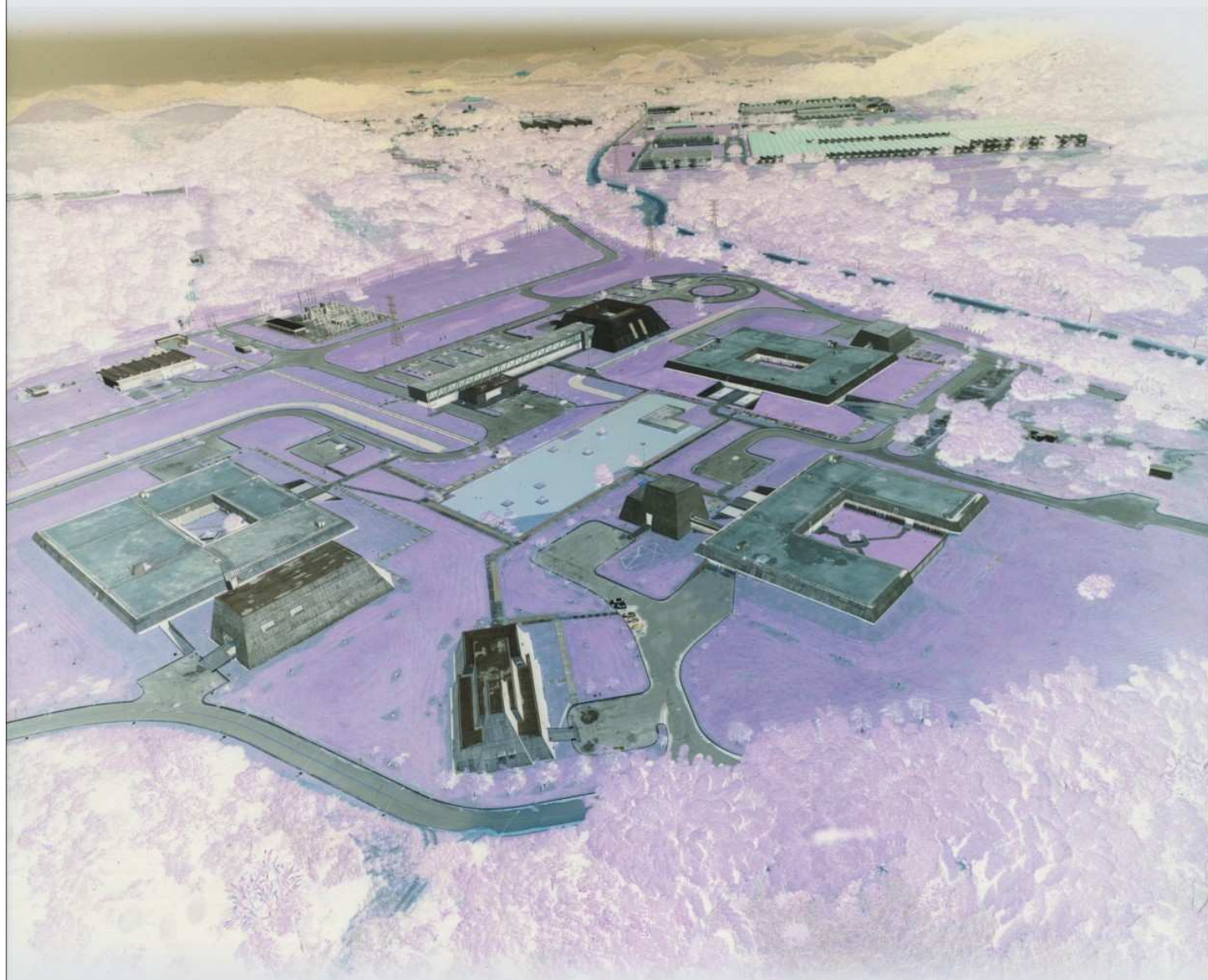


Relatório Final da Comparação Interlaboratorial de Biodiesel



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

**COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL DE BIODIESEL
OBTENÇÃO DOS DADOS DE PRECISÃO DA NORMA ABNT NBR 15343 -
BIODIESEL DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METANOL E/OU ETANOL
POR CROMATOGRAFIA GASOSA**

RELATÓRIO FINAL – Nº 009/11

ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO



Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas – CPT/SBQ/ANP
Coordenação de Combustíveis II / Coordenação de Análises Especiais
SGAN 603 módulo H – Asa Norte – Brasília – DF – 70830-902
Telefone: +55 61 3426-5189 – E-mail: interbio@anp.gov.br



Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial – Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias – RJ – 25250-020
Telefone: +55 21 2679-9745 – E-mail: pep-dimci@inmetro.gov.br

COORDENAÇÃO DA COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL

Cristiane Brito Costa (ANP/CPT/CC2)
Damares da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÊ TÉCNICO

Eliane Cristina Pires do Rego (Inmetro/Dquim/Labor)
Fábio da Silva Vinhado (ANP/CPT/CAE)
Janaína Marques Rodrigues (Inmetro/Dquim/Labor)
Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)
Lenise de Vasconcellos Fonseca Gonçalves (Inmetro/Dquim/Labor)
Luiz Filipe Paiva Brandão (ANP/CPT/CAE)
Luiz Nogueira (ANP/CPT/CAE)
Mary Ane Gonçalves (Inmetro/Dquim/Label)
Waldemar Pacheco de Oliveira Filho (ANP/CPT/CC2)
Werickson Fortunato Rocha (Inmetro/Dimci/Dquim)

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. Introdução..... | 2 |
| 2. Preparação do Item de Ensaio..... | 2 |
| 3. Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio | 2 |
| 3.1. Homogeneidade | 2 |
| 3.2. Incerteza da Homogeneidade..... | 3 |
| 3.3. Estabilidade..... | 5 |
| 3.3.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração | 5 |
| 3.3.2. Estimativa da Incerteza da Estabilidade de Curta Duração | 5 |
| 3.3.3. Estudo de Estabilidade de Longa Duração | 6 |
| 3.3.4. Estimativa da Incerteza da Estabilidade de Longa Duração | 7 |
| 4. Procedimentos | 8 |
| 5. Análise Estatística..... | 8 |
| 5.1. Teste de Grubbs..... | 8 |
| 5.1.1. Verificação da existência de um valor disperso | 8 |
| 5.1.2. Verificação da existência de dois valores dispersos | 9 |
| 5.2. Repetitividade e Reprodutibilidade | 10 |
| 5.2.1. Desvio padrão da Repetitividade e da Reprodutibilidade..... | 10 |
| 5.2.2. Limite de Repetitividade e Reprodutibilidade | 11 |
| 6. Resultados e Discussão..... | 12 |
| 6.1. Resultados do Teste para Avaliação de Valores Dispersos (Grubbs) | 12 |
| 6.2. Resultados das Medições dos Laboratórios, Repetitividade e Reprodutibilidade | 12 |
| 7. Conclusão..... | 15 |
| 8. Laboratórios Participantes | 18 |
| 9. Referências Bibliográficas..... | 19 |

1. Introdução

Uma comparação interlaboratorial (CI) compreende a organização, o desempenho e a avaliação de ensaios nos mesmos itens ou em itens de ensaio similares, por dois ou mais laboratórios, de acordo com condições predeterminadas. Uma CI consiste em uma ferramenta utilizada para vários propósitos, e no caso específico desta comparação, o objetivo principal consiste em estabelecer parâmetros de precisão (repetitividade e reprodutibilidade) para o método descrito na norma ABNT NBR 15343: *Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa* [1].

2. Preparação do Item de Ensaio

As amostras de biodiesel foram preparadas e envasadas pelo CPT/ANP. O biodiesel foi previamente analisado, já continha metanol, mas adicionou-se metanol e etanol de modo a obter concentração próxima a 0,20% m/m para ambos.

Todo o volume de biodiesel foi completamente homogeneizado e separado em frascos de vidro de 20 mL de headspace lacráveis, num total de 100 frascos. Os frascos receberam um código conforme a ordem de preparo, sendo "001" para o primeiro frasco e "100" para o último frasco. Os frascos foram protegidos da luz e armazenados à temperatura de aproximadamente 4 °C.

3. Homogeneidade e Estabilidade do Item de Ensaio

Para os estudos de homogeneidade e estabilidade dos itens de comparação, todas as medições de metanol e etanol em biodiesel foram realizadas pelo CPT/ANP, de acordo com o procedimento descrito na Norma ABNT NBR 15343 [1]. Os estudos de homogeneidade e estabilidade de curta e de longa duração foram realizados conforme os requisitos do guia ISO *Guide* 35 [2].

Para os dados dos estudos de homogeneidade e estabilidade foi aplicado o teste de Grubbs, cuja metodologia está detalhada no item 5.1. Os valores considerados dispersos ou questionáveis foram excluídos do tratamento estatístico (Análise de Variância - ANOVA - e Regressão Linear) e dos cálculos de estimativas de incertezas.

3.1. Homogeneidade

O estudo da homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a realização de uma comparação interlaboratorial. O estudo de homogeneidade do lote preparado foi realizado pelo CPT/ANP, antes do início da comparação interlaboratorial (13 a 15 de outubro de 2010). Foram selecionados aleatoriamente 10 frascos de biodiesel que foram analisados em duplicata pela norma ABNT 15343, totalizando 20 medições. As mesmas foram realizadas em condições de repetitividade. Os testes estatísticos foram realizados pelo Inmetro de acordo com o *ISO Guide* 35 [2] que recomenda a utilização da análise da variância (ANOVA) com fator único, para estimar a

homogeneidade de uma amostragem. Neste relatório são apresentados, apenas, os resultados da ANOVA e dos cálculos de estimativa de incerteza de medição da homogeneidade de metanol e etanol em biodiesel.

A Tabela 1 apresenta os resultados da ANOVA nas medições de metanol em biodiesel. Os dados da média quadrática e do número de replicatas foram utilizados para calcular a incerteza da homogeneidade da amostra.

Tabela 1. Resultados de ANOVA do estudo de homogeneidade de metanol em biodiesel

| Fonte da variação | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | F _{calculado} | Valor de p | F _{tabelado} |
|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|------------------------|------------|-----------------------|
| Entre grupos | 0,00068 | 9 | $7,56 \times 10^{-5}$ | 1,07936 | 0,44982 | 3,02038 |
| Dentro dos grupos | 0,00070 | 10 | 0,00007 | | | |
| Total | 0,00138 | 19 | | | | |

A Tabela 2 apresenta os resultados da ANOVA nas medições de etanol em biodiesel. Os dados da média quadrática e do número de replicatas foram utilizados para calcular a incerteza da homogeneidade da amostra.

Tabela 2. Resultados de ANOVA do estudo de homogeneidade de etanol em biodiesel

| Fonte da variação | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | F _{calculado} | Valor de p | F _{tabelado} |
|-------------------|-----------------|--------------------|----------------------|------------------------|------------|-----------------------|
| Entre grupos | 0,00018 | 9 | 0,00002 | 0,33333 | 0,94334 | 3,02038 |
| Dentro dos grupos | 0,00060 | 10 | $6,0 \times 10^{-5}$ | | | |
| Total | 0,00078 | 19 | | | | |

Nas tabelas 1 e 2, os valores de F_{calculado} são menores que os valores de F_{tabelado}, indicando a homogeneidade das amostras para ambos os parâmetros.

3.2. Incerteza da Homogeneidade

Para o cálculo da contribuição da incerteza correspondente a heterogeneidade da amostra (incerteza da homogeneidade) inicialmente calculou-se o desvio padrão entre as unidades (s_{entre}), através da Equação 1, e a influência da repetitividade do método no desvio padrão entre as unidades, representado por u_{bb} na Equação 2. A incerteza da homogeneidade (u_{homog}) foi correspondente ao maior valor entre s_{entre} e u_{bb} .

Cada frasco corresponde a uma unidade.

$$s_{entre} = \sqrt{\frac{MQ_{entre} - MQ_{dentro}}{n}} \quad (1)$$

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{gl_{dentro}}} \quad (2)$$

Onde:

MQ_{entre} = média quadrática entre os frascos;

MQ_{dentro} = média quadrática dentro dos frascos;

n = número de replicatas em cada frasco;

gl_{dentro} = graus de liberdade dentro dos frascos.

Os valores de MQ_{entre} , MQ_{dentro} e gl_{dentro} foram fornecidos pelo teste de análise de variância ANOVA (Tabelas 1 e 2).

A contribuição percentual ($\%_{homog}$) da incerteza da homogeneidade também foi calculada, conforme a Equação 3.

$$\%_{homog} = \left(\frac{u_{homog}}{\text{Média Geral}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Onde:

u_{homog} = incerteza da homogeneidade;

$\%_{homog}$ = contribuição percentual da incerteza da homogeneidade.

Os dados dos estudos de homogeneidade do biodiesel como valor médio de metanol e etanol, incerteza da homogeneidade (u_{homog}) e sua contribuição relativa com relação ao valor médio ($\%_{homog}$), foram calculados a partir dos dados das Tabelas 1 e 2 e das equações 1 a 3, e são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da homogeneidade de metanol e etanol em biodiesel e suas estimativas de incerteza.

| Parâmetro no biodiesel | Valor médio do parâmetro (n = 20 medições) | Incerteza da homogeneidade - u_{homog} | Contribuição relativa da homogeneidade - $\%_{homog}$ |
|------------------------|--|--|---|
| Metanol | 0,169 % m/m | 0,00396 % m/m | 2,34 % |
| Etanol | 0,161 % m/m | 0,00366 % m/m | 2,28 % |

Conforme descrito na Tabela 3, as amostras de biodiesel utilizados nesta CI possuem um grau de heterogeneidade de 2,34 % e 2,28 % para o metanol e etanol, respectivamente. Estes percentuais são aceitáveis, confirmando a homogeneidade do lote para ambos os parâmetros.

3.3. Estabilidade

A estabilidade é definida no ISO Guia 30 [3] como a capacidade do Material de Referência (MR) em manter o valor de uma determinada propriedade dentro de limites especificados por um período de tempo preestabelecido, quando estocado nas condições especificadas com o objetivo de identificar se há uma repetitividade em medições da amostra ao longo do tempo. A avaliação estatística dos resultados é realizada por meio de regressão linear. Quando o valor de p for maior que 0,05 a amostra é considerada estável com um nível de confiança equivalente a 95%. Este relatório apresenta os resultados dos testes de regressão linear e os cálculos de estimativa de incerteza do estudo de estabilidade de curta e longa duração para o lote de biodiesel estudado (parâmetros: metanol e etanol). O Inmetro foi o responsável pela realização destes cálculos.

3.3.1. Estudo de Estabilidade de Curta Duração

O CTP/ANP realizou o estudo de estabilidade de curta duração antes do início da comparação interlaboratorial. Esse estudo foi necessário para garantir a integridade das amostras nas condições de transporte (envio dos itens aos participantes). Para isso, selecionou-se aleatoriamente 10 frascos de biodiesel do lote preparado para o estudo colaborativo.

Estes frascos foram retirados da geladeira (4°C) e mantidos a temperatura ambiente a partir do 1º dia de estudo. A cada dia, 2 frascos eram analisados completamente pela norma ABNT 15343, sendo 2 alíquotas por cada frasco, totalizando 4 análises por dia. O estudo foi conduzido durante 6 dias, totalizando 20 análises.

3.3.2. Estimativa da Incerteza da Estabilidade de Curta Duração

Com os dados de regressão linear apresentados nas Tabelas 4 e 5, calculou-se a incerteza referente à estabilidade de curta duração ($u_{\text{est Curta}}$) para o metanol e o etanol. A incerteza de cada parâmetro é calculada através da Equação 4, multiplicando-se o erro padrão pelo tempo de estudo do material. Os resultados da u_{estCurta} são apresentados na Tabela 6. A contribuição relativa da incerteza de estabilidade de curta duração com relação ao valor médio também foi calculada conforme a Equação 3, substituindo-se $\%_{\text{homog}}$ e u_{homog} por $\%_{\text{estCurta}}$ e u_{estCurta} , respectivamente.

$$u_{\text{est curta}} = s(b_1) \cdot t \quad (4)$$

Onde:

$s(b_1)$ = erro padrão do tempo;

t = tempo de estudo (dias).

Tabela 4. Regressão linear para a verificação da estabilidade de curta duração do metanol em biodiesel a temperatura ambiente.

| | Coefficiente | Erro padrão | t_{calculado} | Valor de p |
|---------------------|---------------------|--------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Interseção | 0,172798507 | 0,004596657 | 37,59221455 | 2,75175 x 10 ⁻¹⁰ |
| Variável X 1 | -0,000820896 | 0,001265188 | -0,64883277 | 0,534624638 |

Tabela 5. Regressão linear para a verificação da estabilidade de curta duração do etanol em biodiesel a temperatura ambiente

| | Coefficiente | Erro padrão | t_{calculado} | Valor de p |
|---------------------|---------------------|--------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Interseção | 0,163768657 | 0,004765056 | 34,36867053 | 5,61516 x 10 ⁻¹⁰ |
| Variável X 1 | -0,000988806 | 0,001311539 | -0,753928206 | 0,472496963 |

O valor de *p* da “Variável X 1” superior a 0,05 indica que a inclinação da regressão linear não é significativa e, portanto, confirma a estabilidade do metanol e etanol no lote de biodiesel à temperatura ambiente durante o tempo de estudo. Assim, as amostras foram transportadas aos laboratórios participantes à temperatura ambiente pelo período máximo de 6 dias.

Tabela 6: Resultados da estimativa de incerteza da estabilidade de curta duração do metanol e etanol em biodiesel a temperatura ambiente

| Parâmetro | Valor médio (% m/m) | Incerteza da estabilidade u_{estcurta} | Contribuição relativa da estabilidade %_{est curta} |
|------------------|----------------------------|---|--|
| Metanol | 0,1705 | 0,0076 | 4,5% |
| Etanol | 0,1610 | 0,0079 | 4,9% |

Além disso, analisando-se a Tabela 6, pode ser verificado que a contribuição relativa da incerteza da estabilidade de curta duração com relação ao valor médio foi aceitável, menor que 5% para ambos os parâmetros. Portanto, o biodiesel utilizado nessa CI foi considerado estável, para os parâmetros metanol e etanol, nas condições de transporte.

3.3.3. Estudo de Estabilidade de Longa Duração

O CTP/ANP realizou o estudo de estabilidade de longa duração durante a realização das medições pelos laboratórios participantes da comparação interlaboratorial. Esse estudo foi necessário para garantir a estabilidade das amostras nas condições de armazenamento e durante a realização do estudo colaborativo. Para isso, selecionou-se aleatoriamente 6 frascos de biodiesel do lote preparado para o estudo colaborativo. Estes frascos foram mantidos na geladeira a 4°C até o momento de serem analisados. Estes frascos foram analisados durante o período em que os laboratórios participantes da comparação interlaboratorial realizaram suas medições. A

cada semana, 2 frascos foram analisados completamente pela norma ABNT 15343, sendo 2 alíquotas por cada frasco, totalizando 4 análises por dia. O estudo foi conduzido durante as 3 semanas previstas no cronograma (de 25/10 a 12/11), em 3 dias diferentes, totalizando 12 análises.

3.3.4. Estimativa da Incerteza da Estabilidade de Longa Duração

Com os dados de regressão linear apresentados nas Tabelas 7 e 8, calculou-se a incerteza referente à estabilidade de longa duração ($u_{\text{est Longa}}$) para o metanol e o etanol. A incerteza de cada parâmetro é calculada através da Equação 5, multiplicando-se o erro padrão pelo tempo de estudo do material. Os resultados da $u_{\text{est Longa}}$ são apresentados na Tabela 9. A contribuição relativa da incerteza de estabilidade de longa duração com relação ao valor médio também foi calculada conforme a Equação 3, substituindo-se $\%_{\text{homog}}$ e u_{homog} por $\%_{\text{est Longa}}$ e $u_{\text{est Longa}}$, respectivamente.

$$u_{\text{est longa}} = s_{(b_1)} \cdot t \quad (5)$$

Onde:

$s_{(b_1)}$ = erro padrão do tempo;

t = tempo de estudo (dias).

Tabela 7. Regressão linear para a verificação da estabilidade de longa duração do metanol em biodiesel a 4°C

| | Coeficiente | Erro padrão | $t_{\text{calculado}}$ | Valor de p |
|---------------------|-------------|-------------|------------------------|--------------------------|
| Interseção | 0,167996689 | 0,002232223 | 75,25981001 | $1,86805 \times 10^{-7}$ |
| Variável X 1 | 0,001456954 | 0,000232305 | 6,271730477 | 0,003298827 |

Tabela 8. Regressão linear para a verificação da estabilidade de longa duração do etanol em biodiesel a 4°C

| | Coeficiente | Erro padrão | $t_{\text{calculado}}$ | Valor de p |
|---------------------|-------------|-------------|------------------------|--------------------------|
| Interseção | 0,160910596 | 0,001515534 | 106,1742026 | $4,71866 \times 10^{-8}$ |
| Variável X 1 | 0,001837748 | 0,00015772 | 11,65197816 | 0,000310115 |

O valor de p da “Variável X 1” inferior a 0,05 indica que a inclinação da regressão linear é significativa (Tabelas 7 e 8), sugerindo a falta de estabilidade do metanol e do etanol no lote de biodiesel a 4°C durante o tempo do estudo colaborativo (3 semanas).

Tabela 9: Resultados da estimativa de incerteza da estabilidade de longa duração do metanol e etanol em biodiesel a 4°C

| Parâmetro | Valor médio (%/m/m) | Incerteza da estabilidade $u_{est\ longa}$ | Contribuição relativa da estabilidade $\%_{est\ longa}$ |
|-----------|---------------------|--|---|
| Metanol | 0,1792 | 0,0033 | 1,82 |
| Etanol | 0,1750 | 0,0022 | 1,26 |

4. Procedimentos

Para a determinação do metanol e etanol em biodiesel, os participantes desta CI utilizaram a metodologia descrita na Norma ABNT NBR 15343: Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa [1].

Cada laboratório participante realizou as medições de metanol e etanol nas amostras de biodiesel da comparação. Com o objetivo de se avaliar a reprodutibilidade das medições, cada parâmetro foi determinado em três dias distintos e consecutivos, sendo que, em cada dia, foram analisados 2 itens de ensaio em triplicata, totalizando 18 medições por laboratório (Tabela 10).

Tabela 10. Análises realizadas em cada parâmetro

| Dia | Amostras | Número de medições em cada amostra |
|-----|------------------------------|------------------------------------|
| 1 | Duas (identificadas "1ºdia") | 3 (triplicatas) |
| 2 | Duas (identificadas "2ºdia") | 3 (triplicatas) |
| 3 | Duas (identificadas "3ºdia") | 3 (triplicatas) |

5. Análise Estatística

5.1. Teste de Grubbs

5.1.1. Verificação da existência de um valor disperso

Para verificar a existência de valores dispersos ou *outliers* num conjunto de resultados utilizando o teste de Grubbs segundo a ISO 5725(E) [4], os resultados são ordenados em ordem crescente (x_1, x_2, \dots, x_p). São calculados os valores G_1 e G_p da estatística de Grubbs usando-se as equações 6 e 7.

$$G_1 = \frac{(\bar{x} - x_1)}{s} \quad (6)$$

$$G_p = \frac{(x_p - \bar{x})}{s} \quad (7)$$

Onde:

s = desvio padrão;

\bar{x} = média;

x_1 = menor valor;

x_p = maior valor.

Os valores extremos testados (x_1 ou x_p) são classificados como valor aceito, questionável ou disperso, comparando-se o resultado da variável do teste (G_1 ou G_p) com os valores críticos G_{tab} do teste de Grubbs para riscos de rejeição iguais a 1% e 5%, ou seja, intervalos de confiança iguais a 99% e 95%, respectivamente. A interpretação do Teste de Grubbs é apresentada a seguir:

- a) Se o valor G for menor ou igual ao valor do G_{tab} (5%), o valor extremo testado é considerado aceito;
- b) Se o valor G for maior que o valor de G_{tab} (5%) e menor ou igual ao valor de G_{tab} (1%), o valor extremo testado é considerado questionável;
- c) Se o valor G for maior que o valor de G_{tab} (1%), o valor extremo testado é considerado disperso.

Se o grupo de dados não apresentar nenhum valor disperso aplicando-se o teste descrito, deve-se aplicar o teste para verificação da existência de dois valores dispersos.

5.1.2. Verificação da existência de dois valores dispersos

Seguindo-se o mesmo critério para a existência de um valor disperso, os resultados são ordenados em ordem crescente (x_1, x_2, \dots, x_p). São calculados os valores da estatística de Grubbs usando-se as equações abaixo. Para a verificação dos dois maiores valores, é utilizada a Equação 8, com auxílio das Equações 9 e 10. E para verificação dos dois menores valores, é utilizada a Equação 11, com o auxílio das Equações 9 e 12.

$$G = \frac{s_{p-1,p}^2}{s_0^2} \quad (8)$$

Onde:

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2 \quad (9)$$

Onde:

s_0^2 = soma quadrática de todos os valores

$$S_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2 \quad \text{e} \quad \bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_i \quad (10)$$

Onde:

$S_{p-1,p}^2$ = soma quadrática de todos os valores, exceto os dois maiores.

$$G = \frac{s_{1,2}^2}{s_0^2} \quad (11)$$

Onde:

$$S_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2 \quad \text{e} \quad \bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_i \quad (12)$$

$S_{p-1,p}^2$ = soma quadrática de todos os valores, exceto os dois menores.

Os dois maiores valores (x_p e x_{p-1}) e os dois menores valores (x_1 e x_2) testados, são classificados como valores aceitos ou dispersos, comparando-se o resultado da variável do teste (G) com os valores críticos G_{tab} do teste de Grubbs. A interpretação do Teste de Grubbs é apresentada a seguir:

- Se o valor G for maior ou igual ao valor do G_{tab} (5%), os valores extremos testados são considerados aceitos;
- Se o valor G for menor que o valor de G_{tab} (5%) e maior ou igual ao valor de G_{tab} (1%), os valores extremos testados são considerados questionáveis;
- Se o valor G for menor que o valor de G_{tab} (1%), os valores extremos testados são considerados dispersos.

5.2. Repetitividade e Reprodutibilidade

5.2.1. Desvio padrão da Repetitividade e da Reprodutibilidade

Os desvios padrão referentes à repetitividade (s_r) e reprodutibilidade (s_R) [4] das medições dos laboratórios foram calculadas segundo as Equações 13 e 14, com o auxílio das Equações de 15 a 17.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad (13)$$

$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2 \quad (14)$$

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{n} \quad (15)$$

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p n_i \cdot (y_i - \bar{y})^2 \quad (16)$$

$$n = \frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (17)$$

Onde:

n_i = número de repetições de cada laboratório;

p = número total de laboratórios;

\bar{y} = média total;

y_i = média de cada laboratório;

s_i = desvio padrão de cada laboratório;

s_r = desvio padrão referente à repetitividade;

s_L = desvio padrão entre laboratórios;

s_R = desvio padrão referente à reprodutibilidade.

5.2.2. Limite de Repetitividade e Reprodutibilidade

O limite de repetitividade (r) é definido como a diferença entre dois resultados de ensaios sucessivos, obtidos pelo mesmo operador, com o mesmo equipamento, sob condições constantes de operação e em amostras de material idêntico, com a execução correta do método. O limite de reprodutibilidade do método (R) é definido como a diferença entre dois resultados de ensaios, individuais e independentes, obtidos por operadores diferentes, trabalhando em laboratórios distintos e em amostras de material idêntico, com a execução correta do método. Nessa CI, os limites de reprodutibilidade e repetitividade da determinação de metanol e etanol em biodiesel foram calculados segundo a Norma ASTM E691 [5], utilizando-se as Equações 18 e 19:

$$R = 2,8 \cdot S_R \quad (18)$$

$$r = 2,8 \cdot S_r \quad (19)$$

6. Resultados e Discussão

6.1. Resultados do Teste para Avaliação de Valores Dispersos (Grubbs)

Para cada parâmetro avaliado (metanol e etanol), os valores extremos de todos os resultados de cada laboratório ($p = 18$) foram testados para verificar a existência de valores dispersos pelo Teste de Grubbs. A estatística de Grubbs também foi aplicada entre as médias dos resultados dos laboratórios ($p = 8$ para metanol e $p = 6$ para etanol) para verificar a hipótese de algum valor disperso entre os laboratórios. Não foram encontrados valores dispersos.

6.2 Resultados das Medições dos Laboratórios, Repetitividade e Reprodutibilidade

Os resultados de média e desvio padrão relativo (DPR) das medições de metanol e etanol em biodiesel estão reportados na Tabela 10. Os valores de desvios padrão de repetitividade e reprodutibilidade, e os limites de repetitividade e reprodutibilidade estão detalhados na Tabela 11.

Tabela 10. Resultados médios e desvio padrão relativo (DPR) dos laboratórios nas determinações de metanol e etanol em biodiesel

| Laboratório | METANOL | | ETANOL | |
|--------------|--------------|---------|--------------|---------|
| | Média (%m/m) | DPR (%) | Média (%m/m) | DPR (%) |
| BD/04 | 0,19 | 3,67% | 0,18 | 3,34% |
| BD/16 | 0,14 | 10,80% | *** | *** |
| BD/20 | 0,11 | 23,83% | *** | *** |
| BD/27 | 0,14 | 6,05% | 0,15 | 3,61% |
| BD/42 | 0,19 | 14,44% | 0,17 | 14,35% |
| BD/75 | 0,18 | 2,73% | 0,16 | 2,97% |
| BD/82 | 0,17 | 2,55% | 0,22 | 2,66% |
| BD/95 | 0,18 | 2,41% | 0,17 | 3,02% |
| Geral | 0,16 | 8,31% | 0,18 | 4,99% |

Tabela 11. Resultados de desvio padrão e limites de repetitividade e reprodutibilidade das determinações de metanol e etanol em biodiesel

| Parâmetro | Desvio padrão de repetitividade (s_r) | | Limite de repetitividade (r) | Desvio padrão de reprodutibilidade (s_R) | | Limite de reprodutibilidade (R) |
|----------------|---|---------|----------------------------------|--|---------|-------------------------------------|
| | % m/m | DPR (%) | | % m/m | DPR (%) | |
| Metanol | 0,02 | 9,47% | 0,04 | 0,03 | 19,55% | 0,09 |
| Etanol | 0,01 | 6,36% | 0,03 | 0,03 | 15,07% | 0,07 |

Na Tabela 11 pode ser verificado que para o metanol o desvio padrão de repetitividade foi de 9,47% e o limite de repetitividade, que consiste no produto $2,8 \times s_r$ (Equação 19), foi igual a 0,04

%m/m. Já o desvio padrão de reprodutibilidade foi de 19,55% e o limite de reprodutibilidade, que consiste no produto $2,8 \times s_R$ (Equação 18), foi igual a 0,09 %m/m.

Na mesma Tabela 11 pode ser verificado que para o etanol o desvio padrão de repetitividade foi de 6,36% e o limite de repetitividade, que consiste no produto $2,8 \times s_r$ (Equação 19), foi igual a 0,03 %m/m. Já o desvio padrão de reprodutibilidade foi de 15,07% e o limite de reprodutibilidade, que consiste no produto $2,8 \times s_R$ (Equação 20), foi igual a 0,07 %m/m.

NOTA: Os valores de repetitividade e reprodutibilidade para o metanol e etanol em biodiesel (Tabela 11) estão bem maiores que os dados de precisão descritos na norma europeia EN 14110 [6]. Não recomendamos a inclusão dos dados de precisão obtidos nesta CI na norma ABNT NBR 15343: *Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa*. Os motivos para inviabilizar os resultados desta CI estão detalhadamente descritos no item 7 (Conclusão).

Os resultados dos laboratórios, bem como o desvio padrão das suas medições estão reportados na forma de gráficos nas Figuras 1 e 2. Além disso, os desvios padrão absolutos de repetitividade e reprodutibilidade foram utilizados como critérios de avaliação dos resultados. Para a interpretação dos gráficos, devem-se considerar as seguintes definições:

- A linha preta representa a média total de todos os laboratórios (\bar{y})
- O intervalo entre $\bar{y} \pm s_r$, ou seja, o desvio da repetitividade é definido entre as linhas azuis.
- O intervalo entre $\bar{y} \pm s_R$, ou seja, o desvio da reprodutibilidade é definido entre as linhas vermelhas.

Na Figura 1 são apresentados os dados obtidos de metanol em biodiesel em %m/m.

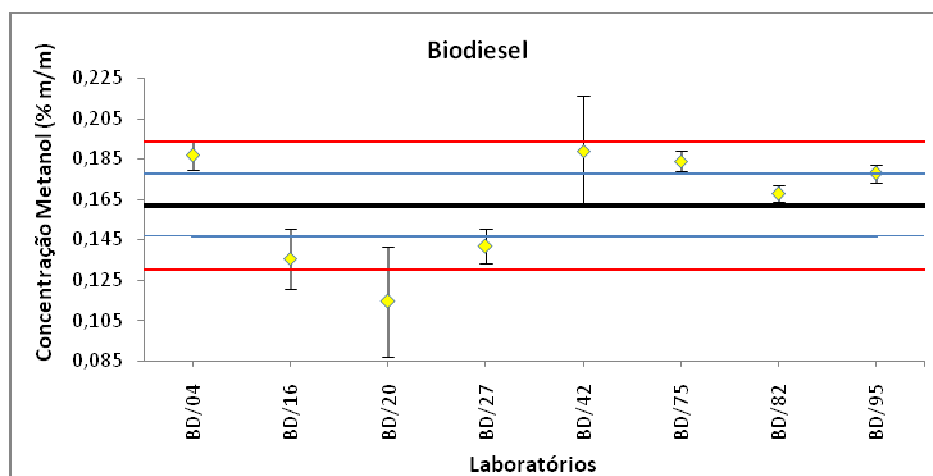


Figura 1. Resultados de metanol em biodiesel

Analisando-se a Figura 1 pode ser observado que os oito laboratórios participantes apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$ (linhas vermelhas). Isso pode ser afirmado considerando-se os desvios padrão das medições feitas pelos laboratórios como uma faixa de resultados aceitáveis. Os maiores desvios padrão para o metanol foram apresentados pelos laboratórios BD/20 e BD/42.

Na Figura 2 são apresentados os dados de etanol em biodiesel em %m/m.

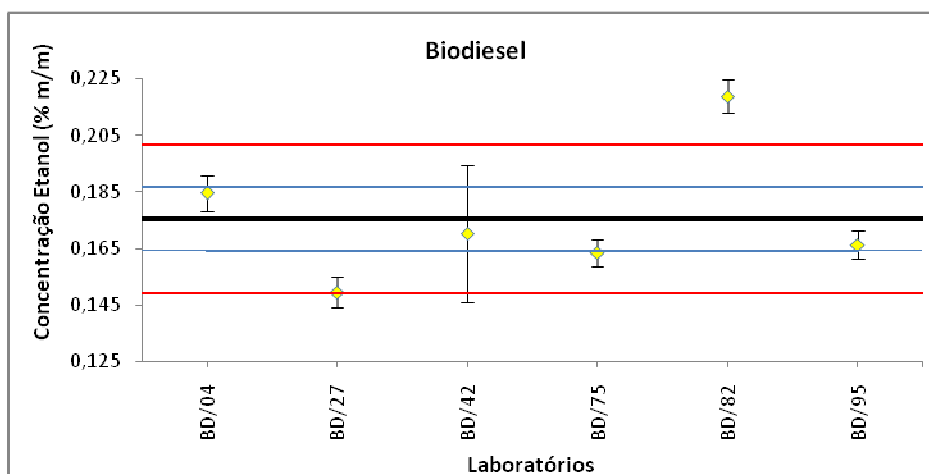


Figura 2. Resultados de etanol em biodiesel

Analisando-se a Figura 2 pode ser observado que dos seis laboratórios participantes, cinco apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos pelo desvio padrão da reprodutibilidade, ou seja, $y \pm s_R$ (linhas vermelhas). Isso pode ser afirmado considerando-se os desvios padrão das medições feitas pelos laboratórios como uma faixa de resultados aceitáveis. O laboratório BD/82 apresentou valor de etanol fora do intervalo estabelecido pela reprodutibilidade. O maior desvio-padrão foi apresentado pelo laboratório BD/42.

7. Conclusão

Nesta comparação interlaboratorial (CI), a concentração de metanol e etanol foram determinadas no biodiesel, com o objetivo de se estabelecer os valores de repetitividade e a reprodutibilidade do método de medição descrito na Norma “ABNT NBR 15343: *Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa*”. Porém, este objetivo não foi alcançado.

Nessa CI, oito laboratórios realizaram medições de metanol em biodiesel, com a obtenção de 144 dados. Apenas seis laboratórios realizaram as medições de etanol em biodiesel, com a obtenção de 108 dados.

Como o objetivo desta CI não foi avaliar o desempenho de laboratórios participantes e sim avaliar o desempenho do método em função do metanol e etanol, não foram feitos gráficos de desempenho Z-score. Nos gráficos das Figuras 1 e 2 estão representados os valores médios e desvios obtidos pelos laboratórios participantes. O valor de referência é a média global de todos os laboratórios. As linhas representam os valores de repetitividade e reprodutibilidade obtidos por cada parâmetro. Assim, o laboratório pode visualizar se a faixa de valores obtidos está dentro do valor de repetitividade e reprodutibilidade do método utilizado.

Conhecendo os valores de repetitividade e reprodutibilidade do método, de acordo com o parâmetro estudado, os laboratórios têm a oportunidade de implantar melhorias nas diferentes etapas da determinação de metanol e etanol em biodiesel, caso seja necessário. É possível avaliar se o desvio encontrado em uma análise rotineira trata-se do erro aleatório inerente à determinação ou se existem fatores externos influenciando a qualidade das medições.

Finalmente, deve-se ressaltar que a determinação da repetitividade e da reprodutibilidade de um método através de uma comparação interlaboratorial fornece uma estimativa real do desempenho do método, dando maior confiabilidade ao mesmo, permitindo também que o laboratório utilize essa informação para implantar a metodologia de maneira adequada e monitorar a qualidade de suas medições.

Analisando criticamente os dados desta CI, percebemos que o número de laboratórios participantes foi bem pequeno, o que prejudica a avaliação estatística dos resultados obtidos. Além disso, existe uma grande dispersão nos resultados, indicando que a norma talvez não seja um método de rotina dos laboratórios participantes. Nem todos os laboratórios participantes seguiram integralmente a norma. A mesma deixa algumas condições em aberto, como por exemplo, a faixa da curva.

Recomendamos a revisão da norma NBR 15343 para inclusão de alguns detalhes, sobretudo na preparação da curva analítica. Na Tabela 12, apresentamos as diferenças entre os procedimentos seguidos pelos laboratórios participantes. Houve alteração na coluna capilar, gás de arraste e em pontos da curva de calibração.

Tabela 12: Informações sobre os procedimentos adotados pelos laboratórios participantes

| Lab. | Coluna capilar usada | Gás de arraste | Faixa da Curva |
|-------|--|----------------|---|
| BD/04 | 100% polidimetilsiloxano 30 m x 0,32 mm x 3 µm | H ₂ | Metanol: 0,054/0,114/0,217/0,393 e 0,506% m/m Etanol: 0,054/0,120/0,223/0,375 e 0,508% m/m |
| BD/16 | 100% metil silicone 30m x 0,32mmX3µm. | H ₂ | Metanol: 0,03 / 0,06 / 0,11 e 0,20% m/m |
| BD/20 | Elite 1: 30m x 0,32mm x 3,0 um | H ₂ | Metanol: 0,08 / 0,11 e 0,52% m/m |
| BD/27 | DB1 - 30 m x 0,32 mm x 3 µm - J&W | He | Metanol e Etanol: 0,10 a 0,30 % m/m |
| BD/42 | Metil-silicone 30 m x 0,32 mm x 3 µm | He | Metanol e Etanol: 0,05 / 0,10 / 0,20 / 0,30 e 0,40% m/m |
| BD/75 | Metil silicone (DB-1) 30m x 0,32mm x 3,0 µm | H ₂ | Metanol : 0,0100 / 0,1021 e 0,4966 % m/m Etanol : 0,0100 / 0,0916 e 0,4758 % m/m (Valores de concentração corrigidos pela pureza) |
| BD/82 | HP-1 (30 m X 0,32 mm X 0,25 µm) | N ₂ | Metanol: 0,0068/0,0640/0,150 % m/m Etanol: 0,0065/0,0630/0,157 % m/m |
| BD/95 | Elite-1 30m x 0,32mm x 3um | He | Metanol e Etanol: 0,01/0,10/0,50 % m/m |

O lote de amostras preparado para esta CI foi homogêneo e estável durante todo o transporte. Porém, não há indicação de estabilidade durante toda a CI, com valores ligeiramente maiores (tendência) ao longo dos dias. A utilização de ampolas em uma nova rodada pode ser uma boa opção para garantir maior estabilidade das amostras.

Os dados de precisão obtidos nesta CI podem não refletir a metodologia descrita na norma e, portanto, os mesmos **não** devem ser incluídos na norma ABNT NBR 15343, de forma que o Comitê Técnico e a Coordenação desta CI sugerem que seja realizada uma nova Comparação Interlaboratorial (CI) para este fim. Para tanto, é necessário que:

- Os procedimentos descritos na norma ABNT NBR 15343 sejam revisados, de modo a garantir a execução correta dos mesmos;
- Haja um maior número de laboratórios participantes e que os mesmos realizem a norma integralmente;
- As amostras utilizadas na CI sejam homogêneas e estáveis durante todo o período de execução das medições.

Nota: Apesar da norma ABNT NBR 15343 solicitar o resultado com 2 casas decimais, o ideal para a nova CI será solicitar o resultado com 3 casas decimais, de modo a avaliar melhor o desvio padrão dos resultados.

Com a realização de uma nova CI, após a revisão da norma e com a participação de maior número de laboratórios que executem os procedimentos da norma em sua rotina laboratorial, será possível a inclusão de dados de precisão representativos na Norma ABNT NBR 15343, o que dará maior credibilidade à mesma e permitirá a comparação de resultados com a norma europeia EN14110 [6].

8. Laboratórios Participantes

A participação nesta comparação interlaboratorial foi direcionada a todos os laboratórios de Universidades, Institutos de Pesquisa, prestadores de serviço e produtores de biodiesel indicados pela ANP e que possuíssem condições de executar o referido método.

Os resultados desta CI são confidenciais. Cada laboratório foi identificado por um código individual conhecido somente pelo próprio laboratório e pela coordenação desta CI. Os resultados poderão ser utilizados em trabalhos e publicações pela ANP e Inmetro respeitando-se a confidencialidade dos laboratórios.

É importante ressaltar que a numeração da tabela é apenas indicativa do número de laboratórios participantes na CI, não estando, em hipótese alguma, associada à identificação dos laboratórios na apresentação dos resultados. A lista dos laboratórios participantes é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12. Laboratórios participantes

| Instituição | |
|-------------|---|
| 1. | BIOAGRI LABORATÓRIOS LTDA Bioagri Laboratórios |
| 2. | Faculdades Católicas (PUC/RJ) Laboratório de Biocombustível – LABIO |
| 3. | IPIRANGA Produtos de Petróleo Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade |
| 4. | PETROBRAS BIOCMBUSTÍVEL Laboratório de Controle de Qualidade da UBQ |
| 5. | PETROBRAS BIOCMBUSTÍVEL S. A. Laboratório UBDR |
| 6. | PETROBRAS BIOCMBUSTÍVEL S/A Laboratório de Controle de Qualidade da Usina de Candeias |
| 7. | PETROBRÁS/CENPES Cromatografia Gasosa |
| 8. | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas – CPT |

Total de participantes: 08 laboratórios.

9. Referências Bibliográficas

- [1] ABNT NBR 15343: *Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa*, 2009.
- [2] ISO *Guide 35 – Reference materials – General and statistical principles for certification*, 3rd edition, 2006.
- [3] ABNT ISO Guia 30 – *Termos e definições relacionados com materiais de referência*. Primeira edição, 2000.
- [4] ISO 5725 (E) – *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*, 1994.
- [5] ASTM E 691 – *Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method*, American Society for Testing and Material, 2008.
- [6] BS EN 14110 – *Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of methanol content*, 2003.



Programa de Ensaios de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br