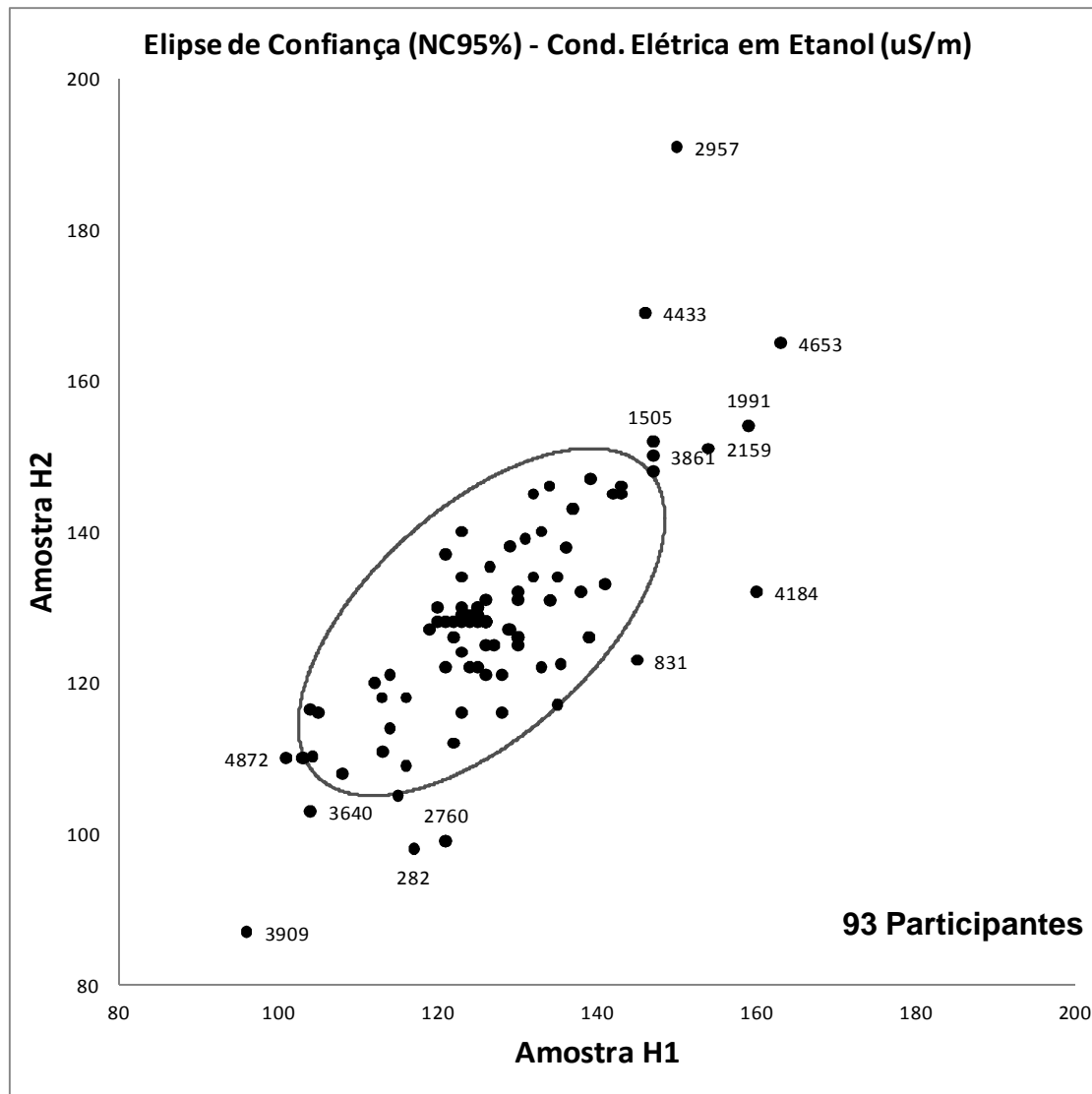


# Melhoria da Qualidade da Medição



Fonte: AOAC INTERNATIONAL Presidential Task Force on Best Practices for Microbiological Methodology – 2006.

## Ex: Ensaio de Proficiência de Ensaios em Etanol Combustível - Maio 2016



Oportunidade para  
conhecer os  
erros sistemáticos  
e/ou aleatórios  
afetando a qualidade  
da medição

Fonte: Relatório do Ensaio de Proficiência de Ensaios em Etanol Combustível 1ª Rodada 2016 – Consul-LAB

# ABNT NBR ISO 4259 : 2008

“ ISO/TC 28 Petroleum products and related products of synthetic or biological origin

“ Concebida especialmente para petróleo e para produtos de petróleo que são geralmente homogêneos

“ Apresenta um método para o cálculo da precisão e sua aplicação às especificações

Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio





## ABNT NBR ISO 4259 : 2008 - Histórico de revisões

---

“ **Publicada em 1979** - Petroleum products - Determination and application of precision data in relation to methods of test

“ **Revisada em 1992 e 2006** . Petroleum products - Determination and application of precision data in relation to methods of test

“ **Publicada em 2008 como ABNT NBR ISO4259** . Produtos de petróleo . Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio

“ **Em revisão em 2016:**

- **ISO/DIS 4259-1:2015** - Petroleum products - Precision of measurement methods and results - Part 1: Determination of precision data in relation to methods of test

- **ISO/DIS 4259-2:2015** . Petroleum products - Precision of measurement methods and results - Part 2: Application of precision data in relation to methods of test

Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio

---



### Etapas do planejamento e execução de um programa interlaboratorial

- “ Preparação de um método de ensaio experimental
- “ Planejamento de um programa piloto com no mínimo dois laboratórios
- “ Planejamento do programa interlaboratorial (gl mínimo 30 para r e R)
- “ Execução do programa interlaboratorial

### Inspeção dos resultados interlaboratoriais quanto à uniformidade e dados aberrantes

- “ Transformação de dados:  $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$
- “ Testes para os dados aberrantes (Cochran para d e Hawkins para D)
- “ Rejeição completa dos dados de uma amostra
- “ Estimativa dos valores rejeitados ou inexistentes
- “ Testes de rejeição para laboratórios discrepantes
- “ Confirmação da transformação escolhida

Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio

---



### **Análise da variância, cálculo e expressão das estimativas de precisão**

- ” Estimativa da média de quadrados
- ” Cálculo das estimativas de precisão (r e R)
- ” Expressão das estimativas de precisão (r e R) de um método de ensaio

### **As estimativas de precisão versus as especificações**

- ” Significados da repetitividade (r) e reprodutibilidade (R)
- ” Determinação dos limites da especificação em relação à precisão
- ” Controle da qualidade versus especificações
- ” Verificando as margens no fornecedor
- ” Verificando as margens no cliente
- ” Procedimentos em caso de disputa

Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio

---



### 5.1.1 Inspeção dos resultados interlaboratoriais

Número de bromo para amostras de baixo ponto de ebulição

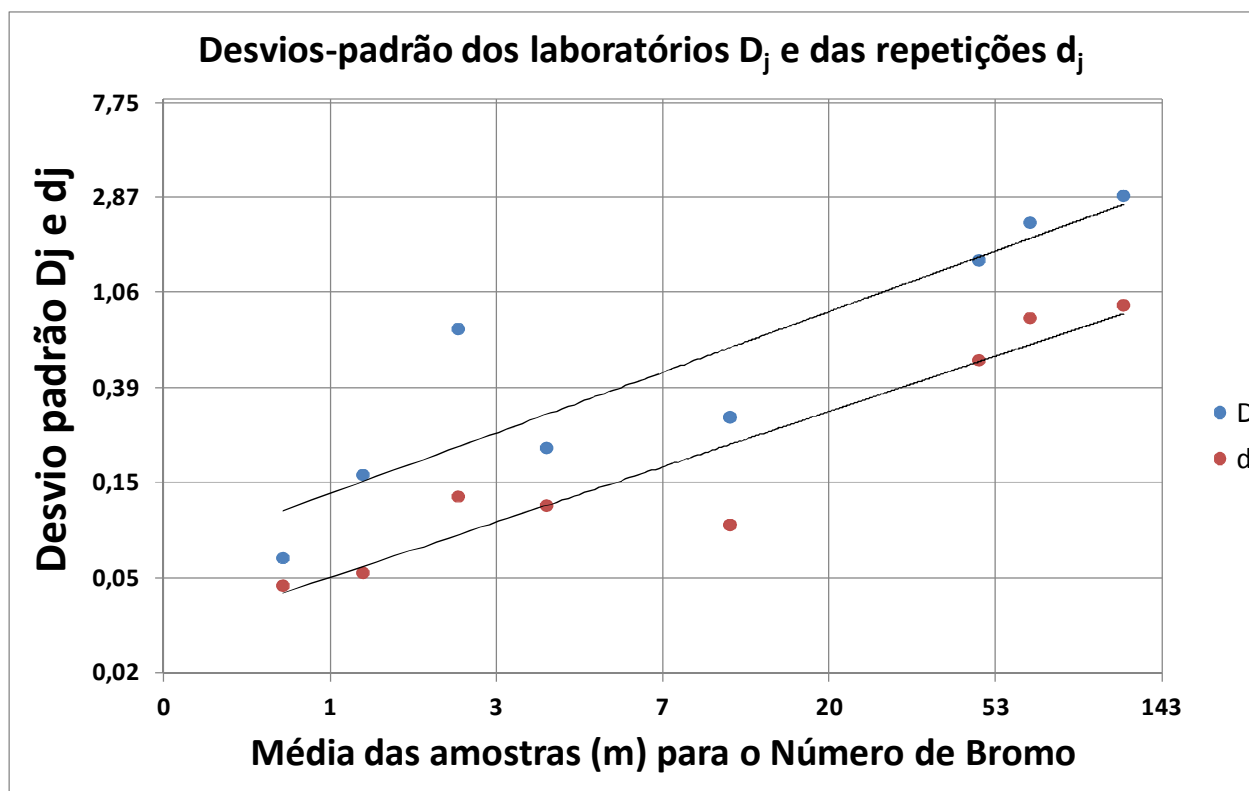
| Laboratorio | Amostra |      |      |     |      |      |       |      |
|-------------|---------|------|------|-----|------|------|-------|------|
|             | 1       | 2    | 3    | 4   | 5    | 6    | 7     | 8    |
| A           | 1,9     | 64,5 | 0,80 | 3,7 | 11,0 | 46,1 | 114,8 | 1,2  |
| A           | 2,1     | 65,5 | 0,78 | 3,8 | 11,1 | 46,5 | 114,2 | 1,2  |
| B           | 1,7     | 65,4 | 0,69 | 3,7 | 11,1 | 50,3 | 114,5 | 1,2  |
| B           | 1,8     | 66,0 | 0,72 | 3,7 | 11,0 | 49,9 | 114,3 | 1,2  |
| C           | 1,8     | 63,5 | 0,76 | 3,5 | 10,4 | 48,5 | 112,4 | 1,3  |
| C           | 1,8     | 63,8 | 0,76 | 3,5 | 10,5 | 48,2 | 112,7 | 1,3  |
| D           | 4,1     | 63,6 | 0,80 | 4,0 | 10,8 | 49,6 | 108,8 | 1,0  |
| D           | 4,0     | 63,9 | 0,80 | 3,9 | 10,8 | 49,9 | 108,2 | 1,1  |
| E           | 2,1     | 63,9 | 0,83 | 3,7 | 10,9 | 47,4 | 115,6 | 1,3  |
| E           | 1,8     | 63,7 | 0,83 | 3,7 | 11,1 | 47,6 | 115,1 | 1,4  |
| F           | 1,8     | 70,7 | 0,72 | 3,4 | 11,5 | 49,1 | 121,0 | 1,4  |
| F           | 1,7     | 69,7 | 0,64 | 3,6 | 11,2 | 47,9 | 117,9 | 1,4  |
| G           | 1,9     | 63,8 | 0,77 | 3,5 | 10,6 | 46,1 | 114,1 | 1,1  |
| G           | 2,2     | 63,6 | 0,59 | 3,5 | 10,6 | 45,5 | 112,8 | 0,93 |
| H           | 2,0     | 66,5 | 0,78 | 3,2 | 10,7 | 49,6 | 114,8 | 1,1  |
| H           | 1,8     | 65,5 | 0,71 | 3,5 | 10,7 | 48,5 | 114,5 | 1,0  |
| J           | 2,1     | 68,2 | 0,81 | 4,0 | 11,1 | 49,1 | 115,7 | 1,4  |
| J           | 2,1     | 65,3 | 0,81 | 3,7 | 11,1 | 47,9 | 113,9 | 1,4  |

Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio



### 5.1.1 Inspeção dos resultados interlaboratoriais

| Amostra | 3      | 8      | 1     | 4     | 5      | 6     | 2     | 7     |
|---------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| m       | 0,756  | 1,22   | 2,15  | 3,64  | 10,9   | 48,2  | 65,4  | 114   |
| D       | 0,0669 | 0,159  | 0,729 | 0,211 | 0,291  | 1,50  | 2,22  | 2,93  |
| d       | 0,0500 | 0,0572 | 0,127 | 0,115 | 0,0943 | 0,527 | 0,818 | 0,935 |



Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio

## 5.1.2 Transformação dos dados

Valores das amostras transformados para  $m^{1/3}$

| Laboratorio | Amostra |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             | 1       | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
| A           | 1,239   | 4,010 | 0,928 | 1,547 | 2,224 | 3,586 | 4,860 | 1,063 |
| A           | 1,281   | 4,031 | 0,921 | 1,560 | 2,231 | 3,596 | 4,852 | 1,063 |
| B           | 1,193   | 4,029 | 0,884 | 1,547 | 2,231 | 3,691 | 4,856 | 1,063 |
| B           | 1,216   | 4,041 | 0,896 | 1,547 | 2,224 | 3,682 | 4,853 | 1,063 |
| C           | 1,216   | 3,990 | 0,913 | 1,518 | 2,183 | 3,647 | 4,826 | 1,091 |
| C           | 1,216   | 3,996 | 0,913 | 1,518 | 2,190 | 3,639 | 4,830 | 1,091 |
| D           | 1,601   | 3,992 | 0,928 | 1,587 | 2,210 | 3,674 | 4,774 | 1,000 |
| D           | 1,587   | 3,998 | 0,928 | 1,574 | 2,210 | 3,682 | 4,765 | 1,032 |
| E           | 1,281   | 3,998 | 0,940 | 1,547 | 2,217 | 3,619 | 4,871 | 1,091 |
| E           | 1,216   | 3,994 | 0,940 | 1,547 | 2,231 | 3,624 | 4,864 | 1,119 |
| F           | 1,216   | 4,135 | 0,896 | 1,504 | 2,257 | 3,662 | 4,946 | 1,119 |
| F           | 1,193   | 4,115 | 0,862 | 1,533 | 2,237 | 3,632 | 4,903 | 1,119 |
| G           | 1,239   | 3,996 | 0,917 | 1,518 | 2,197 | 3,586 | 4,850 | 1,032 |
| G           | 1,301   | 3,992 | 0,839 | 1,518 | 2,197 | 3,570 | 4,832 | 0,976 |
| H           | 1,260   | 4,051 | 0,921 | 1,474 | 2,204 | 3,674 | 4,860 | 1,032 |
| H           | 1,216   | 4,031 | 0,892 | 1,518 | 2,204 | 3,647 | 4,856 | 1,000 |
| J           | 1,281   | 4,086 | 0,932 | 1,587 | 2,231 | 3,662 | 4,873 | 1,119 |
| J           | 1,281   | 4,027 | 0,932 | 1,547 | 2,231 | 3,632 | 4,847 | 1,119 |

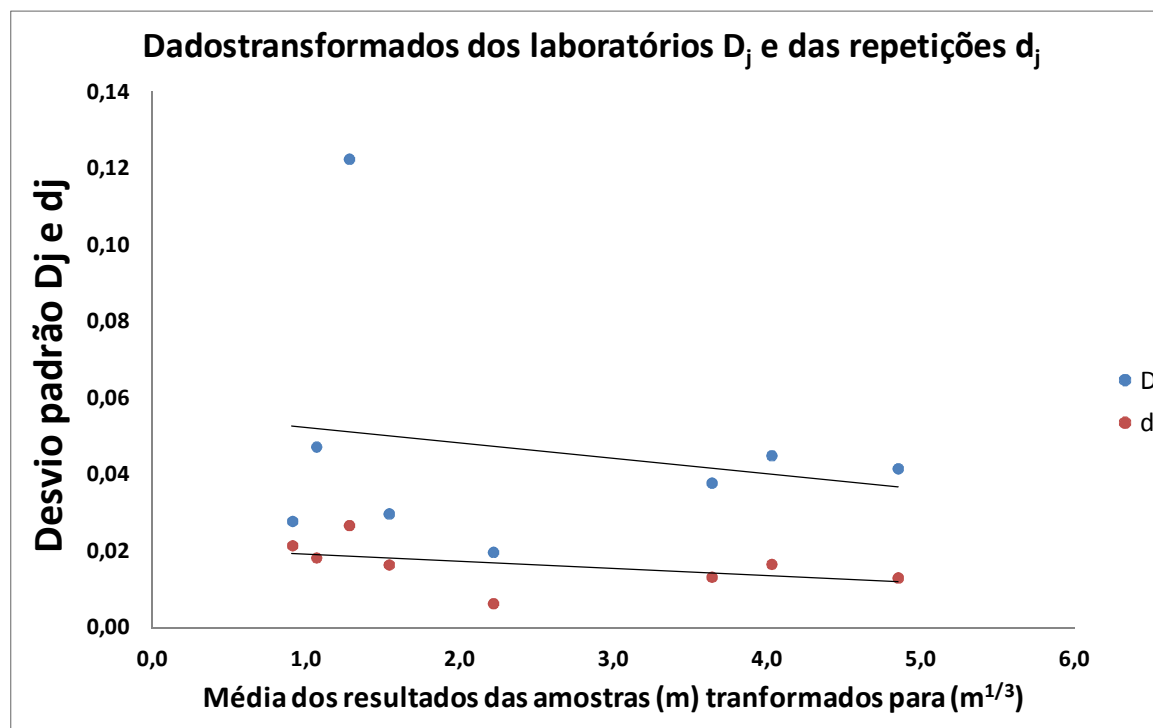
Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio



## 5.1.2 Transformação dos dados

Análise de regressão linear ponderada

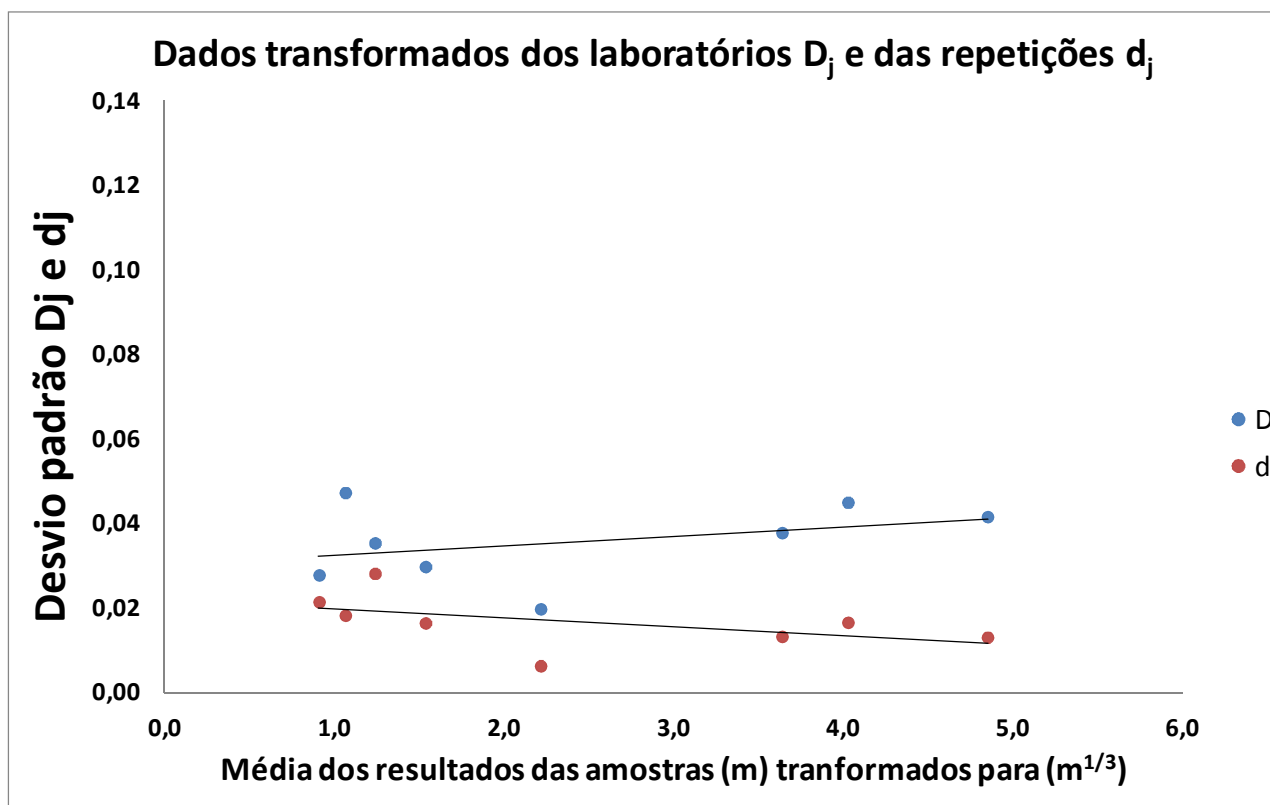
| Variável Ajustada | Coefficiente   | Estimativa (bi) | Erro Padrão (ei) | Razão (ti) |
|-------------------|----------------|-----------------|------------------|------------|
| Intercepto        | b <sub>0</sub> | -2,40597        | -                | -          |
| Ln (m)            | b <sub>1</sub> | 0,63778         | 0,07343          | 8,69       |
| Dummy             | b <sub>2</sub> | 0,25618         | 0,13025          | 1,97       |
| Dummy x Ln (m)    | b <sub>3</sub> | 0,02808         | 0,04721          | 0,59       |



Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio

### 5.1.6 Verificação da estimativa para dados rejeitados e posteriormente estimados

| Amostra | 3      | 8      | 1      | 4      | 5      | 6      | 2      | 7      |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| m       | 0,910  | 1,066  | 1,239  | 1,538  | 2,217  | 3,639  | 4,028  | 4,851  |
| D       | 0,0278 | 0,0473 | 0,0334 | 0,0297 | 0,0197 | 0,0378 | 0,0450 | 0,0416 |
| d       | 0,0214 | 0,0182 | 0,0265 | 0,0164 | 0,0063 | 0,0132 | 0,0166 | 0,0130 |



Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio



### 5.1.7.2.2.1 Repetitividade

Repetitividade de  $y = 0,0495$

Repetitividade de  $x = 3 x^{2/3} = 0,148 x^{2/3}$

| Amostra | 3     | 8     | 1     | 4     | 5     | 6     | 2     | 7     |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x       | 0,756 | 1,22  | 2,15  | 3,64  | 10,9  | 48,2  | 65,4  | 114   |
| r       | 0,123 | 0,169 | 0,247 | 0,351 | 0,729 | 1,964 | 2,407 | 3,490 |

### 5.1.7.2.2.2 Reprodutibilidade

Reprodutibilidade de  $y = 0,1034$

Reprodutibilidade de  $x = 3 x^{2/3} = 0,310 x^{2/3}$

| Amostra | 3     | 8     | 1     | 4     | 5     | 6     | 2     | 7     |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x       | 0,756 | 1,22  | 2,15  | 3,64  | 10,9  | 48,2  | 65,4  | 114   |
| R       | 0,257 | 0,353 | 0,516 | 0,734 | 1,523 | 4,103 | 5,028 | 7,291 |
| RSDR(%) | 12,3% | 10,5% | 8,7%  | 7,3%  | 5,0%  | 3,1%  | 2,8%  | 2,3%  |

Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio



## Comparação Interlaboratorial realizada entre Out/15 e Fev/16

ABNT/ONS-34 - 1º Projeto de Revisão **ABNT NBR 11331** . Mar 2013 - Etanol Combustível . Determinação da Concentração de Ferro, Cobre e Sódio . Método da espectrometria de absorção atômica.

6 Laboratórios x 7 Amostras

ABNT/ONS-34 - 1º Projeto de Revisão **ABNT NBR 10442** . Mar 2013 - Etanol Combustível . Determinação da Concentração de Sódio . Método da fotometria de chama.

6 Laboratórios x 7 Amostras

|                           | Ferro AA               | Cobre AA | Sódio AA               | Sódio FTM               |
|---------------------------|------------------------|----------|------------------------|-------------------------|
| Repetitividade (mg/kg)    | 0,087 x <sup>2/3</sup> | 0,0624   | 0,102 x <sup>2/3</sup> | 0,0496 x <sup>2/3</sup> |
| Reprodutibilidade (mg/kg) | 1,221 x <sup>2/3</sup> | 0,162    | 0,419 x <sup>2/3</sup> | 0,815 x <sup>2/3</sup>  |

Fonte: ABNT NBR ISO4259:2008 – Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão aos métodos de ensaio





**1º Workshop da RBIOCOMB** 

**11 a 13 de julho de 2016**  
**Oceania Park Hotel, Praia dos Ingleses**  
**Florianópolis, SC**

**Obrigado pela atenção!!!**

**José Godoy**

**Consul-LAB**

[godoy@consul-labconsultoria.com.br](mailto:godoy@consul-labconsultoria.com.br)



MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,  
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

