



**Viviane de Jesus Leite**

**Estudo do impacto do processo de amostragem na  
incerteza de medição de alguns parâmetros físico-  
químicos em água e óleo diesel**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
graduação em Metrologia da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Elcio Cruz de Oliveira  
Co-orientador: Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Rio de Janeiro  
Maio de 2019



**Viviane de Jesus Leite**

**Estudo do impacto do processo de amostragem  
na incerteza de medição de alguns parâmetros  
físico-químicos em água e óleo diesel**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
graduação em Metrologia da PUC-Rio.

Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Elcio Cruz de Oliveira**

Orientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Prof. Ricardo Queiroz Aucélio**

Co-orientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Elisabeth Costa Monteiro**

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Paula Fernandes de Aguiar**

Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro, 07 de maio de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Viviane de Jesus Leite**

Graduou-se em Estatística pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), em 2013. Atualmente mestranda do Programa de Pós-Graduação em Metrologia (PósMQI) pela PUC-Rio.

#### Ficha Catalográfica

<p>Leite, Viviane de Jesus</p> <p>Estudo do impacto do processo de amostragem na incerteza de medição de alguns parâmetros físico-químicos em água e óleo diesel / Viviane de Jesus Leite ; orientador: Elcio Cruz de Oliveira ; co-orientador: Ricardo Queiroz Aucélio. – 2019.</p> <p>145 f. : il. color. ; 30 cm</p> <p>Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia, 2019.</p> <p>Inclui bibliografia</p> <p>1. Metrologia – Teses. 2. Metrologia para Qualidade e Inovação – Teses. 3. Metrologia. 4. Incerteza. 5. Amostragem. 6. Análise de variância. 7. Estatística robusta. I. Oliveira, Elcio Cruz de. II. Aucélio, Ricardo Queiroz. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Centro Técnico Científico. Programa de Pós-Graduação em Metrologia. IV. Título.</p>
---

CDD: 389.1

Aos meus pais, ao meu orientador e ao meu co-orientador, pelo amor, apoio,  
confiança e incentivo.

## Agradecimentos

Á Deus pelo Amor, cuidado, força e persistência que me fizeram seguir sempre em frente.

Ao meu orientador Elcio Cruz de Oliveira, tão amoroso, firme e gentil que passa uma segurança única aos seus alunos, Deus me concedeu o melhor. Ao meu co-orientador Ricardo Queiroz Aucélio que sempre esteve disponível a me ajudar, o que me levou a crescer bastante em pouco tempo. Aos dois, agradeço pelo cuidado, dedicação, ensinamento, paciência e disponibilidade, em todo o tempo para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Capitão de Mar e Guerra Claudio de Carvalho Mattos um líder e amigo que sempre esteve comigo, ao amigo da graduação Thiago Sousa e ao professor Marcelo Rubens, por todo auxílio dedicado.

Ao Alfredo e ao Jean pelas valiosíssimas contribuições, sem as quais não teria desenvolvido este projeto.

Aos membros da comissão examinadora por pelo tempo dedicado e pelas contribuições a este trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas de curso do Programa de Pós-graduação em Metrologia pelos ensinamentos, paciência e ajuda.

À CAPES e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus pais pela educação e valores recebidos, especialmente a minha mãe que esteve comigo desde quando este projeto era apenas um sonho e todos os meus familiares e amigos pela ajuda, apoio e compreensão.

A todos que de alguma forma contribuíram para esta dissertação se tornar realidade. Muito obrigada!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

Leite, Viviane de Jesus; Oliveira, Elcio Cruz de; Aucélio, Ricardo Queiroz. **Estudo do impacto do processo de amostragem na incerteza de medição de alguns parâmetros físico-químicos em água e óleo diesel**. Rio de Janeiro, 2019. 145p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O processo de medição é constituído por um conjunto de sub processos no qual seu início está na seleção da amostra até o final da marcha analítica. Para melhor compreensão, estabeleceu-se que a incerteza proveniente do processo de medição é constituída pela associação da incerteza proveniente do conjunto desses sub processos. A literatura organizou esse conjunto em duas grandes vertentes, o processo de amostragem e o processo analítico, cada um com suas incertezas características. Visando melhor estimar a incerteza de medição, é necessário considerar integralmente a incerteza proveniente de ambos os processos, sem antecipadamente determinar qual componente será mais significativo para a incerteza de medição. Este trabalho teve como motivação o desconhecimento da contribuição da incerteza da amostragem na incerteza de medição. Uma vez que o processo de amostragem é normalmente realizado por profissionais pouco experientes, sem ter conhecimento do quanto a incerteza da amostragem pode impactar na incerteza de medição. O objetivo desta dissertação foi avaliar o quão significativa é a incerteza da amostragem na incerteza de medição, além de estimular a disseminação da cultura desta prática em medições físico-químicas. As metodologias utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho foram a análise do estado da arte da incerteza da amostragem e o tratamento de um conjunto de dados por quatro diferentes técnicas estatísticas: análise de variância clássica, análise de variância robusta, e dois modelos diferentes da *Range Statistics*. Os resultados mostraram que não há um padrão de comportamento no que tange à incerteza da amostragem versus a incerteza analítica, bem como a ausência de metodologias que leve em consideração as características dos dados. Conclui-se que a incerteza da amostragem pode impactar a incerteza de medição, independente da matriz e/ou grandeza em questão.

## Palavras-chave

Metrologia; incerteza; amostragem; análise de variância; estatística robusta.

## Abstract

Leite, Viviane de Jesus; Oliveira, Elcio Cruz de (Advisor); Aucélio, Ricardo Queiroz (Co-advisor). **Study of the impact of the sampling process on the measurement uncertainty of some physical-chemical parameters in water and diesel oil.** Rio de Janeiro, 2019. 145p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The measurement process consists of a set of sub-processes where the beginning is in the selection of the sample until the end of the analytical steps. In a simplified way, it can be established that the uncertainty coming from the measurement process is constituted by the association of the uncertainty coming from the set of these sub-processes. The literature has organized this set of sub-processes into two important areas, the sampling process and the analytical process, each one with its own uncertainties' characteristics. In order to better estimate the measurement uncertainty, it is necessary to fully consider the uncertainty arising from both processes without firstly determining which component will be most significant for the measurement uncertainty. This work project was motivated by the indifference to the sampling process, which is usually carried out by little experienced professionals, without knowledge of how much uncertainty of sampling can affect the measurement uncertainty. The objective of this dissertation was to evaluate how much uncertainty is the uncertainty of the measurement uncertainty in addition to stimulating the dissemination of the culture of this practice in physicochemical measurements; since, actually, only analytical uncertainty is privileged. The methodologies used were the analysis of the state of art of sampling uncertainty and the treatment of a data set by four different statistical techniques: classical variance analysis, robust variance analysis, and two different models of the Range Statistics. The results showed that there is no behavior pattern regarding to sampling uncertainty versus analytical uncertainty, as well as the absence of methodologies that take into consideration the characteristics of the data. It is concluded that the sampling uncertainty can impact the uncertainty of measurement, regardless of the matrix and / or quantity in question.

## Keywords

Metrology; uncertainty; sampling; analysis of variance; robust statistics.

## Sumário

1	Introdução	18
1.1	Definição do problema de pesquisa	21
1.2	Motivação	21
1.3	Objetivos: Geral e Específicos	23
1.4	Metodologia	24
1.5	Estrutura da dissertação	24
2	Expressão da incerteza de medição	26
2.1	Incerteza de medição	26
2.1.1	Medição	26
2.1.2	Abordagens	30
2.1.2.1	Abordagem empírica	31
2.1.2.2	Abordagem de modelagem	31
2.1.2.3	Abordagem de Barwick e Ellison	32
2.1.2.4	Estudo de variabilidade: somente a partir dos dados de robustez	32
2.1.2.5	Aritmética <i>fuzzy</i>	32
2.1.3	Fontes de incerteza	33
2.1.4	Incerteza padrão	35
2.1.5	Avaliação de incerteza tipo A e incerteza tipo B	36
2.1.6	Incerteza expandida	36
2.1.7	Repetibilidade	37
2.1.8	Precisão intermediária	37
2.1.9	Reprodutibilidade	37
2.2	Incerteza analítica	38
2.3	Incerteza da amostragem	38
2.3.1	Teoria da amostragem	39
2.3.2	Tamanho da amostra	44
2.4	Modelos matemáticos para estimar incerteza de medição	46
2.4.1	Análise de Variância Clássica (ANOVA Clássica)	46
2.4.1.1	Normalidade	46

2.4.1.2 Independência	47
2.4.1.3 Homogeneidade de variâncias	48
2.4.1.4 <i>Outliers</i>	49
2.4.1.5 ANOVA – Fator duplo com repetição	51
2.4.2 Análise de Variância Robusta (ANOVA Robusta ou RANOVA)	54
2.4.3 <i>Range Statistics</i>	55
3 Estado da arte da expressão da incerteza de amostragem	60
3.1 Análise bibliométrica	60
3.2 Estado da arte da expressão da incerteza de amostragem	61
3.3 Ações desenvolvidas pelos órgãos internacionais sobre a incerteza de amostragem	64
3.4 Contribuições significativas à História	66
3.5 Importância da amostragem para expressão de incerteza de medição	69
4 Materiais e métodos	75
4.1 Coleta de dados e medição de parâmetros de efluente aquoso	75
4.2 Coleta de dados e medição de parâmetros da indústria de petróleo	78
4.3 Ponto de fulgor em óleo diesel S-500	79
5 Estudos de casos	80
5.1 Estudo de caso do efluente aquoso	81
5.1.1 Temperatura (°C)	81
5.1.2 Oxigênio dissolvido (mg/L)	89
5.1.3 Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	95
5.1.4 Potencial de oxirredução - ORP (mV)	102
5.2 Estudo de caso da indústria de petróleo	110
5.2.1 Enxofre (mg/kg)	110
5.2.2 Massa específica (20 °C)	116
5.3 Estudo de caso do ponto de fulgor de óleo diesel S-500	121
5.3.1 Ponto de fulgor (°C)	121

6 Resultados, discussões, conclusões e trabalhos futuros	129
6.1 Resultados e discussões	129
6.2 Conclusão	131
6.3 Trabalhos futuros	133
7 Referências	134
Anexo I Tabela da distribuição Normal Padrão	139
Anexo II Tabela da distribuição Qui-Quadrado	140
Anexo III ANOVA Robusta	141

## Lista de Figuras

Figura 1 Ilustração representativa para exatidão com um intervalo de erro reduzido e para precisão, uma pequena dispersão. ....	28
Figura 2 Ilustração representativa para exatidão com um amplo intervalo de erro e para precisão, uma elevada dispersão. ....	29
Figura 3 Ilustração representativa para exatidão satisfatória com elevada dispersão para precisão. ....	29
Figura 4 Ilustração representativa para exatidão com um amplo intervalo de erro e uma pequena dispersão, para precisão. ....	30
Figura 5 Intervalo para o teste de Durbin-Watson. ....	48
Figura 6 Pressupostos para ANOVA Clássica e <i>Range Statistics</i> . ....	59
Figura 7 Pressupostos para ANOVA Robusta. ....	59
Figura 8 Modelo para estes pressupostos não identificado na literatura. ....	59
Figura 9 Poço situado à rua Santa Alexandrina, Rio Comprido, RJ, com seus 8 pontos de coleta. ....	76
Figura 10 Coletor de polietileno. ....	76
Figura 11 Coletor de polietileno devidamente lacrado. ....	76
Figura 12 Recipiente de polietileno para acondicionamento das amostras de água. ....	77
Figura 13 Homogeneização e medição A. ....	77
Figura 14 Homogeneização e medição B. ....	77
Figura 15 Pontos de amostragem. ....	78
Figura 16 XOS SINDIE GEN 3, que se baseia no padrão ASTM D7039-15 <sup>a</sup> . ....	79
Figura 17 DMA 48, ANTON PAAR, que se baseia no padrão ASTM D4052 -18 <sup>a</sup> . ....	79
Figura 18 ANOVA Clássica para temperatura (°C) em % da variância total. ....	84
Figura 19 ANOVA Robusta para temperatura (°C) em % da variância total. ....	85
Figura 20 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para temperatura (°C)... ..	88

Figura 21 ANOVA Clássica para oxigênio dissolvido (mg/L) em % da variância total. ....	91
Figura 22 ANOVA Robusta para oxigênio dissolvido (mg/L) em % da variância total. ....	91
Figura 23 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para oxigênio dissolvido (mg/L). ....	94
Figura 24 ANOVA Clássica para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) em % da variância total. ....	98
Figura 25 ANOVA Robusta para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) em % da variância total. ....	99
Figura 26 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). ....	102
Figura 27 ANOVA Clássica para potencial de oxirredução (mV) em % da variância total. ....	105
Figura 28 ANOVA Robusta para potencial de oxirredução (mV) em % da variância total. ....	106
Figura 29 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para potencial de oxirredução (mV). ....	109
Figura 30 ANOVA Clássica para enxofre (mg/kg) em % da variância total. ....	112
Figura 31 ANOVA Robusta para enxofre (mg/kg) em % da variância total. ....	112
Figura 32 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para enxofre (mg/kg). ....	115
Figura 33 ANOVA Clássica para Massa específica (20 °C) em % da variância total. ....	117
Figura 34 ANOVA Robusta para Massa específica (20 °C) em % da variância total. ....	118
Figura 35 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para Massa específica (20 °C). ....	121
Figura 36 ANOVA Clássica para Ponto de fulgor (°C) em % da variância total. ....	124
Figura 37 ANOVA Robusta para Ponto de fulgor (°C) em % da variância total. ....	125
Figura 38 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para Ponto de fulgor (°C). ....	128

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Algumas fontes de incerteza na amostragem e preparação de amostras, adaptadas da referência [16].....	33
Tabela 2 – Contribuições da incerteza na abordagem empírica. ....	34
Tabela 3 – Estimativa de contribuições de incerteza na abordagem empírica. ....	34
Tabela 4 - Tipos de amostra .....	41
Tabela 5 - Modelo para dados com Fator Duplo com Repetição. ....	52
Tabela 6 - ANOVA fator duplo com repetição .....	54
Tabela 7 - Modelo para aplicação da <i>Range Statistics</i> proposta pelo Eurachem, 2007.....	57
Tabela 8 – Teste de Durbin-Watson para independência entre níveis. ....	82
Tabela 9 - Teste de Durbin-Watson para independência entre ensaios. ....	82
Tabela 10 - Teste de Durbin-Watson para independência entre frascos. ....	82
Tabela 11 - Teste de Bartlett para igualdade entre as variâncias.....	82
Tabela 12 - Resumo do teste de Grubbs para valores discrepantes.....	83
Tabela 13 - Teste de Grubbs para valores discrepantes.....	83
Tabela 14 - ANOVA Clássica para temperatura (°C).....	84
Tabela 15 - ANOVA Robusta para temperatura (°C).....	84
Tabela 16 - <i>Range Statistics</i> para temperatura (°C) proposta pelo Eurachem, 2007.....	86
Tabela 17 - <i>Range Statistics</i> para temperatura (°C) proposta pelo Eurachem, 2019.....	87
Tabela 18 - Incerteza de medição para temperatura (°C). ....	87
Tabela 19 - Teste de Levene para igualdade entre as variâncias.....	89
Tabela 20 - Intervalo interquartilico (IQR) para valores discrepantes. ....	90
Tabela 21 - ANOVA Clássica para oxigênio dissolvido (mg/L). ....	90
Tabela 22 - ANOVA Robusta para oxigênio dissolvido (mg/L).....	91
Tabela 23 - <i>Range Statistics</i> para oxigênio dissolvido (mg/L) proposta pelo Eurachem, 2007.....	92

Tabela 24 - <i>Range Statistics</i> para oxigênio dissolvido (mg/L) proposta pelo Eurachem, 2019.....	93
Tabela 25 - Incerteza de medição para oxigênio dissolvido (mg/L). ....	93
Tabela 26 - Teste de Durbin-Watson para independência entre níveis. ....	95
Tabela 27 - Teste de Durbin-Watson para independência entre ensaios. ....	95
Tabela 28 - Teste de Durbin-Watson para independência entre frascos. ....	95
Tabela 29 - Teste de Bartlett para igualdade entre as variâncias.....	96
Tabela 30 - Resumo do teste de Grubbs para valores discrepantes.....	96
Tabela 31 - Teste de Grubbs para valores discrepantes.....	97
Tabela 32 - ANOVA Clássica para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).....	98
Tabela 33 - ANOVA Robusta para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).....	98
Tabela 34 - <i>Range Statistics</i> para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) proposta pelo Eurachem, 2007.....	100
Tabela 35 - <i>Range Statistics</i> para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) proposta pelo Eurachem, 2019.....	101
Tabela 36 - Incerteza de medição para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). ....	101
Tabela 37 - Teste de Durbin-Watson para independência entre níveis. ....	103
Tabela 38 - Teste de Durbin-Watson para independência entre ensaios. ....	103
Tabela 39 - Teste de Durbin-Watson para independência entre frascos. ....	103
Tabela 40 - Teste de Bartlett para igualdade entre as variâncias.....	103
Tabela 41 - Resumo do teste de Grubbs para valores discrepantes.....	103
Tabela 42 - Teste de Grubbs para valores discrepantes.....	104
Tabela 43 - ANOVA Clássica para potencial de oxirredução (mV). ....	105
Tabela 44 - ANOVA Robusta para potencial de oxirredução (mV). ....	105
Tabela 45 - <i>Range Statistics</i> para potencial de oxirredução (mV) proposta pelo Eurachem, 2007.....	107
Tabela 46 - <i>Range Statistics</i> para potencial de oxirredução (mV) proposta pelo Eurachem, 2019.....	108
Tabela 47 - Incerteza de medição para potencial de oxirredução (mV).....	108
Tabela 48 - Teste de Levene para igualdade entre as variâncias.....	110
Tabela 49 - Intervalo interquartilico para valores extremos.....	111
Tabela 50 - ANOVA Clássica para enxofre (mg/kg). ....	111
Tabela 51 - ANOVA Robusta para enxofre (mg/kg). ....	112

Tabela 52 - <i>Range Statistics</i> para enxofre (mg/kg) proposta pelo Eurachem, 2007.....	113
Tabela 53 - <i>Range Statistics</i> para enxofre (mg/kg) proposta pelo Eurachem, 2019.....	114
Tabela 54 - Incerteza de medição para enxofre (mg/kg).....	114
Tabela 55 - Teste de Levene para igualdade entre as variâncias.....	116
Tabela 56 - Intervalo interquartilico para valores extremos.....	116
Tabela 57 - ANOVA Clássica para Massa específica (20 °C).....	117
Tabela 58 - ANOVA Robusta para Massa específica (20 °C).....	117
Tabela 59 - <i>Range Statistics</i> para Massa específica (20 °C) proposta pelo Eurachem, 2007.....	119
Tabela 60 - <i>Range Statistics</i> para Massa específica (20 °C) proposta pelo Eurachem, 2019.....	120
Tabela 61 - Incerteza de medição para Massa específica (20 °C). ....	120
Tabela 62 - Teste de Durbin-Watson para independência entre níveis. ....	122
Tabela 63 - Teste de Durbin-Watson para independência entre ensaios. ....	122
Tabela 64 - Teste de Durbin-Watson para independência entre frascos. ....	122
Tabela 65 - Teste de Bartlett para igualdade entre as variâncias.....	122
Tabela 66 - Resumo do teste de Grubbs para valores discrepantes.....	123
Tabela 67 - Teste de Grubbs para valores discrepantes.....	123
Tabela 68 - ANOVA Clássica para Ponto de fulgor (°C).....	124
Tabela 69 - ANOVA Robusta para Ponto de fulgor (°C).....	124
Tabela 70 - <i>Range Statistics</i> para Ponto de fulgor (°C) proposta pelo Eurachem, 2007.....	126
Tabela 71 - <i>Range Statistics</i> para Ponto de fulgor (°C) proposta pelo Eurachem, 2019.....	127
Tabela 72 - Incerteza de medição para Ponto de fulgor (°C).....	127

## Lista de siglas e abreviaturas

AIAG	<i>Automotive Industry Action Group</i>
AMC	<i>Analytical Methods Committee</i>
ANOVA	<i>Analysis Of Variance</i>
ANPA	Agência Nacional de Proteção Ambiental da Itália
ASE	Erro absoluto de amostragem
BIPM	Birô Internacional de Pesos e Medidas
CH	Heterogeneidade da Constituição
CIPM	Comitê Internacional de Pesos e Medidas
CSE	Erro de amostragem correta
CTS	Ensaio colaborativo na amostragem
DH	Heterogeneidade da Distribuição
DI	Diferença Interquartilica
DO	<i>Dissolved Oxygen</i>
ESP	Erro de seleção pontual
FSE	Erro fundamental da amostragem
GEE	Erro de estimação total
GSE	Erro de segregação e agrupamento
GT	Grupo de Trabalho
GUM	<i>Guide to the expression of uncertainty in measurement</i>
IDE	Erro de delimitação de incremento
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
IEE	Erro de extração de incremento
IFCC	<i>International Federation of Clinical Chemistry</i>
IPE	Erro de processamento de incremento
IPEM	Instituto de Pesos e Medidas
IQR	Intervalo Interquartilico
ISE	Erro de amostragem incorreta
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IUPAP	<i>International Union of Pure and Applied Physics</i>
IXE	Erro de extração de incremento
JCGM	<i>Joint Committee for Guides in Metrology</i>
MRC	Material de Referência Certificado
MAS	<i>Measurement Systems Analysis</i>
NBR	Norma Brasileira
OIML	<i>International Organization of Legal Metrology</i>
ORP	Potencial de Oxirredução
PSE	Erro de amostragem primária

QMBI	Quadrados Médios dos Blocos
QMlt	Quadrados Médios dos Lotes
QMR	Quadrados Médios dos Resíduos
QMT	Quadrados Médios Totais
QMTr	Quadrados Médios dos Tratamentos
RANOVA	<i>robustness analysis of variance</i>
ROBAN	<i>Robustness Analysis</i>
SI	Sistema Internacional de unidades
SOILSAMP	<i>Soil Sampling</i> – SOILSAMP Projeto fundado pela ANPA
SPT	teste de proficiência de amostragem
SQBI	Soma dos Quadrados dos Blocos
SQlt	Soma dos Quadrados dos Lotes
SQR	Soma dos Quadrados dos Resíduos
SQT	Soma dos Quadrados Totais
SQTr	Soma dos Quadrados dos Tratamentos
SSE	Erro secundário da amostragem
SWE	Erro de ponderação
TAE	Erro total da análise
TAG-4	<i>Technical Advisory Group 4</i>
TDS	Incerteza de dieta total
TSR	Erro relativo de amostragem
TSE	Erro total de amostragem
WFD	<i>Water Framework Directive</i>

# 1 Introdução

Ao se realizar a medição de uma grandeza química, física e físico-química, o resultado deve ser apresentado associado à sua incerteza de medição. O valor da incerteza e as informações relacionadas ao procedimento de medição, como condições experimentais e instrumentais utilizadas, fornecem indicação sobre a qualidade da medição. Esse parâmetro essencial permite também, que a grandeza em questão seja comparada a valores obtidos por outros métodos, ou fornecidos em ensaios interlaboratoriais, ou indicados em normas ou especificações ou ainda àqueles certificados em materiais de referência. Adicionalmente, a descrição clara e objetiva do processo de medição permite que este seja reproduzido em qualquer parte do mundo e que se alcancem resultados semelhantes estatisticamente. O alcance de tal qualidade de informação é garantido pelo processo de rastreabilidade ao SI (Sistema Internacional de Unidades), que leva às medições científicas e tecnológicas, concordância e uniformidade [1].

A busca por estabelecer uma incerteza de medição confiável, um padrão internacional, visa aperfeiçoar o controle em busca da garantia da qualidade no processo de medição.

O processo de medição se inicia com a seleção da amostra, pois, de um modo simplificado, pode-se estabelecer que a incerteza de medição é constituída pela associação da incerteza proveniente da amostragem e a incerteza proveniente do processo analítico, que é a parte do processo característico do laboratório.

O processo analítico, idealmente, é bem controlado. Portanto, sua incerteza deveria ser bem definida, seja por modelos teóricos ou por estudos prévios de variâncias associadas às etapas do processo analítico. No entanto, a incerteza proveniente da amostragem, por conta das características da amostra, da estratégia adotada, do ambiente da amostragem e do grau de complexidade do procedimento, muitas vezes pode não ser devidamente considerada para o cálculo da incerteza de medição. Porém, tem se evidenciado que as informações sobre a amostragem deveriam ser tão bem detalhadas como as do processo analítico. O

processo que envolve a amostragem (consequentemente a sua incerteza associada), de um modo geral, não tem sido foco das avaliações por conta de uma cultura que não foi consolidada, o que leva à pouca informação disponível sobre o grau de seu impacto na qualidade do resultado [2, 3]. Tudo o que envolve o controle e a supervisão desta etapa, e que permite avaliar a incerteza associada, raramente é processado, apesar da NBR ISO/IEC 17025 afirmar que a amostragem é um elemento de suma importância para a incerteza total de medição [4].

Em suma, as dificuldades encontradas no processo de amostragem fazem com que, normalmente, somente a incerteza do processo analítico seja computada para a incerteza de medição. Contudo, se subestima a incerteza de medição ao menosprezar a incerteza de amostragem e isto permite que decisões, baseadas no controle e garantia de qualidade, não sejam sempre as mais confiáveis possíveis. Assim sendo, é imprescindível que haja metodologias capazes de atender à incerteza de medição levando em consideração cada parte do processo e todas as incertezas associadas [5, 6]. No entanto, por conta de suas peculiaridades e impactos econômicos, existem áreas nas quais a cultura de considerar a incerteza de amostragem é mais desenvolvida, como por exemplo, no setor de geoquímica aplicada. De fato, esta área, desde a década de 60, tem sido pioneira nas pesquisas relacionadas à avaliação da incerteza da amostragem [7, 8].

Visto que a incerteza de medição é definida como um "parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas", urge a necessidade de se conhecer o alvo da amostragem com sua localização no espaço e no tempo [1, 6].

Ainda que tenham a mesma finalidade, com papéis bem definidos, as estimativas de cada uma das etapas da incerteza são independentes. Desta forma, o responsável pela gestão da amostragem deve ser capaz de definir, de forma fidedigna, a incerteza de amostragem e o responsável pela gestão do processo analítico deve ser capaz de definir a incerteza analítica, agregando e descrevendo todos os recursos capazes de influenciar na incerteza da medição [5].

Para que a incerteza de medição seja representativa e desenvolvida com rigor, é necessário considerar a incerteza proveniente do processo de amostragem e a incerteza proveniente do processo analítico. A relação entre esses dois processos é estreita, pois se houver algum problema na composição da amostra

(fracionamento ou não representatividade, por exemplo), isto pode afetar o processo analítico e conseqüentemente o resultado e sua incerteza. Contudo, não é possível se estimar a incerteza de amostragem sem realizar alguma análise no processo de amostragem. Tanto os profissionais responsáveis pela amostragem, quanto os responsáveis pela análise, devem ser qualificados o suficiente para estimar as incertezas intrínsecas a sua parte do processo. Estes dois setores devem realizar seus processos de forma harmoniosa, para alcançar uma estimativa da incerteza de medição mais confiável [6].

Para melhor definir e identificar as diversas fontes de incerteza, a literatura as categorizam em dois grupos que são a incerteza de amostragem e incerteza analítica, citadas até o momento. Ambas com características distintas, papéis bem definidos, independentes entre si e igualmente importantes [6].

A incerteza padrão combinada,  $u_c$ , pode ser estimada pela Equação (1) [9]:

$$u_c = \sqrt{s_{amost}^2 + s_{anal}^2} \quad (1)$$

Onde  $u_c$  é a estimativa da incerteza de medição;  $s_{amost}^2$  é a estimativa da variância da amostragem e  $s_{anal}^2$  é a estimativa da variância analítica.

Existem diversas abordagens para se quantificar as fontes de incerteza: o JCGM 100:2008 [1] cita duas abordagens, empírica (*top-down*) e modelagem (*bottom-up*); Oliveira e Aguiar [10] compararam outras três: a de Barwick e Ellison, o estudo de variabilidade e a aritmética *fuzzy*, entre outras existentes.

Os componentes de um resultado de medição são agrupados pela literatura em duas categorias com base no método escolhido para estimar o seu valor, utilizando métodos estatísticos ou métodos não estatísticos. Contudo, nem sempre é fácil determinar qual método usar, ou se o método é de especificidade “aleatória” ou “sistemática” [1].

Assim, se faz necessário conhecer bem o processo de medição, os dados provenientes dele e metodologias estatísticas, de modo que ao se buscar a incerteza da medição, e junto com ela a incerteza da amostragem, escolham-se as técnicas, metodologias a abordagens mais apropriadas de acordo com o conjunto de dados adquirido.

## 1.1 Definição do problema de pesquisa

Como dito anteriormente, a incerteza da amostragem e a incerteza do processo analítico são frações da incerteza de medição. Para melhor estimar a incerteza de medição, é necessário considerar integralmente cada fração, sem antecipadamente determinar qual componente será mais significativo para a incerteza de medição em sua totalidade.

Dado que o processo analítico é a parte que se tem maior controle, por ser realizado em condições controladas, os trabalhos realizados pelos setores físico, físico-químico, químico ou metrológico, habitualmente dão maior importância às componentes de incerteza provenientes do processo analítico, desconsiderando assim, a contribuição da incerteza da amostragem, sob a incerteza de medição.

Tradicionalmente, é atribuída a seguinte informação ao processo de amostragem: “a amostra deve ser representativa da população”; entretanto, mesmo com essa premissa, quase dogmática, há pouca dedicação para se desenvolver e estudar essa parte do processo, de modo que ainda não se reconhece a relevância da incerteza da amostragem. Assim, muitas vezes, o processo de amostragem é realizado por profissionais não tão experientes, ainda que essa incerteza possa interferir significativamente no resultado final [2,11].

Assim, este trabalho tem por finalidade apresentar casos reais e um modelo simulado, avaliando a relação entre a incerteza da amostragem frente à incerteza analítica.

## 1.2 Motivação

A exigência por estudos envolvendo a incerteza de amostragem ainda não é expressiva, pois realizar pesquisa na área requer tempo e custos. Entretanto, a literatura relata a importância da avaliação da incerteza referente ao processo de amostragem. Contudo, poucos estudos se dedicaram a revelar quão significativa esta pode ser.

Os trabalhos realizados considerando amostragem são recentes e não se aprofundaram nesta questão. Tem sido cômodo considerar o alvo da amostragem como uma amostra representativa da população, mas não descrever e expressar o

quanto a variabilidade dessa amostra está sendo relevante. Thompson chega a usar a expressão “despertar os cães raivosos da amostragem”, para descrever o quanto é complicado considerar esse processo uma vez que não existem orientações claras, e pouco interesse relativo em desenvolver pesquisas no tema [12].

Na comunidade científica, ainda é uma prática comum ignorar a amostragem, pois não existe uma descrição clara e amplamente difundida de como mensurar sua incerteza, como realizar o processo de amostragem e expressar a incerteza proveniente desse processo, tal como a incerteza analítica do processo pós-entrada do material no laboratório [5].

Existem procedimentos, denominados como "melhores práticas" ou "adequados ao uso", que têm como objetivo descrever e facilitar o processo; contudo, são triviais e não têm a profundidade exigida na prática para o alcance da incerteza [12].

Comparativamente, não existe uma descrição minuciosa (com informações pormenorizadas) de como realizar o procedimento que é tecnicamente complicado quando não apropriadamente instruído; visto que, a literatura disponível é vaga e incipiente quanto à orientação dos profissionais que estão realizando o processo. Com base nessa premissa, a validação da amostragem é bem menos desenvolvida do que a da análise. Ou seja, existem poucas regulamentações que exigem que a amostragem seja acreditada, tanto no Brasil como no exterior e as premissas para garantia de qualidade, quando exigidas, são irrisórias [6].

Desenvolver pesquisas ou agregar confiabilidade a todo o processo de medição desde o planejamento, passando pelo processo de amostragem até a conclusão do processo analítico, requer investimento. No entanto, reduzir a incerteza, com a possibilidade de controlar a qualidade do processo, poderia gerar benefícios muito maiores [2, 12]. Por exemplo, Thompson descreve casos industriais nos quais o investimento no processo de amostragem gerou um ganho líquido substancial, devido à importância dada aos erros provenientes da amostragem. Logo, conhecer e definir bem cada contribuição de incerteza, leva ao controle da qualidade e sua eficiência pode ser garantida.

A comunidade científica precisa desenvolver pesquisas e projetos que visem estimar as incertezas, mais propriamente dita, o aprofundamento do processo que envolve a incerteza de amostragem no que se refere à incerteza de medição. Além do mais, é necessário que se desenvolvam estudos que busquem dar clareza e

compreensão de como realizar o processo de amostragem para assim permitir calcular uma incerteza de medição realista.

Quando se conhecem todas as fases que compõem a incerteza, pode se controlar e avaliar onde, em qual particularidade do processo é mais proveitoso investir para minimizar a incerteza total, se necessário. Neste contexto, o processo de gestão torna-se mais tangível.

Urge a necessidade de investimento de organizações interessadas e envolvidas no processo de medição, rompendo paradigmas para metrologistas e químicos analíticos, a fim de deixar sua zona de conforto e se aprofundarem nessa área.

### 1.3 Objetivos: Geral e Específicos

Esse trabalho tem como objetivo geral avaliar o quão significativo pode ser a incerteza da amostragem na incerteza de medição. E como objetivos específicos, a disseminação da cultura de avaliação de incerteza de amostragem de modo a:

- ✓ Comparar ANOVA clássica, ANOVA robusta, *Range Statistics* pelo método apresentado no Eurachem, 2007 [9] e *Range Statistics* apresentado pelo Eurachem, 2019 [13], para avaliação da incerteza da amostragem;
- ✓ Identificar as premissas necessárias à utilização das metodologias estatísticas;
- ✓ Identificar estudos de caso em que a expressão da incerteza do processo de amostragem seja avaliada à luz da incerteza de medição; e
- ✓ Apontar possíveis melhorias nos casos reais quanto ao cálculo da incerteza do processo de amostragem.

Assim, os resultados desta dissertação poderão trazer diversos benefícios para os setores interessados na incerteza da amostragem, podendo servir de orientação de como desenvolver o processo de amostragem no que diz respeito à incerteza de medição.

## 1.4 Metodologia

Os meios de investigação que serão utilizados para dissertação deste trabalho serão: pesquisa bibliográfica, pesquisa documental e pesquisa experimental.

Com o intuito de apresentar abordagens e metodologias, este trabalho inicialmente realiza uma análise descritiva sobre incerteza de medição, detalhando incerteza de amostragem e incerteza analítica e por fim, modelos matemáticos que são citados e utilizados nesta dissertação.

Em seguida, de natureza predominante quantitativa, este trabalho apresenta o Estado da Arte em uma análise bibliométrica com caráter exploratório e descritivo. De natureza teórico-ilustrativa esta revisão, tenciona contribuir para o desenvolvimento do tema na comunidade científica. Dispondo assim, de uma metodologia de pesquisa bibliográfica para seleção dos artigos científicos que seriam mais relevantes para esta dissertação.

Logo após, são apresentados os materiais e métodos utilizados nos procedimentos experimentais. E em seguida, estudos de casos voltados para a avaliação do impacto da expressão da incerteza do processo de amostragem na avaliação da incerteza de medição, de fim metodológico e aplicado. Nos estudos de casos, são avaliadas quatro técnicas estatísticas: análise de variância clássica (ANOVA Clássica), análise de variância robusta (ANOVA Robusta ou RANOVA) e dois modelos do *Range Statistics*, um apresentado no Eurachem, 2007 [9] e o outro pelo Eurachem, 2019. [13].

## 1.5 Estrutura da dissertação

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos.

No primeiro capítulo é definido o problema de pesquisa, apresentada a motivação, os objetivos geral e específicos, bem como a metodologia e a estrutura da dissertação.

O segundo capítulo descreve a expressão de incerteza de medição, o processo analítico, o processo de amostragem e são apresentados os modelos matemáticos utilizados nesta dissertação.

No Capítulo 3, é apresentado o estado da arte da expressão da incerteza de medição, com uma análise bibliométrica, as ações desenvolvidas pelos órgãos internacionais sobre a incerteza de medição, contribuições significativas na história e casos na literatura que apontaram a importância da amostragem para expressão de incerteza de medição.

Em seguida, no Capítulo 4, são apresentados os materiais e métodos utilizados nos procedimentos experimentais.

Logo após no Capítulo 5 são apresentados e discutidos estudos de casos, detalhando e as incertezas analítica e da amostragem calculadas por quatro diferentes abordagens.

E por fim, no Capítulo 6 são apresentados os resultados, discussão, conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Expressão da incerteza de medição

Neste capítulo, consideram-se formalmente os conceitos relativos à incerteza de medição, úteis para esta dissertação. Na primeira seção, será discutida a incerteza de medição; na segunda seção, será apresentada a incerteza analítica; na terceira, a incerteza de amostragem e na quarta, modelos matemáticos e estatísticos, tais como, Análise de Variância (ANOVA, do inglês *Analysis Of Variance*), Análise de variância Robusta (ANOVA Robusta ou RANOVA) e dois modelos do *Range Statistics*, um apresentado no Eurachem, 2007 [9] e o outro pelo Eurachem, 2019 [13].

### 2.1 Incerteza de medição

A incerteza de medição é definida como sendo “um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão de valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações disponíveis” [14].

#### 2.1.1 Medição

Medição é um procedimento realizado com a finalidade de identificar o valor de uma grandeza específica denominada mensurando. Assim, para determinar o valor do mensurando é necessário definir o método a ser empregado para medição e pormenorizar todo o procedimento e as características do mensurando [9]. De modo a melhor especificar o mensurando, ocasionalmente pode ser necessário considerar diversas grandezas, como temperatura, tempo, pressão, local, população, etc. [9].

Considerando elevada seletividade ou especificidade da resposta, o mensurando (a grandeza medida) é atribuído a apenas uma substância-alvo da determinação ou analito (termo usado pelos químicos analíticos). A função

analítica transforma a magnitude do mensurando em quantidade ou concentração de analito [14].

O resultado reportado de uma medição não é originário de um único valor e nem pode ser o valor único atribuído à quantidade de analito. O resultado reportado é um dos possíveis valores existentes dentro de um intervalo de confiança, ou seja, o valor encontrado é uma estimativa do valor do mensurando, por ser impossível identificar um valor único por conta da própria natureza aleatória dos eventos que influenciam a medição e, por que não dizer, no processo de amostragem e a distribuição do analito na população. Visto que, esta prática ocorre experimentalmente, o resultado dessa medição deve ser relacionado a uma incerteza. Assim sendo, deixar de especificar o mensurando de forma adequada pode levar à não inclusão de uma fonte de incerteza que pode ser significativa à incerteza de medição. Ou seja, a expressão de incerteza de medição deriva-se de diversos fatores característicos do mensurando, da análise, da amostra, etc.

A incerteza deve ser descrita como um intervalo dos valores possíveis caso o processo de medição fosse realizado repetidamente. De modo que, quanto menor for numericamente a incerteza, menor é tal intervalo, ou seja, mais confiável será a estimativa da medição [1, 9].

Uma vez que se têm informações suficientes para caracterizar o mensurando de forma satisfatória e se conhece o processo de medição e todos os fatores que de alguma forma podem influenciar a medição, fica mais palpável definir uma expressão de incerteza fidedigna. Esses fatores podem ser oriundos dos efeitos sistemáticos ou dos efeitos aleatórios, existindo diversos tipos de fontes de incerteza que contribuem para a dispersão do resultado da medição [1]. Assim, ao resultado da medição, deve ser informada a expressão de incerteza a fim de qualificar ou quantificar o resultado. Desse modo o valor de medição poderá ser confrontado com valores de referências oferecidos, normas ou especificações apropriadas, pois o que determina qualidade de uma medição é a expressão de sua incerteza associada [9].

É importante enfatizar ao se desenvolver um estudo, que envolva medições e as expressões de incerteza associadas, que o erro, a precisão, a exatidão e a incerteza são elementos distintos e que não se confundem entre si. O erro é a “diferença entre o valor da medição e o valor de referência” [9]. Já a exatidão e a precisão, no contexto metrológico, não são sinônimos. A exatidão trata do “grau

de concordância entre o resultado de uma medição e um valor verdadeiro do mensurando”. Como a exatidão de medição não representa uma grandeza, não se pode conferir-lhe um valor numérico, assim a medição mais exata seria a que obtivesse o menor erro de medição [14]. Contudo, no contexto químico, a exatidão pode ser representada numericamente pela recuperação e pela recuperação percentual.

A precisão é o “grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas”. Pode-se, assim, conferir-lhe um valor numérico, uma medida dispersão que avalia a variabilidade sob circunstâncias distintas, e que normalmente é apresentada por meio do desvio-padrão, da variância ou do coeficiente de variação.

As Figuras 1 a 4 exemplificam a diferença entre incerteza, erro, exatidão e precisão.

Ao utilizar a Figura 1 como referência, as Figuras 2, 3 e 4 exemplificam diferentes casos envolvendo incertezas, erro, exatidão e precisão, onde  $X$  = Resultado da análise, a média das várias medições e  $\mu$  = Valor de referência para análise.

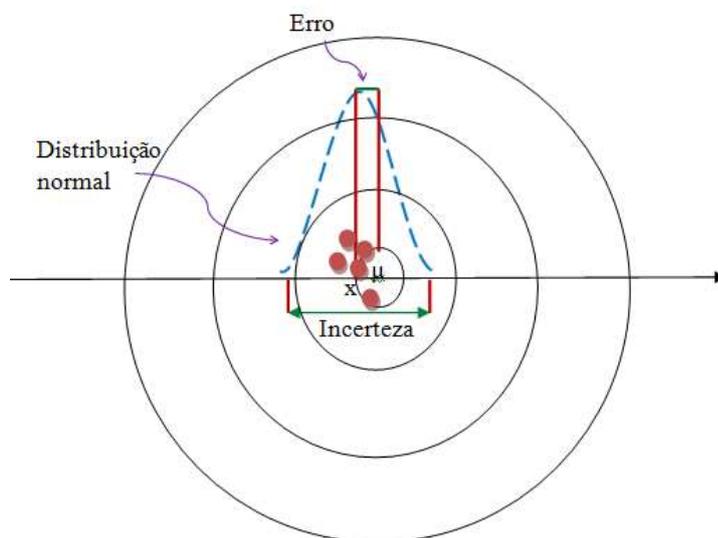


Figura 1 Ilustração representativa para exatidão com um intervalo de erro reduzido e para precisão, uma pequena dispersão.

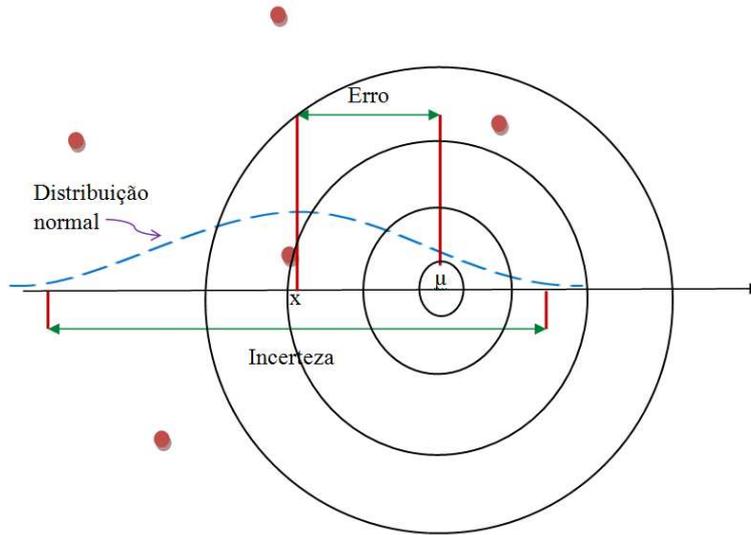


Figura 2 Ilustração representativa para exatidão com um amplo intervalo de erro e para precisão, uma elevada dispersão

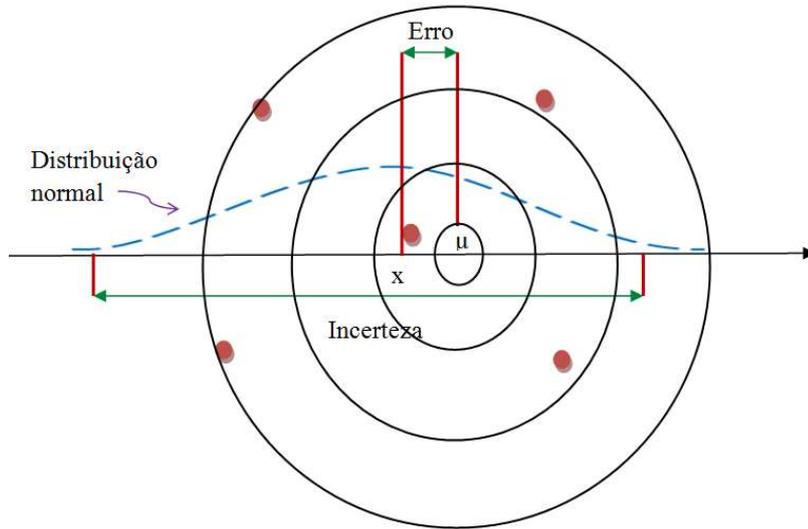


Figura 3 Ilustração representativa para exatidão satisfatória com elevada dispersão para precisão.

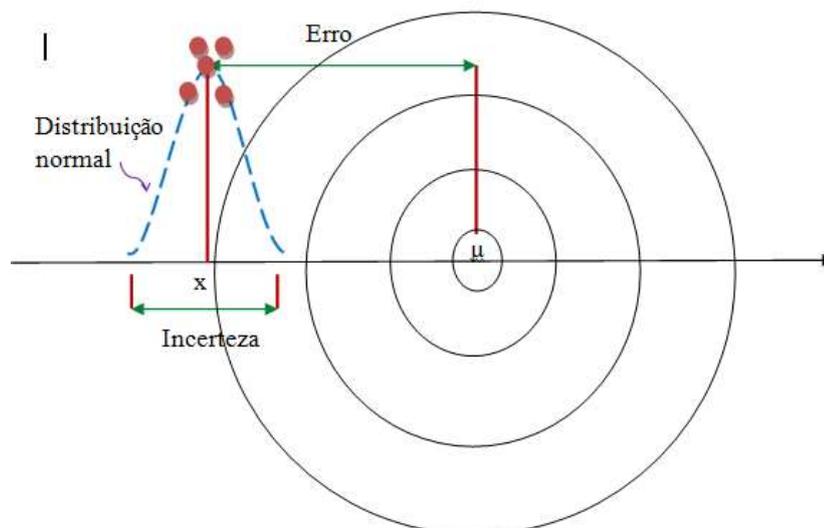


Figura 4 Ilustração representativa para exatidão com um amplo intervalo de erro e uma pequena dispersão, para precisão.

Assim, é possível observar, que ainda que sejam minimizados os efeitos aleatórios e os efeitos sistemáticos sob a exatidão requerida da medição, o resultado da medição como a estimativa do valor do mensurando permanece com sua expressão de incerteza.

O fato que ao ser observada uma fonte de incerteza, pode-se escolher simplesmente descartá-la caso esta não seja substancialmente relevante para a contribuição final da incerteza de medição. Com isso é necessário conhecer as fontes de incerteza e suas magnitudes relativas.

### 2.1.2 Abordagens

Existem diversas abordagens que podem ser usadas para se calcular a incerteza de medição. O EURACHEM 2007 [9], por exemplo, descreve as duas principais, a abordagem empírica e a abordagem de modelagem. Oliveira e Aguiar [10] citam outras três: a abordagem de Barwick e Ellison, o estudo de variabilidade e a aritmética *fuzzy*, existindo assim outras além dessas. Apesar de serem diferentes estas abordagens não se excluem nem se limitam, sendo que o emprego pode variar entre os diversos materiais a serem amostrados.

### **2.1.2.1 Abordagem empírica**

A abordagem empírica é a mais utilizada por abranger diversos sistemas de medição e aplicações de acordo com o estado físico do meio. Nessa abordagem, não é necessário se aprofundar no detalhamento das fontes de incerteza, para estimar a incerteza de medição. Este é um diferencial significativo, pois nem sempre há recursos financeiros ou de tempo disponível para tal. Ela pode ser desenvolvida por meio de 4 métodos: i) replicada, ii) protocolos, iii) ensaio colaborativo na amostragem – CTS e iv) teste de proficiência de amostragem – SPT [9].

O método por replicada utiliza apenas um amostrador e um protocolo de amostragem. Este é o método mais simples, que demanda menos tempo e menos custo. No método de Protocolos, utiliza-se um amostrador e vários protocolos de amostragem. No método CTS, são vários amostradores e apenas um protocolo; enquanto que, no método SPT, são vários amostradores e vários protocolos utilizados no processo de amostragem. Outro método também citado é o de variografia que é empregado particularmente em casos que envolvam variações espaciais e/ou temporais que são significativas na concentração de contaminantes [9].

A desvantagem da abordagem empírica está exatamente na simplicidade da não necessidade de detalhamento das fontes de incerteza. Dado que não se conhecem profundamente as fontes, não se pode definir qual é mais significativa e qual tem menor influência sobre a incerteza. Impedindo assim, caso seja possível e haja interesse, empenhar-se em minimizar de modo pontual fontes de incerteza específicas.

### **2.1.2.2 Abordagem de modelagem**

A abordagem de modelagem é comumente utilizada nas medições analíticas. Contudo, inicialmente esta abordagem não era utilizada no processo de amostragem, neste processo, sua utilização se deu tardiamente. A modelagem detalha, estima e avalia as contribuições de cada fonte de incerteza aglomerando-as de modo a adquirir uma incerteza padrão combinada. Por meio desse método, é

possível identificar quais fontes de incerteza que foram quantificadas e a representatividade de cada uma delas. A desvantagem dessa abordagem é que, por vezes, exige medições detalhadas que variam de acordo com o alvo de amostragem. Dado que o método não é simplificado, ou seja, exige o detalhamento das fontes de amostragem, ele acaba por se tornar mais oneroso em relação à abordagem empírica [9].

### 2.1.2.3 Abordagem de Barwick e Ellison

A abordagem de Barwick e Ellison utiliza três fatores diferentes do método de validação a fim de avaliar a incerteza: precisão, recuperação e robustez.

Para estimar a incerteza referente à recuperação, Barwick e Ellison apresentaram diversas opções como análise de materiais de referência certificado (MRC), fortificação (*spiking*) e comparação com um método de referência [10].

### 2.1.2.4 Estudo de variabilidade: somente a partir dos dados de robustez

Diferentemente da proposta de Barwick e Ellison, que utiliza os três aspectos do método de validação em conjunto, o estudo de variabilidade considera as variações resultantes de planejamento de experimentos. Esta abordagem considera que para dados com distribuição normal, a precisão advinda dos testes de robustez se equivale à avaliação de incerteza, em condições de reprodutibilidade [10].

### 2.1.2.5 Aritmética *fuzzy*

Uma vez que o número *fuzzy* é aquele que pode ser escrito de forma a representar um conjunto de valores (fechado e limitado), tem-se que  $[A^\alpha] = [a_1^\alpha, a_2^\alpha, \dots, a_n^\alpha]$  onde  $\alpha \in [0,1]$ . De modo que  $[a_1^\alpha, a_2^\alpha, \dots, a_n^\alpha]$  é uma função de pertinência de  $[A^\alpha]$  para estimar "a". Para tanto, deve-se optar pela função que mais se aproxima do comportamento da variável medida. Assim, por meio da aritmética *fuzzy* é possível obter os resultados dos cálculos juntamente com suas

incertezas, pois a variável deixa de ser considerada um valor numérico de uma grandeza medida e passa a ser uma função de pertinência que mais se aproxima do provável valor [10].

### 2.1.3 Fontes de incerteza

A incerteza está associada aos processos como calibração de equipamentos, nas respostas dos instrumentos, na preparação de padrões, nos ensaios de medição, na metrologia legal, no controle de risco, etc. Conhecer cada processo e as fontes de incerteza presentes que influenciam na incerteza de medição é de suma importância. Contudo, as fontes de incerteza não estão presentes unicamente nos processos, mas também nas condições ambientais, nos operadores, na amostragem, entre outros fatores conhecidos (e não conhecidos também) [1,15].

O EURACHEM 2007 [9] fundamentado em Gy [16] identificou diversos tipos de fontes de incerteza, entre eles, uma relativa à amostragem e outra relativa à preparação da amostra, conforme apresentado na Tabela 1. Como forma de simplificar o modelo estatístico para o processo, a literatura agrupou em apenas quatro classes de fontes, conforme apontado na Tabela 2.

Tabela 1 – Algumas fontes de incerteza na amostragem e preparação de amostras, adaptadas da referência [16].

Amostragem	Preparação de amostra
-Heterogeneidade (ou não homogeneidade)	- Efeitos de homogeneização e /ou subamostragem
-Efeitos da estratégia de amostragem específica (por exemplo, aleatória, estratificada aleatória, proporcional, etc.)	- Secagem
-Efeitos do movimento do meio a granel (particularmente seleção de densidade)	- Fresagem
-Estado físico do granel (sólido, líquido, gás)	- Dissolução
-Efeitos de temperatura e pressão	- Extração
-Transporte e conservação da amostra	- Contaminação
	- Erros de diluição
	- (Pré-) Concentração

Tabela 2 – Contribuições da incerteza na abordagem empírica.

Processo	Classe de efeito	
	Aleatório (precisão)	Sistemático (tendência ou viés)
Análise	Variabilidade analítica (contribuição combinada de efeitos aleatórios)	Viés analítico (efeito combinado de fontes de viés)
Amostragem	A variabilidade da amostragem (dominada pela heterogeneidade e variações do operador)	Viés de amostragem (efeito combinado de viés de seleção, tendência do operador, etc.)

Para melhor definir e exemplificar, a literatura apresenta uma categorização mais simples com o objetivo de estimar as contribuições de incerteza utilizando uma abordagem empírica, como apresentado na Tabela 3. Contudo, o profissional responsável por tratar de cada grupo de incerteza, deve certificar que todas as fontes de incerteza significativas referentes ao seu processo sejam quantificadas.

Deve-se ter cuidado ao utilizar esta caracterização, pois a diferenciação entre efeitos aleatórios e efeitos sistemáticos, a depender do contexto, pode gerar equívoco quando são generalizados [1].

Tabela 3 – Estimativa de contribuições de incerteza na abordagem empírica.

Processo	Classe de efeitos	
	Aleatório (precisão)	Sistemático (tendência ou viés)
Análise	por exemplo, análises duplicadas	por exemplo, Materiais de referência certificados
Amostragem	Amostras duplicadas	Objetivo de amostragem de referência, ensaio de amostragem inter-organizacional

De acordo com JCGM 100:2008 [1], a fonte de incerteza vinculada ao método de medição é a mais complexa de se quantificar. Caso o método utilizado apresente menor dispersão que outros métodos, o grau de dificuldade para se quantificar as fontes aumenta. Contudo, vale ressaltar que existem diversos

métodos pouco explorados. Dentre os métodos conhecidos quando comparados entre si, ainda que apresentem resultados diferentes são de iguais eficácia, pois não apresentam uma variabilidade significativa entres os resultados adquiridos, isto quando são realizados de modo correto, considerando a limitação de cada um [1].

#### 2.1.4 Incerteza padrão

Dado que o mensurando tem  $n$  variáveis que o determina, é necessário um modelo matemático para representar e contabilizar essa relação por meio de uma função. Cada variável deve ser analisada de modo que ela não seja contabilizada mais de uma vez e ao mesmo tempo, nenhuma variável significativa ao modelo deixe de ser contemplada no modelo matemático [1, 15]. As grandezas que estão associadas, de alguma forma ao processo de medição, podem ser estatisticamente dependentes/correlacionadas ou independentes/não correlacionadas. Quando a incerteza proveniente desta medição é expressa por meio do desvio-padrão é caracterizada como incerteza padrão. Em contraste, ao ser derivada de diversas grandezas não correlacionadas entre si, a incerteza padrão torna-se incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  [1] como indicado na equação 2, onde  $x_i$  = são as estimativas de entrada para os valores das  $n$  grandezas;  $y$  = estimativa do mensurando e  $u(x_i)$  = incerteza-padrão avaliada.

Para  $y = f(x_1, \dots, x_n)$

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2(y)} \quad (2)$$

Em que  $c_i \cong \partial f / \partial x_i$ ,  $u_i(y) \cong |c_i| u(x_i)$

Caso haja correlação entre as fontes de incertezas

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-j} \sum_{j=i+1}^n c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j)} \quad (3)$$

### 2.1.5 Avaliação de incerteza tipo A e incerteza tipo B

Os modelos de avaliação da incerteza padrão indicados pelo GUM são definidos como incerteza tipo A e incerteza tipo B, que dependem das suas fontes de incerteza pois geram o desvio-padrão e as distribuições de probabilidades a elas relacionadas [9, 15]. A incerteza padrão do tipo A utiliza uma gama de observações para expressar a esperança matemática por meio de sua função densidade de probabilidade. Entretanto, a incerteza padrão do tipo B utiliza outros meios que não a análise estatística, meios que podem ser especificação de fabricantes, histórico de desempenho, informações disponíveis de medição, faixa de condições ambientais, etc. Assim, dados conhecidos previamente para o cálculo de sua função densidade de probabilidades e variâncias são utilizados [15].

A incerteza-padrão do tipo B é capaz de ser tão fidedigna quanto a incerteza padrão do tipo A, principalmente quando se tem poucas observações estatisticamente independentes.

### 2.1.6 Incerteza expandida

Nem sempre o intervalo referente à incerteza padrão sacia as demandas correspondentes de alguns setores como industriais, saúde, aplicações comerciais, segurança, etc. Assim sendo, o *Working Group* e Recomendações do CIPM, INC(1981) admitiram a utilização de uma incerteza expandida ( $U$ ), que consiste na utilização de um escalar ( $k$ ), fator de abrangência, capaz de ponderar a incerteza padrão em função dos seus graus de liberdade, para um determinado nível de confiança

$$U(y) = ku_c(y) \quad (4)$$

Para uma abrangência ao nível de confiança de 95,45 %, considerando distribuição normal, utiliza-se  $k = 2$ . Contudo se  $N < 30$ , utiliza-se a distribuição  $t$ -student para calcular o valor de  $k$  [1, 9, 15].

### **2.1.7 Repetibilidade**

Determina-se repetibilidade quando a expressão de incerteza é proveniente de sucessivas medições realizadas sob as mesmas condições, ou seja, mesmo local, observador, instrumento de medição, etc, e em um pequeno intervalo de tempo. O desvio-padrão desses valores é uma componente do tipo A para a expressão de incerteza da média; contudo, nem sempre é possível reproduzir diversas medições sob as mesmas condições. Neste caso, talvez seja possível estimar a repetibilidade do processo por meio de diversos métodos, utilizando para isto o histórico de medições que foram realizadas previamente. [9, 14, 15].

### **2.1.8 Precisão intermediária**

A precisão intermediária é obtida quando as medições são realizadas sob as mesmas condições, ou seja, mesmo local, observador, instrumento de medição, etc, e em um longo período de tempo. Alternativamente, a precisão intermediária pode ser obtida quando as medições são realizadas em sua maior parte, sob as mesmas condições, havendo pequena variabilidade em algumas condições [14].

### **2.1.9 Reprodutibilidade**

Quando a expressão de incerteza é proveniente de sucessivas medições em um mesmo objeto ou objeto similar e realizadas sob diferentes condições, incluindo diferentes locais, define-se como reprodutibilidade do processo, existindo assim diversos métodos para estimar a reprodutibilidade, como carta de controle de amplitude, um estudo utilizando itens de calibração que foram diversas vezes medidos em  $n$  amostras, etc [9, 15].

Assim a condição de reprodutibilidade segundo o VIM é “Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem diferentes locais, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares” [14].

## 2.2 Incerteza analítica

A incerteza do processo analítico faz parte do processo de medição que acontece após o processo de amostragem. Os processos desenvolvidos durante a medição analítica podem utilizar como referência estudos de validação de métodos que são previamente realizados. Assim, os químicos que estão realizando a análise já conhecem previamente alguns fatores de incerteza que possivelmente influenciam a incerteza analítica, pois estes estudos indicam aspectos que, como fontes de incerteza, podem influenciar na incerteza do processo analítico.

Os estudos de validação de métodos utilizam parâmetros para avaliar os métodos que serão utilizados. Alguns desses parâmetros que são apontados por Ellison e Williams [17] são: precisão, tendência, linearidade, limite de detecção, robustez e seletividade/especificidade [17].

## 2.3 Incerteza da amostragem

Como citado, todo processo de medição passa por uma série de etapas e cada uma contribui de alguma forma para a expressão de incerteza que é própria da medição. Assim, no processo de amostragem, há fontes de incerteza provenientes do conjunto das etapas da amostragem. Para identificar essas fontes de incerteza da amostragem, é importante descrever minuciosamente todo o processo para se observar o máximo possível das fontes de incerteza provenientes da amostragem.

A amostra é o subconjunto finito da população. A necessidade de tomar uma amostra vem do fato de que raramente é possível analisar toda a população de interesse para o estudo a ser realizado, por vários motivos plausíveis, como dificuldade de acesso à população, tempo gasto, investimentos financeiros, etc. Assim, é conveniente utilizar uma amostra representativa, para se obter informações sobre a população [9, 18].

Uma das definições do processo de amostragem está descrita na NBR ISO/IEC17025 [4] como sendo “um procedimento pelo qual uma parte de uma substância, material ou produto é coletado para produzir uma amostra

representativa do todo para ensaio ou calibração; contudo basta ser uma amostra representativa do todo para por si só carregar uma incerteza intrínseca”.

Por mais que a descrição de todo o processo de amostragem, de forma minuciosa, ajude a identificar suas respectivas fontes de incerteza, isto dificilmente será o suficiente, para determinar todas as fontes de incerteza provenientes desse processo. Em alguns aspectos é impossível pormenorizar um processo em sua menor partícula, desse modo os protocolos de amostragem nunca são perfeitos. Especificar com total confiabilidade algumas grandezas pode ser impossível e, fica a cargo do amostrador, definir até qual nível será especificada a unidade de medida ou os números de casas decimais estabelecidas a serem consideradas de uma certa grandeza. Por exemplo, na amostra duplicada é impossível realizar novas medições exatamente no mesmo local e no mesmo tempo pois é impossível especificar exaustivamente componentes, como o tempo envolvido [15].

### **2.3.1 Teoria da amostragem**

A teoria da amostragem se desenvolveu independentemente do processo de medição. O processo de amostragem compreende na retirada de uma parcela da população de interesse a fim de analisá-la e fazer inferência sobre a população. A população é o conjunto de elementos com pelo menos uma característica de interesse comum, sendo a amostra um subconjunto representativo da população. Uma amostra que contenha toda a população de interesse é caracterizada por censo, ou seja, quando o subconjunto da população apresenta todos os elementos pertencentes ao conjunto da população [18]. Idealmente, a amostra deve ser representativa do todo no que se trata das variáveis de interesse para o estudo. Assim a amostra deve apresentar as mesmas características da população [18].

Alvo da amostragem pode ser definido como a quantidade de material específico, separado em um determinado momento, que a amostra pretende representar [9]. O objetivo da amostragem deve ser definido antes do plano de amostragem. De maneira geral, aponta-se que quanto maior a quantidade de elementos amostrais, mais fidedigna é a análise da amostra. Contudo, isso não se configura uma absoluta verdade estatística quando se fala em significância. Existe

um valor ótimo para a quantidade de elementos amostrais, a partir do qual se pode inferir significativamente sobre a população, sem a necessidade de analisá-la por completo ou sem a necessidade de um número de amostras muito elevado. Após alcançar este valor ótimo, mesmo que se aumente a quantidade de elementos da amostra, a variação da representatividade sobre a população é pequena [18].

Planejar uma pesquisa, classificar quanto ao tipo e definir alguns critérios no plano amostral é essencial na fase inicial. Algumas amostras são definidas quanto à participação do pesquisador (por experimentação ou levantamento), quanto ao objetivo da análise (descritiva ou analítica), quanto à complexidade dos dados (univariado ou multivariado) e quanto à amplitude da coleta (censo ou amostra). Dentro deste contexto, existem dois tipos básicos de amostragem: i) amostragem probabilística e ii) amostragem não probabilística. Na amostragem probabilística, todos os elementos da população têm probabilidade conhecida e diferente de zero de serem selecionados; contudo, isso só é possível se a população for finita e totalmente acessível. Já na amostragem não probabilística, a seleção dos elementos da população é subjetiva, podendo ser infinita ou não ser completamente acessível, ficando assim condicionada ao discernimento do pesquisador/amostrador para definir o meio que será realizada a seleção da amostra.

Levando em conta a amostragem probabilística e a não probabilística, Bolfarine e Bussab classificam em quatro os tipos de amostragem; por meio da definição dos procedimentos de seleção e quanto ao critério utilizado pelo amostrador, tipifica por critério objetivo e subjetivo. A Tabela 4 resume essa classificação [19]. Desse modo, quando o procedimento apresentado for probabilístico e o critério for objetivo, define-se como amostras probabilísticas. Quando o procedimento de seleção utilizado for probabilístico e o critério do amostrador subjetivo, define-se como amostras quase aleatórias. Já quando o procedimento utilizado não for probabilístico e o critério escolhido for objetivo, denomina-se como amostras criteriosas. Finalmente, quando o procedimento empregado for não probabilístico e o critério subjetivo, denomina-se amostras intencionais [19].

Tabela 4 - Tipos de amostra

Critério do amostrador	Procedimento de seleção	
	Probabilístico	Não Probabilístico
Objetivo	Probabilísticas	Críticas
Subjetivo	Quase aleatórias	Intencionais

A amostragem probabilística apresenta diversos métodos a serem desenvolvidos. Porém, neste trabalho são expostos alguns dos principais. Na Amostragem Aleatória Simples, os elementos da população têm a mesma probabilidade de pertencer à amostra, e todas as amostras têm a mesma probabilidade de ocorrer [18, 19]. Na Amostragem Sistemática, os elementos da população são ordenados de modo a possibilitar a retirada dos elementos da amostra em uma periodicidade especificada. Por exemplo, em uma linha de produção a cada 100 elementos retira-se 1 para a amostra. A vantagem desse método é a de se conhecer bem cada elemento da amostra, a desvantagem é a possibilidade de não observar efeito de sazonalidade, visto que a periodicidade da retirada da amostra pode acompanhar a sazonalidade existente [18, 19]. Na Amostragem por Conglomerados, a população é dividida em subconjuntos e a amostra é retirada de cada subconjunto [18, 19]. Na Amostragem Estratificada, assim como na amostragem por conglomerados, a população é dividida em subconjuntos denominados estratos, contudo tem-se o cuidado para que os elementos de cada estrato sejam homogêneos e os estratos heterogêneos entre si. A amostra é retirada de cada estrato [18, 19].

Nem sempre é viável realizar estudos por meio da amostragem probabilística, pois muitas vezes o pesquisador se depara com uma situação que requer a amostragem não probabilística e assim como na amostragem probabilística, existem diversos métodos de seleção de amostras.

Na Amostragem por Conveniência, nem todos elementos da população são acessíveis para constituir a amostra. A população é separada em dois tipos, àquela que é objeto de interesse da pesquisa; contudo, não é integralmente acessível (denominada população objeto), e àquela que seus elementos estão disponíveis para seleção (denominada população amostrada). Caso os elementos da população amostrada tenham as mesmas características que sejam relevantes à pesquisa que

a população objeto, esta amostragem será equivalente à amostragem probabilística [18,19].

Na Amostragem Intencional, o amostrador seleciona intencionalmente os elementos da amostra, observando quais elementos são representativos da população [18, 19].

Na Amostragem a Esmo, o amostrador busca selecionar, de modo aleatório, os elementos da amostra, contudo sem utilizar para isto técnicas de aleatoriedade. Como regra, quando a população é homogênea essa amostragem é equivalente à probabilística [18, 19].

Quando a população é formada por material contínuo, ou a população de interesse é composta de material líquido ou gasoso, o amostrador é levado a homogenizá-lo e assim retirar a amostra a esmo, o que retornaria ao caso exposto anteriormente, levando o processo a se tornar equivalente à amostragem probabilística [19, 20].

Vale destacar que bem como as características discreta ou contínua, o estado físico da população de interesse também poderá interferir diretamente no processo de amostragem. Assim, amostras em que os elementos encontram-se em estado físico gasoso, líquido ou sólido, respondem de forma diferente ao processo de amostragem, necessitando então de cuidados distintos durante o processo de amostragem [20].

A estatística indutiva é apontada como a ciência que busca inferir formulações probabilísticas sobre a população, fundamentando-se em análises das amostras. Para se utilizar métodos da estatística indutiva, é necessário que a amostra seja probabilística. Entretanto, como dito anteriormente, nem sempre é possível adquirir amostras com essa característica por vários motivos [18, 19].

Desse modo, ainda que na amostragem não probabilística não sejam utilizados métodos científicos durante a seleção da amostra, pois o processo de amostragem envolve suposições ou julgamentos subjetivos, o que macula os resultados e corrompe o propósito da amostra. Pesquisadores lançam mão do bom senso e utilizam métodos não probabilísticos, mas que sejam equivalentes aos probabilísticos, dispondo assim de métodos estatísticos que permitam inferir concepções sobre a população [18, 19].

Uma das etapas imprescindíveis do processo de amostragem é a coleta de dados. Urge que esta seja feita com propriedade, cuidado e de forma tecnicamente

perfeita, caso contrário de nada adiantaria o melhor plano amostral, a definição de qual método de amostragem ou todas as metodologias estatísticas existentes. A inferência sobre a população estará fadada ao erro e todo trabalho de pesquisa pode perder sua qualidade. Assim, uma parte essencial do processo de amostragem é o recrutamento e treinamento do amostrador, verificação e registro do processo de coleta, preparação e transcrição dos dados. Uma coleta de dados devidamente realizada é o primeiro passo para a materialização da qualidade de dados, de uma banco de dados robusto e análises estatísticas que agreguem valor à pesquisa [18, 19].

A incerteza proveniente do plano amostral é derivada apenas do processo de amostragem, e quando esse processo é probabilístico, esta incerteza é estimada por meio do desvio-padrão. A incerteza, proveniente de outros fatores diferentes dos amostrais é independente do plano amostral, ainda que apareçam em qualquer fase do levantamento amostral [18,19].

Referente à incerteza de medição proveniente da amostragem, o Eurachem, 2007 [9] identifica oito tipos de fontes de incerteza da amostragem. Segundo Gy [16], as fontes de incerteza de amostragem são caracterizadas em Erro total da análise (TAE), Erro de seleção pontual (ESP), Erro de amostragem fundamental (FSE), Erro de segregação e agrupamento (GSE), Erro de delimitação de incremento (IDE), Erro de extração de incremento (IEE), Erro de processamento de incremento (IPE) e Erro de ponderação (SWE). Ainda que a teoria da amostragem apresentada por Gy [16] seja aplicada a diversas matrizes por falta de pesquisas, normas, orientações técnicas específicas para cada matriz, este trabalho desenvolvido foi direcionado especificamente para o campo da geologia.

Conhecer previamente as características de interesse e a população a ser estudada é de suma importância e levam à melhor definição de qual metodologia de amostragem pode ser empregada. Uma informação importante que além de definir a metodologia influencia significativamente como fonte de incerteza, é conhecer os elementos e determinar previamente se há heterogeneidade entre eles ou se são homogêneos. Heterogeneidade ocorre quando os elementos de uma população ou amostra diferem entre si de acordo com as características de interesse do pesquisador. Por outro lado, a homogeneidade se refere à situação quando os elementos de uma população ou amostra são semelhantes em suas características de interesse do estudo a ser realizado.

Em uma mesma população, os elementos da amostra podem ser homogêneos dentro da amostra e heterogêneos entre amostras. A heterogeneidade é uma fonte de incerteza da amostragem bem conhecida e delineada no meio científico [9]. Ainda de acordo com o Eurachem 2007 [9], a heterogeneidade dos elementos pode ser dividida em Heterogeneidade da Constituição (CH) em que os elementos são naturais e propriamente heterogêneos (moléculas, íons, grãos) e a Heterogeneidade da Distribuição (DH) que ocorre quando as partículas não são distribuídas aleatoriamente no alvo de amostragem [9].

Existem diversos testes estatísticos que podem ser utilizados objetivando conhecer melhor o comportamento da amostra, permitindo assim ao pesquisador fazer um melhor uso dela. Por exemplo, o teste Qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e a Tabela de contingência que são utilizados para verificar se os elementos das amostras são independentes.

### 2.3.2 Tamanho da amostra

O tamanho da amostra é uma questão que deve ser analisada caso a caso. Uma amostra muito grande traz informações mais confiáveis da população, contudo nem sempre é possível adquirir uma amostra razoavelmente grande por questões orçamentarias, tempo, ou até mesmo por conta da indisponibilidade. Uma amostra que não seja representativa da população traz consigo resultados inconclusivos. Então, é necessário encontrar um valor ótimo para o tamanho da amostra, que represente bem a população, mas que não seja tão custoso, não demande tempo excessivo e seja acessível. Questões como o tipo de variável (nominal, ordinal ou intervalar) e o tamanho da população (finita ou infinita) interferem no cálculo para definição do tamanho da amostra [18, 20].

As equações 5 a 8 oferecem parâmetros básicos para o desenvolvimento de algoritmos específicos para determinar o número de objetos amostrados ( $n$ ) de acordo com a composição e características da população de interesse a ser amostrada [18].

Para variável intervalar com população infinita

$$n = \left( \frac{Z\sigma}{d} \right)^2 \quad (5)$$

Variável intervalar com população finita

$$n = \frac{Z^2 \sigma^2 N}{d^2(N - 1) + Z^2 \sigma^2} \quad (6)$$

Variável nominal ou ordinal com população infinita

$$n = \frac{Z^2 \hat{p} \hat{q}}{d^2} \quad (7)$$

Variável nominal ou ordinal com população finita

$$n = \frac{Z^2 \hat{p} \hat{q} N}{d^2(N - 1) + Z^2 \hat{p} \hat{q}} \quad (8)$$

Onde:  $Z$  é o fator normalizado da distribuição normal padrão a um nível de confiança pré-estabelecido (anexo I);  $\sigma$  é o desvio-padrão populacional;  $d$  é o erro amostral;  $N$  é o tamanho da população;  $\hat{p}$  é a estimativa da proporção de um dos níveis da variável escolhida; e  $\hat{q}$  o complementar de  $\hat{p}$ . Assim:

$$\hat{q} = 1 - \hat{p} \quad (9)$$

Jarvis e Hedges [21], em um estudo envolvendo exames microbiológicos em alimentos, apontaram que em uma amostragem sem reposição, com dados que seguem uma distribuição normal, ainda que heterogêneos, 8 unidades amostrais em duplicadas são o suficiente para adquirir uma representatividade significativa. Ainda que seja notório que o aumento do tamanho da amostra melhore a significância dos resultados, para o caso de exames microbiológicos em alimentos, quando o tamanho da amostra é maior que 12, a melhoria da significância é relativamente menor, não enriquecendo significativamente a pesquisa e quando menor que 8, não é suficientemente representativa da população, ou seja  $8 \leq n \leq 12$ . Caso os dados de interesse se distanciem da normalidade, transformações matemáticas podem ser utilizadas para corrigir este efeito. Entretanto, se ainda assim os dados não se aproximarem de uma distribuição normal,  $n$  deverá ser bem maior que 12 para alcançar a mesma significância. Após a seleção da amostra são necessárias manipulações estatísticas capazes de inferir informações relativas aos dados úteis à pesquisa [21, 22].

## 2.4 Modelos matemáticos para estimar incerteza de medição

### 2.4.1 Análise de Variância Clássica (ANOVA Clássica)

A análise de variância conhecida como ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*, é um teste estatístico utilizado para verificar a existência de diferença significativa entre médias e se os fatores exercem influência nesta diferença. Se o teste indicar que as médias são estatisticamente iguais, isso significa que qualquer diferença entre suas estimativas é fruto de erro amostral e não pode ser associada ao fator ou fatores em estudo [23, 24].

A ANOVA é testada em duas hipóteses:  $H_0$ , hipótese nula, que testa se as médias,  $\mu$ , são iguais e  $H_1$ , hipótese alternativa, testa se existe ao menos um par de médias com diferenças significantes.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_k$$

Para realizar a análise é necessário fazer as seguintes pressuposições: i) Distribuição normal; ii) Amostras Independentes; iii) Variância constante (homocedasticidade); iv) Ausência de dados discrepantes (*outliers*) [23, 24].

A ANOVA pode ser utilizada em experimentos de um fator, dois fatores e experimentos de dois fatores com repetição.

Ainda que o Eurachem 2007 apresente a ANOVA com fator duplo como uma metodologia para o cálculo da expressão de incerteza, e apresente a ANOVA Robusta como uma opção para presença de dados discrepantes, ele não cita os pré-requisitos necessários para que a utilização da ANOVA seja eficiente.

#### 2.4.1.1 Normalidade

A normalidade pode ser verificada por diversos métodos, por exemplo, um dos mais simples é por meio de análises gráficas, como histogramas. Há também testes estatísticos como Shapiro Wilk, Kolmogorov-Smirnov e Anderson-Darling, que são capazes de verificar se os dados tendem à distribuição normal. Outro modo é pelo grau de simetria da distribuição, pois uma distribuição simétrica se aproxima à distribuição normal.

A literatura indica o teste Kolmogorov-Smirnov e o Anderson-Darling para amostras em que  $n$  é maior que 50, sendo o Anderson-Darling para variáveis contínuas. Para  $n$  menor que 50, indica-se o teste Shapiro Wilk, que é reconhecido como superior para o teste de normalidade [24].

Quando a distribuição dos dados não se aproxima da distribuição normal, é possível normalizar os dados por meio de transformações matemáticas. Aplicar o logaritmo aos dados originais é um dos métodos mais simples para isto.

### 2.4.1.2 Independência

A verificação de independência poderá ser feita por meio de gráficos de resíduos, teste Durbin-Watson, teste Qui-Quadrado ( $\chi^2$ ), entre outros. Um dos meios para observar se há independência é utilizando o cálculo de autocorrelação. Assim, testa-se a hipótese de  $H_0$  para a existência de independência e  $H_1$  para a não existência de independência [23] onde:

$H_0$ : autocorrelação = 0; existe independência.

$H_1$ : autocorrelação  $\neq$  0; não existe independência.

Ao utilizar o teste de Durbin-Watson, é necessário certificar-se previamente de que a amostra segue a distribuição normal. O artifício a ser utilizado é de acordo com o nível de significância  $\alpha$ , tamanho da amostra e número de tratamentos. A Tabela de Durbin-Watson especifica se há independência ou não [23, 24]. Assim

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n (e_i - e_{i-1})}{\sum_{i=1}^n e_i^2} \quad (10)$$

Por meio do teste de Durbin-Watson, observa-se os intervalos para  $D$  da seguinte forma:

$0 \leq D \leq dL$	Indício de autocorrelação positiva
$dL \leq D < dU$	Zona de indecisão
$dU \leq D < 4-dU$	Ausência de autocorrelação
$4-dU \leq D < 4-dL$	Zona de indecisão
$4-dL \leq D \leq 4$	Indício de autocorrelação negativa

De modo que  $e_i$  é o erro no período de tempo  $i$ ;  $dL$  é o limite inferior;  $dU$  é o limite superior. Assim com auxílio da Figura 5, pode-se verificar os intervalos de  $D$  que indicam indícios da autocorrelação ou de indecisão.

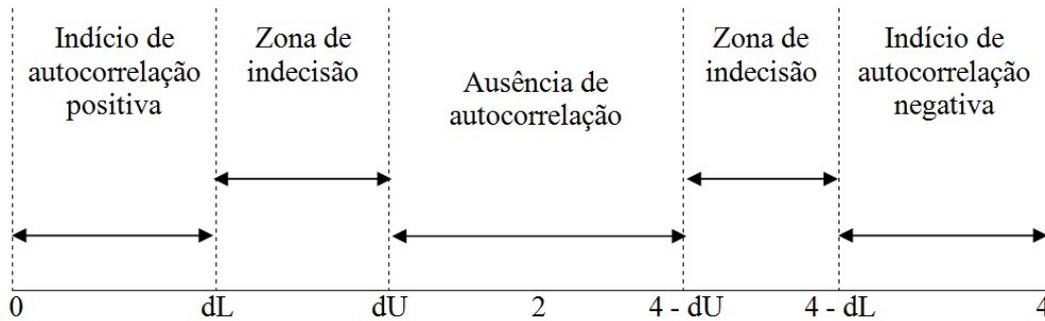


Figura 5 Intervalo para o teste de Durbin-Watson.

Contudo quando os dados não são padronizados, deve-se optar por um teste não paramétrico, como o teste Qui-Quadrado.

A Tabela  $\chi^2$  é utilizada como parâmetro para avaliação das hipóteses em teste (anexo II). Assim se  $\chi^2_{Tabelado} < \chi^2_{Calculado}$ , a hipótese de independência é rejeitada, mas se  $\chi^2_{Tabelado} > \chi^2_{Calculado}$ , a hipótese de independência não pode ser rejeitada a um nível significância previamente estipulado.

### 2.4.1.3 Homogeneidade de variâncias

Quando se evidencia que o conjunto de dados apresenta homogeneidade de variâncias, se diz que o conjunto de dados é homocedástico. Esta homocedasticidade é designada quando a variância é a mesma estatisticamente em todos os níveis dos dados a serem analisados. Existem diversos meios para se verificar se há homocedasticidade no conjunto de valores amostrados, desde análises gráficas a diversos testes estatísticos como Cochran, Bartlett, ou Levene.

Nenhum teste de homogeneidade de variâncias supera outro em todas as variáveis que envolvem o poder do teste e a sua precisão, contudo o mais indicado pela literatura quando a amostra tende à normalidade é o teste de Bartlett, e quando não, o teste de Levene [25] é o indicado. Para o teste de Bartlett, a estatística teste é:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) \ln(s_c^2) - \sum_{i=1}^k (n_i - 1) \ln(s_i^2)}{1 + \frac{1}{3(k-1)} \left[ \sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i - 1} - \frac{1}{\sum_{i=1}^k (n_i - 1)} \right]} \quad (11)$$

$n_i$  é o número de repetições do grupo  $i$ ;

$k$  é o número de tratamentos;

$s_i^2$  é a variância do tratamento  $i$ ; e

$s_c^2$  é a variância conjunta.

Em que na hipótese nula,  $H_0$ , as variâncias são iguais, ou seja, há homocedasticidade e  $H_1$ , a hipótese alternativa, em que há heterocedasticidade.

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 \quad e \quad H_1: \sigma_k^2 \neq \sigma_{k'}^2$$

Onde  $k \neq k'$  em pelo menos um par. Rejeita-se  $H_0$  quando  $B > X_{\alpha, k-1}^2$ .

O Teste de Leneve é realizado por meio da análise de variância dos resíduos em módulo, onde  $e_{ij}$  é o erro;  $x_{ij}$  é a variável;  $\bar{x}_i$  é a média e  $i = 1, \dots, k$  e  $j = 1, \dots, n_i$ .

$$e_{ij} = |x_{ij} - \bar{x}_i| \quad (12)$$

Utiliza-se a ANOVA para os  $e_{ij}$

$$H_0: x_1 = x_2 = \dots = x_t \quad e \quad H_1: x_t \neq x_{t'}$$

Caso  $H_0$ , hipótese nula, seja rejeitada, pode-se utilizar transformações matemáticas para tornar as variâncias homogêneas e assim adquirir este pressuposto para análise de variância [25].

#### 2.4.1.4 **Outliers**

Já para identificar *outliers*, que são valores que divergem bastante do padrão global dos demais valores observados, pode-se utilizar análise exploratória de dados disponível em estatística descritiva, ou testes estatísticos como Dixon, Chauvenet, Grubbs, intervalo interquartil (IQR), etc. Contudo, deve-se analisar o conjunto de dados antes de escolher qual teste estatístico utilizar, pois de acordo com as características do conjunto de dados, cada teste pode apresentar uma melhor resposta sobre os *outliers* presentes [23, 25].

O teste simples de Grubbs compara o valor suspeito com os demais valores do conjunto de dados, a partir da média e desvio-padrão e considera:

$$Z = \frac{|x_i - \bar{x}|}{S} \quad (13)$$

Onde  $x_i$  é uma observação da amostra  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ;  $\bar{x}$  é a média amostral;  $S$  é o desvio padrão amostral.

Seguindo as hipóteses

$H_0 = x_i$  pode ser considerado *outlier*.

$H_1 \neq x_i$  não pode ser considerado um *outlier*.

A um nível de significância  $\alpha$ , se  $Z > Z_c$ , rejeita-se  $H_0$ , onde  $Z_c$  é o valor crítico da distribuição normal.

Quando a distribuição é não paramétrica o teste de Grubbs não atende bem, sendo assim é necessário utilizar testes não paramétricos para realizar a análise de presença de *outliers* no conjunto de dados. Um dos meios para realizar esta análise é por meio do intervalo interquartil (IQR). Nesta metodologia, utiliza-se a mediana como parâmetro e através dos quartis é possível constatar se há presença de *outliers*.

Para obter os limites do intervalo interquartil utiliza-se o primeiro quartil e o terceiro quartil, assim:

$$DI = Q_3 - Q_1 \quad (14)$$

$$Lim_{Inferior} = Q_1 - 1,5 \times DI \quad (15)$$

$$Lim_{Superior} = Q_3 + 1,5 \times DI \quad (16)$$

Sendo

$DI$  = Diferença interquartilica

$Q_1$  = Primeiro quartil

$Q_3$  = Terceiro quartil

1,5 = Constante.

Desse modo os valores menores que o limite inferior e maiores que o limite superior são considerados *outliers*. Os limites inferior e o superior são calculados pela diferença entre o primeiro quartil ( $Q_1$ ) e pela soma entre o terceiro quartil ( $Q_3$ ) respectivamente, e o intervalo interquartil ( $Q_3$  e  $Q_1$ ) multiplicado por  $k$ , sendo  $k$  constante igual a 1,5.

Assim, para verificação dos pressupostos da ANOVA Clássica, este trabalho utilizou o teste de Shapiro Wilk para analisar se a distribuição do conjunto de dados tendia à normalidade. Para a verificação da independência dos resíduos

utilizou o teste paramétrico de Durbin-Watson, e quando não paramétrico, o teste Qui-Quadrado. Para suposição de homocedasticidade, Bartlett quando a distribuição tendia à normal e Levene, quando não. E por fim, para identificar a presença de *outliers*, foi utilizado Grubbs como teste paramétrico e como não paramétrico, o intervalo interquartilício (IQR).

#### **2.4.1.5 ANOVA – Fator duplo com repetição**

Analisados todos os pressupostos da ANOVA, ela se torna uma eficiente ferramenta na verificação da existência de diferença significativa entre colunas (fator único), entre linhas e entre colunas (fator duplo), e entre linhas e entre colunas, com uma quantidade de repetições para cada iteração entre linhas e colunas (fator duplo com repetição), para analisar a variação dentro da amostra (variações aleatórias) e as variações entre amostras (variações explicadas). Se houver diferença, não se sabe quais as linhas ou colunas que diferem entre si. Então, para saber quais fatores são realmente diferentes, existem alguns testes de comparações múltiplas de médias, como o de Tuckey, Scheffé, Dunnett, Bonferroni dentre outros [23, 24].

Quando se trata da ANOVA de fator duplo, este pode ser sem repetição ou com repetição conforme a Tabela 5. Para o fator duplo com repetição apresentado, tem-se que para cada tratamento K há t repetições, assim:

K = colunas (tratamentos);

L = linhas (blocos); e

t = repetições.

Sendo  $x_{kLt}$  o elemento correspondente à coluna de ordem i, linha j, e repetição R.

Tabela 5 - Modelo para dados com Fator Duplo com Repetição.

Amostra	Tratamento										
	1			2			...	K			
	1	...	t	1	...	t	...	1	...	t	
1	$x_{111}$	...	$x_{11t}$	$x_{211}$	...	$x_{21t}$	...	$x_{k11}$	...	$x_{k1t}$	
2	$x_{121}$	...	$x_{12t}$	$x_{221}$	...	$x_{22t}$	...	$x_{k21}$	...	$x_{k2t}$	
3	$x_{131}$	...	$x_{13t}$	$x_{231}$	...	$x_{23t}$	...	$x_{k31}$	...	$x_{k3t}$	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	...	⋮	⋮	⋮	
L	$x_{1L1}$	...	$x_{1Lt}$	$x_{2L1}$	...	$x_{2Lt}$	...	$x_{kL1}$	...	$x_{kLt}$	
Total							...				$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t x_{ijR}$
Média							...				

$n = k.L.t$

Em que

$i = 1, 2, \dots, k, j = 1, 2, \dots, L, e R = 1, 2, \dots, t$

O teste F verifica as seguintes hipóteses nulas:

$H_0^{Tr}$ : para média de tratamentos iguais

$H_1^{Tr}$ : para média de tratamentos diferentes

$H_0^{Bl}$ : para média de blocos iguais

$H_1^{Bl}$ : para média de blocos diferentes

$H_0^{lt}$ : não há interação entre blocas e tratamentos

$H_1^{lt}$ : há interação entre blocas e tratamentos

$$C = \frac{(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t x_{ijR})^2}{n} \tag{17}$$

Soma dos Quadrados

$$SQT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (x_{ijR} - \bar{x})^2 \text{ ou } SQT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t x_{ijR}^2 - C \tag{18}$$

$$SQTr = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \text{ ou } SQTr = \sum_{i=1}^k \left[ \frac{(\sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t x_{ijR})^2}{Lt} \right] - c \tag{19}$$

$$SQBl = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (\bar{x}_j - \bar{x})^2 \text{ ou } SQBl = \sum_{j=1}^L \left[ \frac{(\sum_{i=1}^k \sum_{R=1}^t x_{ijR})^2}{kt} \right] - c \quad (20)$$

$$SQlt = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i - \bar{x}_j + \bar{x})^2 \text{ ou} \quad (21)$$

$$SQlt = SQT - SQT_r - SQBl - SQR$$

$$SQR = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (x_{ijR} - \bar{x}_{ij})^2 \text{ ou } SQR = \quad (22)$$

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t x_{ijR}^2 - \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \left[ \frac{(\sum_{R=1}^t x_{ijR})^2}{t} \right]$$

Quadrados Médios

$$QMT_r = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{k-1} \text{ ou } \frac{SQT_r}{k-1} \quad (23)$$

$$QMBL = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (\bar{x}_j - \bar{x})^2}{L-1} \text{ ou } \frac{SQBl}{L-1} \quad (24)$$

$$QMlt = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i - \bar{x}_j + \bar{x})^2}{(K-1)(L-1)} \text{ ou } \frac{SQlt}{(K-1)(L-1)} \quad (25)$$

$$QMR = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (\bar{x}_{ijR} - \bar{x}_{ij})^2}{KL(t-1)} \text{ ou } \frac{SQR}{KL(t-1)} \quad (26)$$

$$QMT = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^L \sum_{R=1}^t (x_{ijR} - \bar{x})^2}{(n-1)} \quad (27)$$

Teste F

$$F_{Tr_{cal}} = \frac{QMT_r}{QMR} \quad (28)$$

$$F_{Bl_{cal}} = \frac{QMBL}{QMR} \quad (29)$$

$$F_{lt_{cal}} = \frac{QMlt}{QMR} \quad (30)$$

Pela Distribuição  $X^2$ ,  $X_{n-1}^2 = X_{k-1}^2 + X_{L-1}^2 + X_{(k-1)(L-1)}^2$  [23,24].

Assim a Tabela da ANOVA para dois fatores com repetição é descrita pela Tabela 6:

Tabela 6 - ANOVA fator duplo com repetição

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	Teste F
Tratamentos	$SQTr$	$k - 1$	$QMTr$	$F_{Tr_{cal}} = QMTr/QMR$ $F_{Bl_{cal}} = QMBL/QMR$ $F_{lt_{cal}} = QMlt/QMR$
Blocos	$SQBl$	$L - 1$	$QMBL$	
Interação	$SQlt$	$(k - 1)(L - 1)$	$QMlt$	
Resíduos	$SQR$	$Lk(t - 1)$	$QMR$	
Total	$SQT$	$kLt - 1 = n - 1$		

### 2.4.2

#### Análise de Variância Robusta (ANOVA Robusta ou RANOVA)

Quando é observada a presença de *outliers* na amostra, uma das premissas para utilização da ANOVA clássica não é atendida. Neste caso, uma das opções plausíveis é a utilização da ANOVA Robusta, pois ela não exclui os *outliers*, evitando o risco de distorcer os resultados estatísticos.

Neste método, utiliza-se a  $\mu_r$  (média robusta) que é uma estimativa de  $\mu$ , a média clássica e  $\sigma_r$ , o desvio padrão robusto.

Valores  $> \mu_r + c\sigma_r$  serão substituídos por  $\mu_r + c\sigma_r$ .

Valores  $< \mu_r - c\sigma_r$  substituídos por  $\mu_r - c\sigma_r$ ,

em que  $c$  varia entre 1 e 2. Este intervalo para  $c$  é aceito em um conjunto de dados que apresentam até 10 % de *outliers*. O processo é recalculado até  $\mu_r$  convergir a um nível aceitável de precisão, chamado de estimativa robusta [26, 27].

A ANOVA Robusta foi implementada em ROBAN para Windows, e como RANOVA no *Microsoft Visual Basic* como suplemento do Excel, de modo a constituir a aplicação de suplementos do Excel Roban.exe. Desenvolvido a partir do *Analytical Methods Committee* (AMC, Grã-Bretanha), o programa de ANOVA Robusta (RANOVA) foi amplamente recomendado pelo EURACHEM 2007, onde foi utilizado em um caso que apresentava como *design* o método duplicado [28].

Os comandos utilizados para extração da ANOVA Robusta pelo *Microsoft Visual Basic* por meio de um suplemento do Excel são apresentados no Anexo III.

### 2.4.3 **Range Statistics**

Visando estimar as incertezas de medição, a metodologia *Range Statistics* foi desenvolvida a partir das diferenças das variâncias da medição. *Range Statistics* analisa os dados derivados de um planejamento experimental balanceado. Por meio da diferença entre medidas, relaciona o desvio-padrão com um fator específico para cada nível de replicação escolhida. Para o nível de duplicadas, o fator 1,128 é utilizado, 1,693 para triplicadas, 2,059 para quatro replicações, etc [15].

No entanto, assim como a ANOVA clássica, a *Range Statistics* assume uma distribuição de probabilidade normal [9, 13]. Sendo:

$$\text{Amostra 1} = A_1; \quad \text{Amostra 2} = A_2; \quad \text{Ensaio 1} = E_1; \quad \text{Ensaio 2} = E_2$$

Diferenças de duplicatas dos Ensaios da Amostra 1

$$D_{A1n} = |E_{A11} - E_{A21}| \quad (31)$$

Diferenças de duplicatas dos Ensaios da Amostra 2

$$D_{A2n} = |E_{A12} - E_{A22}| \quad (32)$$

Média dos Ensaios da Amostra 1

$$\bar{x}_{A1} = \frac{E_{A12} + E_{A22}}{2} \quad (33)$$

Média dos Ensaios da Amostra 2

$$\bar{x}_{A2} = \frac{E_{A11} + E_{A21}}{2} \quad (34)$$

$$d_{A1n} = \frac{D_{A1n}}{\bar{x}_{A1}} \times 100 \quad (35)$$

$$d_{A2n} = \frac{D_{A2n}}{\bar{x}_{A2}} \times 100 \quad (36)$$

Média das Amostras

$$\bar{X} = \frac{\bar{x}_{A1} + \bar{x}_{A2}}{2} \quad (37)$$

Diferenças Relativa da média das Amostras %

$$d = \frac{|\bar{x}_{A1} - \bar{x}_{A2}|}{\bar{X}} \times 100 \quad (38)$$

**Análise**

$$D_{análise} = \frac{\sum d_{Ai1} + \sum d_{Ai2}}{n_{i1} + n_{i2}} \quad (39)$$

$$S_{análise} = \frac{D_{análise}}{1,128} \quad (40)$$

**Amostragem**

$$D_{amostragem} = \frac{\sum d}{n} \quad (41)$$

$$V_{amostragem} = \frac{D_{amostragem}}{1,128} \quad (42)$$

$$S_{amostragem} = \sqrt{V_{amostragem}^2 - \frac{S_{análise}^2}{2}} \quad (43)$$

**Entre Níveis**

$$D_{entre\ níveis} = \frac{\sum \bar{X}}{n} \quad (44)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X}_{Ai} - \bar{X})^2}{N}} \quad (45)$$

$$V_{entre\ níveis} = \frac{S}{D_{entre\ níveis}} \times 100 \quad (46)$$

$$S_{entre\ níveis} = \sqrt{V_{entre\ níveis}^2 - \frac{S_{amostragem}^2}{2}} \quad (47)$$

**Range Statistics**

Tabela 7 - Modelo para aplicação da *Range Statistics* proposta pelo Eurachem, 2007.

Níveis	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$\bar{X} = \frac{\bar{x}_{A1} + \bar{x}_{A2}}{2}$	$d = \frac{ \bar{x}_{A1} - \bar{x}_{A2} }{\bar{X}} \times 100$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{A1n} =  E_{A11} - E_{A21} $	$\bar{x}_{A1} = \frac{E_{A11} + E_{A21}}{2}$	$d_{A1n} = \frac{D_{A1n}}{\bar{x}_{A1}} \times 100$	$D_{A2n} =  E_{A12} - E_{A22} $	$\bar{x}_{A2} = \frac{E_{A12} + E_{A22}}{2}$	$d_{A2n} = \frac{D_{A2n}}{\bar{x}_{A2}} \times 100$		
1	$x_{111}$	$x_{121}$	$x_{211}$	$x_{221}$	$ x_{111} - x_{121} $	$\frac{x_{111} + x_{121}}{2}$	$\frac{D_{11}}{\bar{x}_{11}} \times 100$	$ x_{211} - x_{221} $	$\frac{x_{211} + x_{221}}{2}$	$\frac{D_{21}}{\bar{x}_{21}} \times 100$	$\frac{\bar{x}_{11} + \bar{x}_{21}}{2}$	$\frac{ \bar{x}_{11} - \bar{x}_{21} }{\bar{X}} \times 100$
2	$x_{112}$	$x_{122}$	$x_{212}$	$x_{222}$	$ x_{112} - x_{122} $	$\frac{x_{112} + x_{122}}{2}$	$\frac{D_{12}}{\bar{x}_{12}} \times 100$	$ x_{212} - x_{222} $	$\frac{x_{212} + x_{222}}{2}$	$\frac{D_{22}}{\bar{x}_{22}} \times 100$	$\frac{\bar{x}_{12} + \bar{x}_{22}}{2}$	$\frac{ \bar{x}_{12} - \bar{x}_{22} }{\bar{X}} \times 100$
3	$x_{113}$	$x_{123}$	$x_{213}$	$x_{223}$	$ x_{113} - x_{123} $	$\frac{x_{113} + x_{123}}{2}$	$\frac{D_{13}}{\bar{x}_{13}} \times 100$	$ x_{213} - x_{223} $	$\frac{x_{213} + x_{223}}{2}$	$\frac{D_{23}}{\bar{x}_{23}} \times 100$	$\frac{\bar{x}_{13} + \bar{x}_{23}}{2}$	$\frac{ \bar{x}_{13} - \bar{x}_{23} }{\bar{X}} \times 100$
...	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
n	$x_{11n}$	$x_{12n}$	$x_{21n}$	$x_{22n}$	$ x_{11n} - x_{12n} $	$\frac{x_{11n} + x_{12n}}{2}$	$\frac{D_{1n}}{\bar{x}_{1n}} \times 100$	$ x_{21n} - x_{22n} $	$\frac{x_{21n} + x_{22n}}{2}$	$\frac{D_{2n}}{\bar{x}_{2n}} \times 100$	$\frac{\bar{x}_{1n} + \bar{x}_{2n}}{2}$	$\frac{ \bar{x}_{1n} - \bar{x}_{2n} }{\bar{X}} \times 100$
Σ							$\sum d_{Ai1}$			$\sum d_{Ai2}$	$\sum \bar{x}_{Ain}$	$\sum d_{Ain}$
N							$N_{i1}$			$N_{i2}$	$N_{Ain}$	$N_{Ain}$
$D_{análise} = \frac{\sum d_{Ai1} + \sum d_{Ai2}}{n_{i1} + n_{i2}}$					$S_{análise} = \frac{D_{análise}}{1,128}$							
$D_{amostragem} = \frac{\sum d}{n}$					$V_{amostragem} = \frac{D_{amostragem}}{1,128}$			$S_{amostragem} = \sqrt{V_{amostragem}^2 - \frac{S_{análise}^2}{2}}$				
$D_{entre\ níveis} = \frac{\sum \bar{X}}{n}$					$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X}_{Ai} - \bar{X})^2}{N}}$			$V_{entre\ níveis} = \frac{S}{D_{entre\ níveis}} \times 100$		$S_{entre\ níveis} = \sqrt{V_{entre\ níveis}^2 - \frac{S_{amostragem}^2}{2}}$		

O Eurachem 2019 [13] apresentou algoritmos referentes à metodologia *Range Statistics* que diverge da forma apresentada pelo Eurachem 2007 [9]. Os cálculos para a incerteza de medição, amostragem e a analítica, passaram a ser realizados da seguinte forma:

Diferenças de duplicatas dos Ensaios da Amostra

$$D_{iA} = |x_{iA1} - x_{iA2}| \quad (48)$$

Diferenças de duplicatas dos Ensaios da Amostra 2

$$D_{iB} = |x_{iB1} - x_{iB2}| \quad (49)$$

$\bar{x}_{iA}$  = Média dos Ensaios da Amostra 1

$\bar{x}_{iB}$  = Média dos Ensaios da Amostra 2

Diferenças da média das Amostras

$$D_i = |\bar{x}_{iA} - \bar{x}_{iB}| \quad (50)$$

Média das medições

$$D_{medição} = \frac{\sum_i D_i}{n} \quad (51)$$

Desvio padrão das medições

$$S_{medição} = \frac{D_{medição}}{1,128} \quad (52)$$

**Análise**

$$D_{analise} = \frac{1}{2} \left( \frac{D_{iA}}{n} + \frac{D_{iB}}{n} \right) \quad (53)$$

$$S_{analise} = \frac{D_{analise}}{1,128} \quad (54)$$

**Amostragem**

$$S_{amostragem} = \sqrt{D_{medição}^2 - \left( \frac{S_{analise}}{\sqrt{2}} \right)^2} \quad (55)$$

Com número de elementos sendo  $i=1, 2, \dots, n$ ; amostras representadas por  $j = A, B$  e ensaio por  $K=1, 2$

Foi possível notar que existe um conjunto de pressupostos a serem observados para que se possa escolher o teste ou a metodologia mais adequada a ser utilizada para estimar a incerteza de medição. Assim a Figura 6 apresenta os pressupostos para utilização da ANOVA Clássica e *Range Statistics*. A Figura 7 apresenta os pressupostos para a utilização da ANOVA Robusta. Já a Figura 8, apresenta pressupostos que quando feridos, não há na literatura indicação de uma metodologia específica.

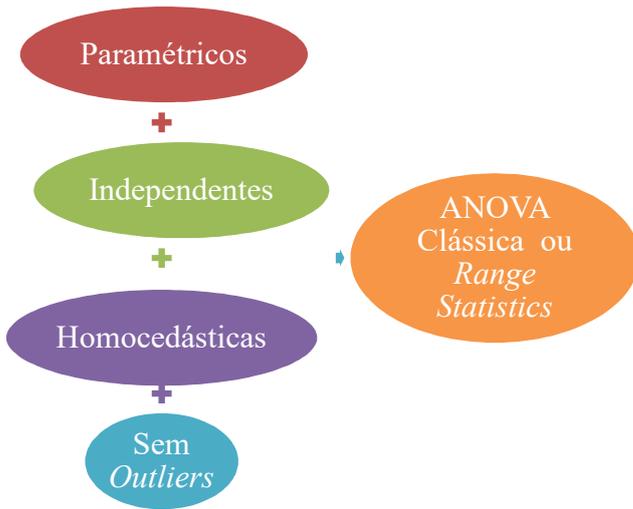


Figura 6 Pressupostos para ANOVA Clássica e *Range Statistics*.



Figura 7 Pressupostos para ANOVA Robusta.

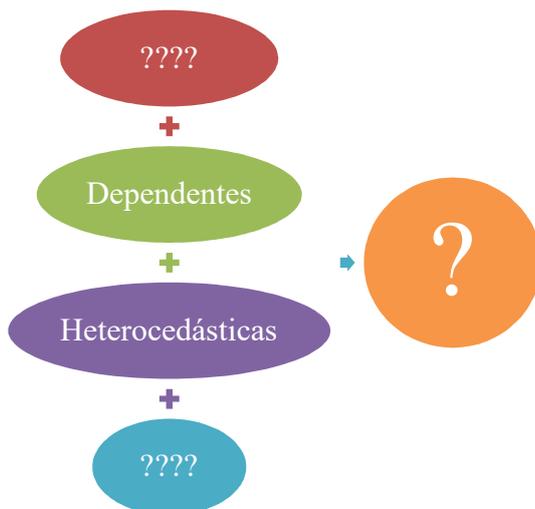


Figura 8 Modelo para estes pressupostos não identificado na literatura.

### 3 Estado da arte da expressão da incerteza de amostragem

Este capítulo tem o propósito de apresentar o estado da arte da expressão da incerteza da amostragem na incerteza de medição a partir de uma revisão bibliográfica.

#### 3.1 Análise bibliométrica

A análise bibliométrica foi realizada com o intuito de obter resultados satisfatórios referentes à descrição do cenário atual no que diz respeito à incerteza da amostragem na incerteza de medição, sua utilidade e representatividade na expressão de incerteza de medição.

Deste modo, foram extraídas da literatura publicações de considerável relevância no contexto do tema proposto. Os autores que mais se destacaram com publicações sobre o assunto foram Ramsey, M. H.; Banke, B.; Ukraintsev, V.; Wood, R. e Damant, A. P. Contudo um dos autores que publicou obras de grande relevância para o meio foi Gy, P., obras estas que foram utilizadas como base para diversos documentos orientativos.

Por meio da análise do estado da arte da expressão da incerteza da amostragem na incerteza de medição, observou-se que apesar de ser objeto recente de pesquisa, a atenção pelo assunto está em crescente desenvolvimento, pois se notou um aumento de publicações sobre o assunto nas últimas décadas, tendo os primeiros documentos publicados nesta base de dados a partir do ano 2000. A busca na base de dados *Scopus* foi realizada usando as palavras-chave "*sampling uncertainty*" e "*measurement uncertainty*" o que gerou 46 documentos que se enquadravam no interesse desta pesquisa.

Contudo para esta dissertação, a pesquisa bibliográfica não se limitou as produções científicas encontradas por meio da análise bibliométrica nestas bases de dados, pois foram encontradas produções científicas como livros e artigos que

não se encontravam nestas bases de dados, mas que eram de interesse para a pesquisa a ser desenvolvida.

### 3.2

#### **Estado da arte da expressão da incerteza de amostragem**

Kurfürst et al. [29] desenvolveram uma pesquisa utilizando a repetibilidade e o diagrama de causa e efeito como metodologias a serem aplicadas. O estudo teve como propósito estimar a incerteza-padrão proveniente da amostragem, da preparação da amostra e da análise da amostra de solo em uma área na Suíça. Nas amostras foram determinados zinco, cádmio, cobre e chumbo, utilizando diferentes protocolos de amostragem, fundamentados em documentos de referência de 15 países europeus. Os autores analisaram os benefícios na qualidade da incerteza de medição ao aumentar o tamanho da amostra. Eles observaram também a importância de uma melhor identificação das fontes de incerteza, pois algumas fontes podem influenciar significativamente a estimativa da incerteza de medição, e o aumento da confiança do resultado da medição, a um custo consideravelmente menor. Com um orçamento equilibrado é possível realizar diferentes protocolos de amostragem para a incerteza de medição, possibilitando uma classificação de acordo com as especificidades da pesquisa como o orçamento, a técnica utilizada em cada etapa do processo de amostragem ou propósito de pesquisa.

Diversas pesquisas utilizaram abordagem empírica no desenvolvimento. Assim foi o caso de Cotman e Pintar [30] que, com teste de proficiência e repetibilidade, de 2012 a 2014, realizaram ensaios em campo sobre amostragem de águas residuais por aproximadamente 20 laboratórios usando equipamentos de amostragem com diferentes princípios de coleta de amostras. O estudo teve como objetivo adquirir uma leitura realista da amostragem das águas residuais, avaliando os procedimentos de amostragem, e metodologias complementares visando determinar a variabilidade proveniente do processo de amostragem e do processo analítico.

Tsukakoshi [31] apresentou um estudo de incerteza da dieta total (TDS) decorrente da heterogeneidade de composição de alimentos intra e entre cidades e a variância analítica; concluindo que a incerteza de amostragem pode interferir

significativamente nos resultados de TDS e que deve se avaliar particularmente casos que existam variações sazonais. Para desenvolver esta pesquisa Tsukakoshi [31] utilizou abordagem empírica, método Duplicado com *design* equilibrado e escolheu a Análise de Variância como metodologia estatística a ser implementada.

Lee e Ramsey [32], Ramsey et al. [33], Barbizzi e Pati [34], Zhou et al. [35] e Rostron et al. [36] escolheram também trabalhar em suas pesquisas com a abordagem empírica, método Duplicado com *design* equilibrado. Contudo como metodologia estatística escolheram utilizar a Análise de Variância Robusta.

Em 2001, Lee e Ramsey [32] desenvolveram um novo método para modelar a incerteza das concentrações de analito medidas em materiais de teste. O novo método envolve um modelo de precisão linear que descreve como a precisão de um método de medição muda em função da concentração de analito. Visando estimar a incerteza de medição em análises químicas, o intuito da pesquisa foi atender aos dados com *outliers* em uma perspectiva diferente da Análise de Variância Robusta, pois esta não se baseia em valores médios da concentração da amostra. Contudo, o estudo não alcançou o seu objetivo, pois os resultados das incertezas apresentaram divergência entre a Análise de Variância Robusta e o modelo proposto.

Ramsey et al. [33] mostraram que a estimativa de incerteza em áreas de monitoramento ambiental pode servir como meio para quantificar a qualidade da amostragem de rotina. Para esta pesquisa, Ramsey et al. [33] utilizaram abordagem empírica, método Duplicado com *design* equilibrado e Análise de Variância Robusta.

Com o intuito de estimar a incerteza de medição no campo da radioatividade ambiental no meio aquático, Barbizzi e Pati [34] utilizaram abordagem empírica, método Duplicado com um *design* equilibrado para discriminar a incerteza da amostragem e a incerteza analítica por meio na análise de variância robusta. Desse modo, Barbizzi e Pati chegaram à conclusão que é viável recorrer ao método duplicado com Análise de Variância Robusta para se estimar a incerteza de medição da radioatividade ambiental no meio aquático, pois foi possível diferenciar a área da amostragem da variabilidade analítica.

Em 2014, Zhou et al. [35] mostraram por meio de um processo de amostragem bem definido, que a incerteza da amostragem pode ser reduzida consideravelmente, obtendo assim uma maior confiabilidade da incerteza de

medição da análise do solo de um aterro sanitário desativado em Brighton, no Reino Unido.

Rostron et al. [36] utilizaram métodos *in situ* e *ex situ* para identificar a contaminação de céscio<sup>137</sup> em Dounreay na Escócia. Em função de tempos de contagens mais curtos, a incerteza analítica *in situ* foi cerca de 50 % maior que *ex situ*. Por utilizar amostras consideravelmente maiores no método *in situ*, a incerteza de amostragem foi menor.

Thompson et al. [37] sugeriram, em 2004, um método para analisar a incerteza de amostragem de alimentos. A falta de conformidade sugeriu que a incerteza combinada de amostragem e/ou da análise era maior do que o esperado, chegando à conclusão de que o resultado da medição possivelmente não era bom o suficiente para o objetivo desejado. Este estudo reforça que a incerteza da amostragem nem sempre pode ser negligenciada. Para chegar a esta conclusão, os autores utilizaram a abordagem empírica, método Duplicado, repetibilidade, e Análise de Variância Robusta.

Já em 2012, foi exposto por Jarvis et al. [38], que a variação de amostragem em todo o setor alimentício pareceu seguir uma proposta que se aproxima à proposta de Horwitz [39]. Utilizando uma abordagem empírica, método Duplicado, repetibilidade, Análise de Variância e também Análise de Variância Robusta, Jarvis et al. [38] observaram e compararam resultados de diferentes métodos de processamento de dados para experimentos de incertezas de amostragem. Como conclusão, observaram que a incerteza de amostragem havia contribuído em alguns casos com mais de 90 % da incerteza total de medição, destacando a necessidade de uma maior resolução quando há heterogeneidade na amostragem.

Em 2013, com uma abordagem empírica, Theodorou et al. [40] confrontaram e relataram três metodologias estatísticas empíricas (ANOVA clássica, ANOVA robusta e *Range Statistics*) usando dados de um projeto experimental equilibrado com amostras duplicadas com o intuito de estimar a incerteza decorrente da amostragem manual de combustível (diesel automotivo) e a determinação subsequente do teor em massa de enxofre. Em virtude da presença de *outliers*, a ANOVA robusta apresentou melhores resultados, tendo como contribuição majoritária a incerteza analítica. Neste estudo, os algoritmos da ANOVA robusta não são detalhados.

Wood *et al.* [41] compararam duas abordagens em sua pesquisa; a abordagem de modelagem e a abordagem empírica, com método duplicado utilizando a Análise de Variância Robusta. Eles puderam concluir que o valor da expressão incerteza de medição pode variar de acordo com o processo de amostragem escolhido. Neste estudo, a teoria da amostragem proposta por Gy [16] foi utilizada como base para realizar a pesquisa e compreender as mudanças do protocolo que interferiram na incerteza e amostragem.

Por fim, Saari et al. [42], com o intuito de estimar incerteza de medição, utilizaram duas metodologias: a primeira, modelagem matemática de precisão linear aplicada à amostragem e a segunda, Análise de Variância (ANOVA) para amostragem de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo. Como resultado, foi observado que a ANOVA superestimou a incerteza expandida nas concentrações de hidrocarbonetos. Como havia presença de valores extremos nas amostras, os autores supuseram que a discrepância apresentada nos resultados adquiridos, se deu pelo fato da ANOVA não considerar a presença de *outliers*.

Saari *et al.* observaram ainda, que se faz necessário um conhecimento prévio das limitações e qualidades das metodologias estatísticas, para que se escolha a melhor metodologia de acordo com os dados a serem trabalhados. Neste caso, era necessário saber previamente se havia *outliers*; pois caso afirmativo, como mostrou a pesquisa a ANOVA não era a melhor alternativa, mas sim a ANOVA Robusta.

De um modo geral, a literatura descrita até aqui, utilizou abordagem empírica com amostras duplicadas como metodologia, por ser uma metodologia trivial e mais econômica. A literatura apresentada lançou mão da Análise de Variância Clássica ou quando havia o interesse em minimizar os efeitos de *outliers* a Análise de Variância Robusta. A mesma pôde constatar que a heterogeneidade contribui consideravelmente, de modo a ser considerado quando há o interesse em minimizar a incerteza proveniente do processo de amostragem.

### 3.3

#### **Ações desenvolvidas pelos órgãos internacionais sobre a incerteza de amostragem**

A fim de parametrizar o processo de medição com sua incerteza, o Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) solicitou ao Escritório Internacional de

Pesos e Medidas (BIPM) em 1977 que, em conjunto com alguns laboratórios de metrologia desenvolvessem um trabalho sobre a expressão de incerteza de medição, pois não havia, até então, qualquer documento de referência de consenso mundial. Até 1979, dos 32 laboratórios acionados, 29 já haviam reconhecido a necessidade de se alcançar um procedimento padrão universal. Contudo, não se chegou a um entendimento quanto ao método a ser utilizado para estimar a incerteza de medição. Assim 11 laboratórios, em conjunto com o BIPM, criaram um grupo de trabalho (GT) com o intuito de propor um método norteador. Em 1980, foi elaborada a recomendação INC-1, Expressão de Incertezas Experimentais, que foi aprovada em 1981 e ratificada em 1986 pelo CIPM. O estreitamento das relações entre a *International Organization for Standardization* (ISO) com a indústria e comércio, estimulou o CIPM a transferir a responsabilidade do GT para a ISO, pois acreditou-se que assim se desenvolveriam mais pesquisas e estudos baseados em necessidades reais destes nichos.

Com a ISO, mais seis organizações desenvolviam pesquisas do TAG 4: a *International Electrotechnical Commission* (IEC), o CIPM e a *International Organization of Legal Metrology* (OIML), as duas organizações mundiais de metrologia; a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) e a *International Union of Pure and Applied Physics* (IUPAP), as duas uniões internacionais que representam a química e a física, respectivamente; e a *International Federation of Clinical Chemistry* (IFCC). Neste trabalho, foram instituídos termos de referência como produzir um documento norteador sobre a Declaração de Incertezas com normas direcionando à expressão de incerteza de medição para calibração, acreditação de laboratórios e serviços de metrologia [9].

Algumas pesquisas tiveram papel fundamental no auxílio da elaboração desses documentos norteadores, e em alguns casos os resultados dessas pesquisas foram utilizados para exemplificar metodologias desses documentos. Pesquisadores, como da Agência Nacional de Proteção Ambiental da Itália (ANPA), que de 2001 a 2004, financiaram um projeto para a "Avaliação da incerteza associada à amostragem de solos em ambientes agrícolas, seminaturais, urbanos e contaminados (SOILSAMP)" [5]. Um *workshop* de Amostragem em 2005, iniciado a pedido do Centro de Inovação Nórdica, teve como objetivo destacar e enfatizar a importância da amostragem adequada para fins ambientais

ou químicos, promovendo ações para melhorar a confiabilidade da amostragem entre outras ações [11]. E em 2007, um seminário sobre a incerteza na amostragem, realizado na Dinamarca, difundiu um manual sobre amostragem e avaliação da incerteza, e apresentou um conjunto de técnicas e ferramentas disponíveis para o cálculo e controle da incerteza decorrente da amostragem [6].

### 3.4

#### **Contribuições significativas à História**

Pierre Gy foi uma das pessoas que por meio de suas pesquisas, contribuiu significativamente para o desenvolvimento de estudos na área de incerteza de amostragem. Ele desenvolveu diversas pesquisas na área de amostragem, tendo início na década de 60. Apesar de suas pesquisas em amostragem e a incerteza proveniente deste processo serem voltadas para geologia, estudos atuais, diversas publicações e até mesmo normas orientativas utilizam as pesquisas desenvolvidas por Pierre Gy como base.

Gy afirma que a qualidade da estimação de medição é derivada do processo de amostragem e do processo analítico, além de explicar que na academia não há departamentos responsáveis por desenvolverem pesquisas no campo da amostragem. Assim, esta temática foi incluída no campo da estatística, embora seja transversal a várias ciências; um assunto de extrema importância para os químicos que desenvolvem a parte analítica da expressão de incerteza. Esses mesmos químicos demonstram uma expressiva dedicação quando se fala em ensino, educação, pesquisa, etc, no campo de Química Analítica, contudo, o campo da teoria da amostragem foi deixado de lado [16].

Não houve avanços significativos desde as pesquisas de Gy, ainda que químicos analíticos, órgãos competentes e demais interessados soubessem da lacuna que existe no campo de amostragem e da necessidade do desenvolvimento de pesquisas sobre o assunto. Na literatura, ao se falar de teoria da amostragem, volta-se para o campo de estatística, encontrando pouquíssimos estudos no campo de química com o objetivo de se aprofundar nesta área [16]. Gy tratou a incerteza como erro, e já expunha os cuidados que deveriam apresentar ao utilizar palavras como “precisão” e “exatidão” pois, com duplo sentido tinha-se o hábito de não utilizarem de acordo com os conceitos atribuídos a elas. Ele afirmava ainda, que o

processo de amostragem gerava erros que eram intrínsecos a este processo e que estes erros deveriam ser controlados [16]. Assim, destrinchou a incerteza proveniente do processo de amostragem da seguinte forma:

$$GEE=TSE+TAE$$

Onde:

GEE= Erro de estimação total

TSE= Erro total de amostragem

TAE= Erro total da análise

Em que TSE é dividido em duas fases, a primária e a secundária.

Assim:

$$TSE = PSE + SSE.$$

Sendo

PSE = Erro de amostragem primária – este é o erro de extração de uma amostra.

SSE = Erro secundário da amostragem – este é o erro de extração de uma parte do ensaio da amostra.

Assim a fórmula fica  $GEE = PSE + SSE + TAE$

Sendo estes três componentes PSE, SSE e TAE independentes entre si.

Já o Erro de amostragem relativa TSR é equivalente ao Erro de amostragem absoluta ASE.

$$TSR \cong ASE$$

Contudo o  $TSR = CSE + ISE$

Onde:

ISE= Erro da amostragem incorreta

CSE= Erro de amostragem correta.

Observa-se que neste modelo de amostragem trabalha-se com a premissa de que o processo de amostragem esteja correto. Assim o Erro de amostragem correta (CSE) é subdividido em dois casos. O primeiro, dimensão zero em que todos os erros resultam da existência de uma forma ou mais heterogeneidade e o segundo caso, modelo unidimensional, quando o primeiro modelo é aplicado pontualmente.

Para o primeiro caso considera-se:

A = a probabilidade uniforme, ou seja, todos os elementos têm a mesma chance de ser selecionada; e

B = Independentes, ou seja, a probabilidade dos elementos serem independentes entre si.

Com FSE = Erro fundamental da amostragem;

Quando B é atendido CSE = FSE, porém, na prática, B nunca ocorre.

Desse modo:

$$CSE = FSE + GSE$$

Já para o segundo caso:

$$CSE = ESP + (FSE + GSE)$$

Sendo

GSE = Erro de segregação e agrupamento; e

ESP = Erro de seleção pontual.

Ao analisar o Erro de amostragem incorreta (ISE) verifica-se que este é um processo que pode ser dividido em três partes:

- Delimitação de incrementos – define-se o espaço geométrico a ser considerado;
- Extração de incrementos – amostragem dos elementos; e
- Incremento e Processamento de amostras – a coleta física dos incrementos (transporte, moagem, homogeneização, etc)

Ao considerar:

IDE = Erro de delimitação de incrementos

IEE = Erro de extração de incrementos

IPE = Erro de processamento de incrementos

É possível obter o Erro de amostragem incorreta (ISE), dessa forma:

$$ISE = IDE + IEE + IPE$$

Por conseguinte:

$$TSE = CSE + ISE$$

De modo que para Gy [15], o Erro total de amostragem (TSE) é o somatório desses seis erros:

$$TSE = ESP + (FSE + GSE) + (IDE + IEE + IPE).$$

Gy explicou, ao falar de reprodutibilidade, que uma amostra deveria ser suficientemente reprodutível, e que a amostra deveria ser representativa, o que remeteu à rastreabilidade e sua importância para o processo de medição e sua incerteza. Contudo o problema da representatividade está na sua subjetividade. Ao

falar sobre a representatividade de uma amostra, as normas não especificam o quão representativa da população, esta deve ser.

Por fim, ele trabalhou com a teoria de que a amostra era representativa quando houvesse controle do erro e reprodutível quando o controle fosse sobre a variância. Explicou que a importância da teoria da amostragem se dava, pois ela une a qualidade da medição estipulada, com os equipamentos, pessoas envolvidas no processo, propriedades e métodos aplicados a cada caso particular, entre outros aspectos que fazem parte do processo de amostragem e podem interferir como uma fonte de incerteza. E que o trabalho da teoria da amostragem era desenvolver relações matemáticas entre as características e premissas da amostragem e os resultados alcançados por ela [16].

### 3.5

#### **Importância da amostragem para expressão de incerteza de medição**

Diversas pesquisas têm a expressão de incerteza da amostragem como um meio para se alcançar os resultados desejados do estudo. Uma vez que o foco principal dessas diversas pesquisas, quase nunca é a incerteza da amostragem, a literatura tem investido neste campo para salientar a importância desse assunto, ainda que seja complexa a sua aplicação, por falta de orientação, pouca prática ou até mesmo, desconhecimento do tema [9].

Lardy-Fontan et al. [43] publicaram um artigo baseado em estudo de caso no rio Sena sobre diretiva de quadro de água (WFD) em 2016, o qual analisaram a comparabilidade das medidas entre laboratórios, incerteza de medição total e aquisição preliminar da incerteza da amostragem na estação de tratamento. Baseado na rastreabilidade e precisão da amostragem, o estudo chamou atenção para a qualidade da medição, com incerteza bem embasada, observando as incertezas parciais que contribuem com a incerteza total.

Lardy-Fontan et al. afirmaram que quando um plano de amostragem não fosse bem desenvolvido poderia acarretar conclusões inconsistentes. No estudo de WFD, essas inconsistências poderiam acarretar incompreensão de fenômenos

naturais, aplicação de estatuto legal incorreto (mau / bom estado químico) e má proteção / prevenção de corpos d'água.

O estudo de caso, relatado por Lardy-Fontan et al. [43], foi realizado por dois laboratórios, com um estudo voltado para resíduos de produtos farmacêuticos no meio ambiente tendo como principal foco a avaliação da comparabilidade das medidas entre laboratórios, estimativa da incerteza global de medição, e a compreensão da contribuição principal da incerteza de amostragem na estação.

Utilizando o Eurachem 2007 como objeto norteador para desenvolver a pesquisa, Lardy-Fontan et al. escolheram o método duplicado e ANOVA Clássica para entender as influências do processo de amostragem nas medidas em estudo. Para isso, as incertezas provenientes do transporte e da armazenagem foram minimizadas, utilizando-se para tanto a condições de repetibilidade no intervalo máximo de 12 horas após a amostragem. De modo que para o estudo foi possível observar que a incerteza de amostragem prevalecia sobre a incerteza analítica na maioria das vezes. Constatando-se que a melhor forma de minimizar a incerteza total seria investir em estudos que minimizassem a incerteza da amostragem. O estudo demonstrou que cada parte do processo de medição e sua análise de incerteza podem interferir no resultado como um todo. Assim ficou evidenciada a importância de especificar a abordagem, metodologia e considerar cada fonte de incerteza do processo. Além disso, ainda afirma que a ISO/DIS 5667-6 que dispõe sobre metodologias de amostragem e manuseio de amostras de água de rios e córregos para avaliação física e química [44], não oferece base suficiente para a realização de um processo fidedigno de amostragem com sua incerteza.

Em 2008, Zorzi et al. [45] estimaram a incerteza decorrente da amostragem do solo por meio de três técnicas diferentes de coleta de amostra: trado<sup>1</sup> manual Edelman (20 cm de comprimento, 7 cm de diâmetro), trado mecânico (20 cm de comprimento, 10 mm de diâmetro) e pá, selecionando assim as amostras por meio de estratos. Foi realizada análise estatística e análise geoestatística dos dados. Dessa forma foi realizado o teste de Kolmogorov Smirnov para normalidade, teste de Levene para a homogeneidade e ANOVA Clássica. Foi constatado que o campo era homogêneo para as composições do solo estudadas, em termos de Cr,

---

<sup>1</sup> Trado – Elemento metálico helicoidal destinado à perfuração de solos, rochas e pavimentos por meio de movimentos giratórios.

Sc e Zn com distribuição simétrica. Concluiu-se que não houve diferença significativa para as três técnicas aplicadas, no que se trata amostragem. O estudo ainda comparou duas abordagens, empírica (duplicada) e variografia, ou seja uma modelagem espacial derivada de uma análise geo-estatística. Zorzi et al. observaram que a abordagem empírica necessitava de replicação da amostragem e análise de no mínimo de 10 % da amostra; enquanto que, a variografia não necessitava de nenhuma medida adicional.

Em 2007, Lyn et al. [46] utilizaram um estudo de caso sobre aflatoxinas em pistache para comparar duas abordagens utilizadas nas metodologias de estimação de incerteza, abordagens de modelagem e empírica. Com método duplicado em um *design* equilibrado, chegaram a conclusão por meio da Análise de Variância Robusta, que para o estudo de caso desenvolvido, a estimativa da incerteza de amostragem em que foi utilizada modelagem, apresentou ser seis vezes maior do que a encontrada usando a abordagem empírica. Foi utilizada a teoria da amostragem de Gy [16], como base para realizar a pesquisa e compreender as mudanças do protocolo que interferiram na incerteza e amostragem.

Baseado no estudo realizado por Lyn et al. [46], em 2009, Geelhoed [47] comparou a abordagem empírica com a modelagem, utilizando duplicatas como metodologia para estimar a incerteza da amostragem de pistache para aflatoxinas, observando que a análise de variância robusta (RANOVA) poderia expor as diferenças encontradas no estudo. A estimativa de incerteza relativa ao método modelagem foi de 136 %, observando que apenas uma das fontes de incerteza indicada por Gy [16] foi considerada. Caso contrário, a estimativa modelada seria bem menor, contra 22 % de incerteza de amostragem do modelo empírico. Para o método empírico, não houve necessidade de conhecimento prévio do alvo de amostragem, contudo foi importante conhecer a heterogeneidade como fonte principal da incerteza da amostragem. Um dos problemas do método empírico foi à dificuldade em identificar as fontes de incerteza proveniente da amostragem, contudo enfatizaram que as metodologias não eram exclusivas, podendo ser utilizadas em conjunto. Assim, Geelhoed descreveu as vantagens e desvantagens de duas abordagens de estimação de incerteza, modelagem e empírica no estudo de caso.

Ainda utilizando abordagem empírica, mas com um ensaio colaborativo, e com repetibilidade, Cotman e Pintar [48] publicaram um artigo em 2013 com

orientações técnicas de como a amostragem de efluentes poderiam influenciar na redução da incerteza em programas de monitoramento. O estudo envolveu 17 equipes de amostragem. De acordo com Cotman e Pintar, a incerteza proveniente da amostragem do meio aquático era mais difícil de ser analisada que de outros meios, para esta afirmação eles se basearam em uma pesquisa bibliográfica. E até a publicação do artigo não havia na literatura protocolos descrevendo os resultados alcançados sobre as validações da amostragem em águas residuais. Este estudo apresentou uma estabilidade temporal em águas residuais e retratou a habilidade que os participantes tinham em desenvolver o processo de medição. Comprovou que a habilidade era muito maior na parte do processo analítico que na parte do processo de amostragem, isto se deu, pois, esta parte do processo é frequentemente pouco realizada.

Cotman e Pintar [48] e Lardy-Fontan et al. [43] destacaram a incerteza da amostragem nos seus trabalhos, pois ainda que fosse significativa a sua representatividade, era objeto costumeiramente desconsiderado ao se estimar a incerteza de medição, pois normalmente a amostragem apresentava complicações como a dificuldade de assegurar a sua representatividade e preservar a integridade da população. Segundo este estudo, esses fatores faziam com que alguns profissionais não se dedicassem ao processo de amostragem.

Já com o objetivo de identificar as proporções relativas dos componentes de incerteza para alguns metais em solo de campos aráveis, com abordagem empírica, em 2012, Buczko et al. [49] realizaram estudo de amostragem em três campos heterogêneos, baseado em ensaio colaborativo e em teste de proficiência. Foi observada que a incerteza total de medição sofreu maior influência da incerteza entre laboratórios. Assim a incerteza analítica foi mais elevada que a incerteza da amostragem, pois a incerteza entre laboratórios era três vezes maior que a incerteza intralaboratorial. Contudo ao se considerar somente a incerteza intralaboratorial, a incerteza da amostragem se sobressaía. Quando comparado o ensaio colaborativo com teste de proficiência de amostragem, observaram também que o tipo de analito a ser investigado no campo agrícola interferia no resultado para incerteza de medição. Buczko et al. enfatizaram que, definir protocolos de amostragem adequados, é de suma importância para expressão da incerteza de amostragem. Segundo os autores, ainda que na literatura existissem diversos casos onde a incerteza de amostragem prevalecesse sobre a incerteza analítica, era

difícil tirar conclusões sem antes realizar uma análise de todo o processo, pois ainda que poucos, existem casos divulgados nos quais a incerteza analítica prevalecia sobre a incerteza de amostragem, sendo assim mais significativa na incerteza total de medição.

Bodnar et al. [50] explicaram em 2013, como se dava o processo de amostragem e apresentaram vantagens e desvantagens das metodologias experimentais. Para isso trabalharam com ANOVA com a abordagem de modelagem. Foram descritas diversas fontes de incerteza vinculadas à amostragem, como a incerteza proveniente do armazenamento e transporte, incerteza dos métodos utilizados, incerteza vinculados ao indivíduo que processa a amostra entre outros. Todos foram considerados fontes de incerteza que influenciavam na incerteza de medição.

Utilizando as recomendações do Eurachem 2007 e da ISO/IEC 17025, Bodnar et al. relataram todo o processo de amostragem, afirmando que a heterogeneidade era o principal componente que influi na incerteza, além da preparação da amostra com componentes como remoção, secagem, armazenamento, etc. Os itens que compunham a preparação da amostra variavam de acordo com o estado físico da amostra (gasosa, líquida ou sólida).

As principais fontes de incerteza foram definidas a partir do método escolhido para estimação, contudo os métodos não eram excludentes. Observou-se também, que ambos os métodos trouxeram resultados satisfatórios [50].

Em 2011, Zamengo et al. [51] apresentaram um estudo peculiar, pois este divergia das diversas pesquisas apresentadas até então pela literatura. Zamengo et al. [51] desenvolveram um estudo sobre a incerteza de medição relacionada ao processo de amostragem e ao processo analítico. De modo que tinham como objetivo, determinar a partir do nível de drogas ilícitas apreendidas qual delito, se administrativo ou penal, seria atribuído ao indivíduo que estivesse em posse dessas drogas.

Para desenvolver o trabalho, os autores utilizaram os principais aspectos dos protocolos adotados para investigações de ingredientes ativos ilícitos em materiais apreendidos. Seguiram três características específicas: boas práticas gerais como base da atividade forense do laboratório, estratégias para obter amostras representativas de materiais apreendidos a serem analisados e metodologias para avaliar a precisão dos resultados analíticos.

Foi observado que a heterogeneidade do material pode ser o componente que consideravelmente mais influência sobre a incerteza de medição. A expressão de incerteza de medição e todo processo de desenvolvimento foi de extrema importância nos limites de especificações e para o teste de conformidade.

## 4 Materiais e métodos

### 4.1 Coleta de dados e medição de parâmetros de efluente aquoso

A coleta das amostras de água foi realizada na antiga sede da Hidroquímica, situado à rua Santa Alexandrina, Rio Comprido, RJ, em 19 de maio de 2018 às 08 horas e 40 minutos. Oito pontos de coleta de água em um poço foram definidos como mostrado na Figura 9. A coleta foi feita por imersão com um coletor de polietileno, Figuras 10 e 11, que estava devidamente lacrado, sendo coletadas duas amostras de cada ponto. Cada amostra foi acondicionada em um recipiente de polietileno limpo (Figura 12).

Uma vez que as amostras foram homogeneizadas, foram realizadas duas medições de cada recipiente como mostrado na Figura 13, com um medidor de oxigênio dissolvido, da marca *Extech Instruments*, modelo DO700 e na Figura 14 em que foi utilizado um termômetro digital da marca YSI, modelo Professional plus, com termorresistência como tipo de sensor, da série 17/39 e um medidor de condutividade digital da marca YSI, modelo *Professional plus*. A cada medição realizada por um técnico, o medidor era lavado com água deionizada para não transferir resquícios da substância de um recipiente para outro. Todas as amostras foram retiradas da superfície do poço. As medições realizadas foram de temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade e potencial de oxirredução em água.



Figura 9 Poço situado à rua Santa Alexandrina, Rio Comprido, RJ, com seus 8 pontos de coleta.



Figura 10 Coletor de polietileno.



Figura 11 Coletor de polietileno devidamente lacrado.



Figura 12 Recipiente de polietileno para acondicionamento das amostras de água.



Figura 13 Homogeneização e medição A.



Figura 14 Homogeneização e medição B.

## 4.2 Coleta de dados e medição de parâmetros da indústria de petróleo

As medições foram realizadas em uma indústria de petróleo brasileira em 18 de maio de 2018. Para a amostragem foram utilizados 8 pontos de coleta, Figura 15. O mesmo técnico realizou os ensaios utilizando os medidores da marca SHIMADZU-XOS, modelo SINDIE-7039-GEN-3, que se baseia no padrão ASTM D7039-15<sup>a</sup> (Figura 16), cuja técnica analítica é a fluorescência de Raios X com dispersão monocromática de comprimento de onda; e DMA 48, Anton PAAR, que se baseia no padrão ASTM D4052-18a (Figura 17), cuja frequência de oscilação causada pela mudança na massa de um tubo  $U$  é proporcional à massa específica. Ambos os medidores se encontravam calibrados. As medições realizadas foram do teor de enxofre e massa específica de óleo diesel S-500.



Figura 15 Pontos de amostragem.



Figura 16 XOS SINDIE GEN 3, que se baseia no padrão ASTM D7039-15<sup>a</sup>.



Figura 17 DMA 48, ANTON PAAR, que se baseia no padrão ASTM D4052-18<sup>a</sup>.

### 4.3 Ponto de fulgor em óleo diesel S-500

As medições foram geradas para simular o ponto de fulgor em óleo diesel S-500. Foram gerados 32 dados aleatórios, a partir do *Microsoft Office Excel*, visando atender todas as premissas para utilização da ANOVA Clássica.

Sendo assim foi pré-estabelecido que os dados seguissem uma distribuição normal, homocedásticos, independentes e sem presença de *outliers*. A fim de simular a realidade da indústria petrolífera brasileira, os dados apresentaram média em torno 41,5 °C e desvio padrão de 3 °C.

## 5 Estudos de casos

Três estudos de casos foram realizados visando determinar as expressões de incerteza da amostragem referentes à:

Coleta de efluente aquoso onde se mediu: temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade e potencial de oxirredução em água;

Coleta de combustível derivado de petróleo, onde se mediu: teor de enxofre e massa específica de óleo diesel S-500;

Geração de dados aleatórios para a simulação do ponto de fulgor em óleo diesel S-500.

Para calcular a incerteza de medição das grandezas de efluente aquoso e de combustível derivado do petróleo foram selecionados oito pontos de amostragem de onde foram coletadas duas amostras. Para cada amostra, foram realizadas duas medições independentes, assim obteve-se 32 medições, para cada grandeza. A pesquisa utilizou uma população infinita, sendo essa inacessível no seu todo, pois os estudos de caso envolveram medições em matrizes de efluente aquoso em reservatório de óleo diesel coletado em um tanque, caracterizando o processo de amostragem como não probabilístico. A metodologia de amostragem utilizada foi a esmo, pois as amostras foram selecionadas aleatoriamente, ainda que não estivesse sendo utilizada nenhuma técnica científica de seleção aleatória.

Uma vez que as populações eram, a princípio, homogêneas por serem líquidas, as amostragens equivaleram a processos probabilísticos. Assim sendo, técnicas estatísticas indutivas foram utilizadas sem que os resultados encontrados divergissem em relação à população, possibilitando inferir formulações sobre a mesma.

Um profissional experiente realizou o processo de coleta, de preparação e de transcrição dos dados sob a supervisão de um estatístico e de um doutor em química. O processo foi realizado em condições de repetibilidade, pois as sucessivas medições foram realizadas em um curto intervalo de tempo, com uma

abordagem empírica, utilizando amostragem em duplicatas com um único amostrador e um único protocolo de amostragem. A escolha pelo método duplicado se deu, pois este é o mais simples e provavelmente o mais econômico dos métodos empíricos para estimar a incerteza combinada, que levam em consideração os efeitos da amostragem. Já para o ponto de fulgor, foram gerados dados aleatórios utilizando o Microsoft Office Excel.

Com o intuito de verificar as incertezas de amostragem e as incertezas analíticas, o trabalho comparou quatro diferentes abordagens: i) ANOVA clássica fator duplo com 2 repetições, ii) ANOVA Robusta, iii) *Range Statistics* apresentada no Eurachem 2007 [9] e vi) *Range Statistics* apresentada pelo Eurachem 2019 [13]. Para melhor análise entre os resultados das quatro técnicas estatísticas escolhidas foram analisadas, previamente pressupostos como, distribuição normal (devido ao teorema central do limite e pelo processo que envolveu mais de uma etapa), independência, variância constante (homocedasticidade) e ausência de dados discrepantes (*outliers*), necessárias para correta utilização da ANOVA clássica.

## **5.1** **Estudo de caso do efluente aquoso**

### **5.1.1** **Temperatura (°C)**

Para testar a normalidade dos dados foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk. O teste apresentou um P-valor de 0,0541, sendo este maior que 5 %. Desse modo, a hipótese de normalidade não pode ser rejeitada a um nível de significância de 5 %. Ao testar a independência entre os níveis que representam os 8 pontos de coleta, ensaios e frascos, conforme são apresentados nas Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10, pode-se observar que não houve evidência de correlação a um nível de significância de 5 % entre os dados, logo os dados são independentes entre si.

Tabela 8 – Teste de Durbin-Watson para independência entre níveis.

<b>Níveis</b>	<b>Durbin – Watson</b>
<b>A</b>	0,25
<b>B</b>	0,25
<b>C</b>	0,25
<b>D</b>	0,25
<b>E</b>	0,25
<b>F</b>	0,25
<b>G</b>	0,25
<b>H</b>	0,25

Tabela 9 - Teste de Durbin-Watson para independência entre ensaios.

<b>Durbin</b>	<b>Frasco 1</b>		<b>Frasco 2</b>	
	<b>Ensaio 1</b>	<b>Ensaio 2</b>	<b>Ensaio 1</b>	<b>Ensaio 2</b>
	0,13	0,13	0,13	0,13

Tabela 10 - Teste de Durbin-Watson para independência entre frascos.

<b>Condutividade</b>	<b>Durbin</b>
<b>Frasco 1</b>	1,00
<b>Frasco 2</b>	0,33

Ao testar a homogeneidade de variâncias, utilizando o teste de Bartlett, foi possível observar um P-valor menor que 0,05 (Tabela 11), assim o teste apresentou evidências para que a hipótese de igualdade das variâncias fosse rejeitada, ou seja há heterocedasticidade nos dados.

Tabela 11 -Teste de Bartlett para igualdade entre as variâncias.

<b>Teste de homogeneidade de variâncias</b>	
<b>Graus de Liberdade</b>	15,00
<b>P-valor</b>	0,00

Para verificar a presença de *outliers* foi utilizado o teste de Grubbs (Tabela 12 e 13), que rejeitou a presença de valores discrepantes.

Tabela 12 - Resumo do teste de Grubbs para valores discrepantes.

<b>Resumo do Teste para a presença de <i>outliers</i></b>	
<b>Média sem <i>outliers</i></b>	24,83
<b>Desvio padrão sem <i>outliers</i></b>	0,17
<b>Média</b>	24,83
<b>Desvio padrão</b>	0,17
<b>Nível de significância</b>	0,05
<b>Valor Crítico</b>	2,94

Tabela 13 - Teste de Grubbs para valores discrepantes.

<b>Tabela do Teste de <i>Outliers</i></b>		
<b>Código</b>	<b>Escore Z</b>	<b>Status</b>
<b>Ensaio 1</b>	1,40	Ok
<b>Ensaio 2</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 3</b>	0,20	Ok
<b>Ensaio 4</b>	0,20	Ok
<b>Ensaio 5</b>	0,99	Ok
<b>Ensaio 6</b>	1,58	Ok
<b>Ensaio 7</b>	1,58	Ok
<b>Ensaio 8</b>	0,99	Ok
<b>Ensaio 9</b>	0,39	Ok
<b>Ensaio 10</b>	0,20	Ok
<b>Ensaio 11</b>	0,20	Ok
<b>Ensaio 12</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 13</b>	2,18	Ok
<b>Ensaio 14</b>	0,39	Ok
<b>Ensaio 15</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 16</b>	1,40	Ok
<b>Ensaio 17</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 18</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 19</b>	0,39	Ok
<b>Ensaio 20</b>	0,39	Ok
<b>Ensaio 21</b>	0,99	Ok
<b>Ensaio 22</b>	0,99	Ok
<b>Ensaio 23</b>	0,99	Ok
<b>Ensaio 24</b>	0,39	Ok
<b>Ensaio 25</b>	0,20	Ok
<b>Ensaio 26</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 27</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 28</b>	1,40	Ok
<b>Ensaio 29</b>	0,99	Ok
<b>Ensaio 30</b>	0,39	Ok
<b>Ensaio 31</b>	1,40	Ok
<b>Ensaio 32</b>	1,40	Ok

Após verificar os pressupostos necessários para utilização da ANOVA Clássica com resultados fidedignos, foram realizadas quatro metodologias para o cálculo da incerteza de medição.

A ANOVA Clássica apresentada por meio da Tabela 14, com sua porcentagem de variância total expressa na Figura 18.

Tabela 14 - ANOVA Clássica para temperatura (°C).

<b>ANOVA Clássica</b>					
Média	24				
Desvio Padrão Total	0,17				
		<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	0,15	0,25	0,077	0,081	
Variância total (%)	78	2,05	19	21	
Incerteza Expandida Relativa (95%)		0,20	0,62	0,65	

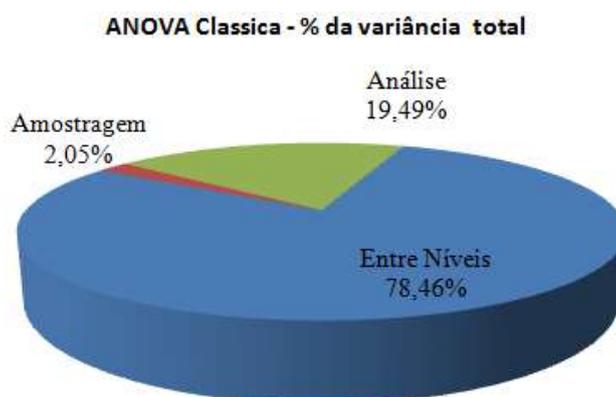


Figura 18 ANOVA Clássica para temperatura (°C) em % da variância total.

A ANOVA Robusta com seus valores expressos na Tabela 15 e a porcentagem de sua variância total apresentada na Figura 19.

Tabela 15 - ANOVA Robusta para temperatura (°C).

<b>ANOVA Robusta</b>					
Média	24				
Desvio Padrão Total	0,19				
		<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	0,18	0,046	0,070	0,084	
Variância total (%)	81	5,7	13	19	
Incerteza Expandida Relativa (95%)		0,37	0,56	0,68	

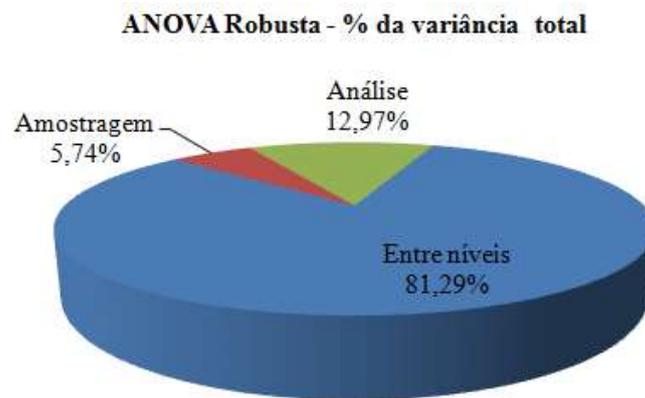


Figura 19 ANOVA Robusta para temperatura (°C) em % da variância total.

Os resultados usando a *Range Statistics* proposta pelo Eurachem 2007 [9] e daa *Range Statistic* proposta pelo Eurachem 2019 [13] estão na Tabela 16 na Tabela 17 respectivamente.

**Range Statistics**

Tabela 16 - *Range Statistics* para temperatura (°C) proposta pelo Eurachem, 2007.

Níveis	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$\bar{X} = \frac{\bar{x}_{A1} + \bar{x}_{A2}}{2}$	$d = \frac{ \bar{x}_{A1} - \bar{x}_{A2} }{\bar{X}} \times 100$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{A1n} =  E_{A11} - E_{A21} $	$\bar{x}_{A1}$	$d_{A1n} = \frac{D_{A1n}}{\bar{x}_{A1}} \times 100$	$D_{A2n} =  E_{12} - E_{22} $	$\bar{x}_{A2}$	$d_{A2n} = \frac{D_{A2n}}{\bar{x}_{A2}} \times 100$		
A	24,60	24,70	24,70	24,70	0,10	24,65	0,41	0,00	24,70	0,00	24,68	0,20
B	24,80	24,80	24,90	24,90	0,00	24,80	0,00	0,00	24,90	0,00	24,85	0,40
C	25,00	25,10	25,00	25,00	0,10	25,05	0,40	0,00	25,00	0,00	25,03	0,20
D	25,10	25,00	25,00	24,90	0,10	25,05	0,40	0,10	24,95	0,40	25,00	0,40
E	24,90	24,80	24,80	24,70	0,10	24,85	0,40	0,10	24,75	0,40	24,80	0,40
F	24,80	24,70	24,70	24,60	0,10	24,75	0,40	0,10	24,65	0,41	24,70	0,40
G	25,20	24,90	25,00	24,90	0,30	25,05	1,20	0,10	24,95	0,40	25,00	0,40
H	24,70	24,60	24,60	24,60	0,10	24,65	0,41	0,00	24,60	0,00	24,63	0,20
Σ						198,85	3,61		198,50	1,61	198,68	2,62
N							8,00		8,00	8,00	8,00	8,00
$D_{análise} = 0,33$						$S_{análise} = 0,29$		$DP_{análise} = 0,072$				
$D_{amostragem} = 0,33$						$V_{amostragem} = 0,29$			$S_{amostragem} = 0,20$		$DP_{amostragem} = 0,051$	
$D_{entre\ níveis} = 24,83$		$DP = 0,16$		$V_{entre\ níveis} = 0,64$			$S_{entre\ níveis} = 0,63$					

Tabela 17 - Range Statistics para temperatura (°C) proposta pelo Eurachem, 2019.

Amostra alvo	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		$D_{A12} =  \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{Ai1} =  E_{i11} - E_{i21} $	$\bar{X}_{i1}$	$D_{Ai2} =  E_{i12} - E_{i22} $	$\bar{X}_{i2}$	
A	24,60	24,70	24,70	24,70	0,10	24,65	0,00	24,70	0,05
B	24,80	24,80	24,90	24,90	0,00	24,80	0,00	24,90	0,10
C	25,00	25,10	25,00	25,00	0,10	25,05	0,00	25,00	0,05
D	25,10	25,00	25,00	24,90	0,10	25,05	0,10	24,95	0,10
E	24,90	24,80	24,80	24,70	0,10	24,85	0,10	24,75	0,10
F	24,80	24,70	24,70	24,60	0,10	24,75	0,10	24,65	0,10
G	25,20	24,90	25,00	24,90	0,30	25,05	0,10	24,95	0,10
H	24,70	24,60	24,60	24,60	0,10	24,65	0,00	24,60	0,05
N	8,00		$\bar{X}$		0,11		0,05		0,08
$D_{análise}$				0,081	$S_{análise}$		0,072		
$S_{amostragem}$				0,051					

A Tabela 18 apresenta as incertezas extraídas por meio do desvio padrão e as incertezas expandidas relativas de cada uma das quatro metodologias utilizadas.

Tabela 18 - Incerteza de medição para temperatura (°C).

	INCERTEZA	Medição	Análise	Amostragem
ANOVA Clássica	Desvio Padrão	<b>0,081</b>	0,077	0,025
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	0,65	0,62	0,20
ANOVA Robusta	Desvio Padrão	0,084	0,070	0,046
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	0,68	0,56	0,37
Range Statistics (Eurachem, 2007)	Desvio Padrão	<b>0,088</b>	0,072	0,051
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	0,71	0,58	0,41
Range Statistics (Eurachem, 2019)	Desvio Padrão	<b>0,088</b>	0,072	0,051
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	0,71	0,58	0,41

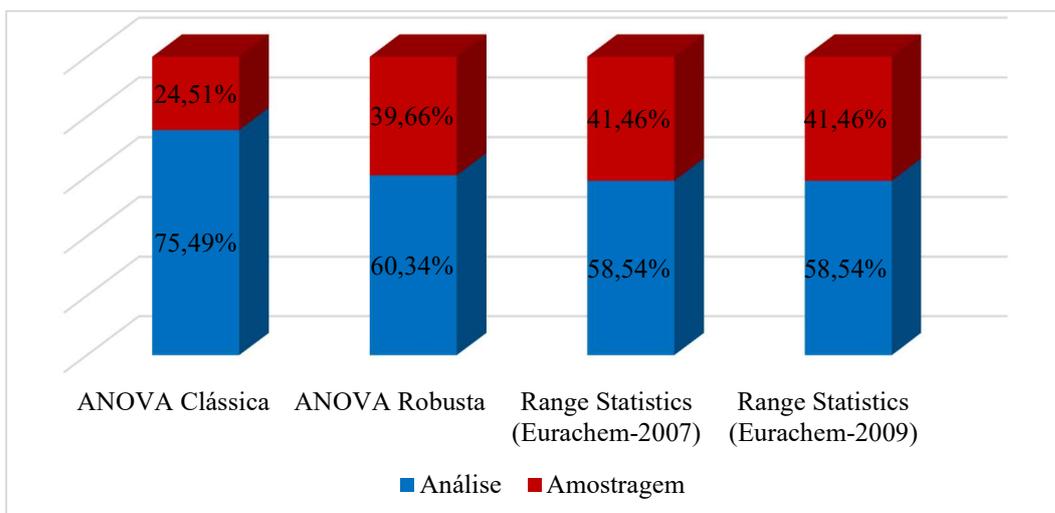


Figura 200 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para temperatura (°C).

Ao analisar as incertezas da temperatura (°C), por meio da Tabela 18, pode-se observar que a incerteza analítica foi maior que a incerteza de amostragem pela ANOVA Clássica, pela ANOVA Robusta, pelo *Range Statistics* baseado no Eurachem 2007 [9], bem como pelo *Range Statistics* baseado em Eurachem 2019 [13]. No caso, as quatro metodologias apresentaram resultados similares, com variação dos valores das incertezas de acordo com cada metodologia. A diferença entre a incerteza de medição utilizando a ANOVA Robusta e a ANOVA Clássica foi pequena, e um pouco menor que a incerteza de medição utilizando a *Range Statistics* proposta pelo Eurachem (2017), e *Range Statistics* proposta pelo Eurachem (2019).

Pode-se observar também que a incerteza advinda da análise com 75 % foi três vezes maior que a advinda da amostragem com 25 % para a ANOVA Clássica. Para a ANOVA Robusta a incerteza da análise com 60 %, foi aproximadamente 50 % maior que a incerteza proveniente da amostragem com 39 %, para as demais metodologias a diferença foi de aproximadamente 40 % conforme apresentado na Figura 20.

Ainda que os dados fossem paramétricos, não apresentassem valores extremos e independentes, pode-se verificar a heterocedasticidade deles conforme mostrado na Tabela 11, não suprimindo assim uma das premissas para a utilização

da ANOVA Clássica. Desse modo não houve evidências suficientes que permitissem obter uma conclusão em relação à diferença entre os resultados das incertezas da ANOVA Clássica, ANOVA Robusta, *Range Statistics* [9] e *Range Statistics* [13]. Entretanto, com exceção da ANOVA Clássica, as demais abordagens parecem ser compatíveis entre elas, indicando que a ANOVA Clássica pode subestimar a contribuição da amostragem.

### 5.1.2 Oxigênio dissolvido (mg/L)

No caso dos dados de oxigênio dissolvido (DO do inglês *dissolved oxygen*), ao se testar a normalidade por meio do teste de Shapiro Wilk, um P-valor de 0,0021, ou seja, menor que 5 %, evidenciou a rejeição da hipótese de normalidade. Assim, os dados não apresentaram uma distribuição normal a um nível de significância de 5 %.

Uma vez que os dados não tendem à normalidade foram escolhidos testes não paramétricos: o teste qui-quadrado para testar a independência, e para avaliar a homogeneidade das variâncias, o teste de Levene. Assim, ao utilizar o teste qui-quadrado foi possível concluir a independência dos dados, pois  $\chi^2_{cal} = 0,015$  foi menor que  $\chi^2_{crit} = 32,7$ , ou seja,  $\chi^2_{cal} < \chi^2_{crit}$ , então a hipótese de que as variáveis fossem independentes, não foi rejeitada a um nível de significância de 5 %.

Para testar a homogeneidade das variâncias, foi utilizado o teste de Levene (Tabela 19); visto que, os dados não apresentaram distribuição normal. Como o P-valor foi menor que 5 % foi possível concluir que os dados são heterocedásticos.

Tabela 19 - Teste de Levene para igualdade entre as variâncias.

Teste de Variância	
Graus de Liberdade	15,00
P-valor	0,00

Para verificar a presença de *outliers* foi utilizado o intervalo interquartilício (IQR), cujo teste a hipótese de presença de valores discrepantes foi rejeitada

conforme apresentado na Tabela 20, uma vez que não há valores menores que o valor do limite inferior, e tão pouco maiores que o valor do limite superior.

Tabela 20 - Intervalo interquartílico (IQR) para valores discrepantes.

<b>Desvio Absoluto da Mediana</b>	<b>A1E1</b>	<b>A1E2</b>	<b>A2E1</b>	<b>A2E2</b>
<b>Menor valor</b>	7,16	7,16	7,11	7,19
<b>1° Quartil</b>	7,23	7,21	7,20	7,23
<b>Mediana</b>	7,27	7,24	7,22	7,25
<b>3° Quartil</b>	7,36	7,27	7,27	7,26
<b>Maior valor</b>	7,55	7,28	7,32	7,27
<b>Limite Inferior</b>	7,03	7,13	7,10	7,18
<b>Intervalo Interquartílico</b>	0,14	0,05	0,07	0,04
<b>Limite Superior</b>	7,57	7,34	7,38	7,32

Em que A1E1 são os valores referentes a Amostra 1 Ensaio 1, A1E2 são os valores referentes a Amostra 1 Ensaio 2, A2E1 são os valores referentes a Amostra 2 Ensaio 1 e A2E2 são os valores referentes a Amostra 2 Ensaio 2

Assim após analisar cada premissa imposta à ANOVA Clássica, as quatro metodologias foram utilizadas para se calcular a incerteza de medição. Podendo assim observar os resultados da incerteza pela ANOVA Clássica na Tabela 21, junto com a sua porcentagem da variância total na Figura 21.

Tabela 21 - ANOVA Clássica para oxigênio dissolvido (mg/L).

ANOVA Clássica				
Média	7,2			
Desvio Padrão Total	0,10			
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	0,05	0,076	0,042	0,087
Variância total (%)	26	56	17	74
Incerteza Expandida Relativa (95%)		2,1	1,2	2,4

**ANOVA Classica - % da variância total**

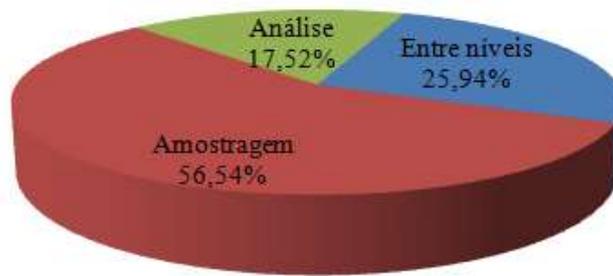


Figura 21 ANOVA Clássica para oxigênio dissolvido (mg/L) em % da variância total.

ANOVA Robusta na Tabela 22, com a sua porcentagem da variância total na Figura 22.

Tabela 22 - ANOVA Robusta para oxigênio dissolvido (mg/L).

ANOVA Robusta				
Média	7,2			
Desvio Padrão Total	0,09			
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	0,06	0,069	0,039	0,057
Variância total (%)	4	38	18	56
Incerteza Expandida Relativa (95%)		1,9	1,1	1,6

**ANOVA Robusta - % da variância total**

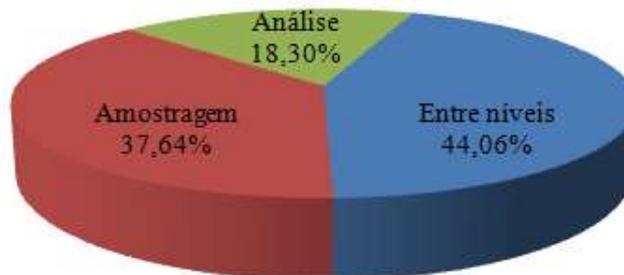


Figura 22 ANOVA Robusta para oxigênio dissolvido (mg/L) em % da variância total.

E os resultados usando *Range Statistics* são apresentados na Tabela 23 e na Tabela 24.

**Range Statistics**

Tabela 23 - Range Statistics para oxigênio dissolvido (mg/L) proposta pelo Eurachem, 2007.

Níveis	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$\bar{X} = \frac{\bar{x}_{A1} + \bar{x}_{A2}}{2}$	$d = \frac{ \bar{x}_{A1} - \bar{x}_{A2} }{\bar{X}} \times 100$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{A1n} =  E_{A11} - E_{A21} $	$\bar{x}_{A1}$	$d_{A1n} = \frac{D_{A1n}}{\bar{x}_{A1}} \times 100$	$D_{A2n} =  E_{12} - E_{22} $	$\bar{x}_{A2}$	$d_{A2n} = \frac{D_{A2n}}{\bar{x}_{A2}} \times 100$		
A	7,55	7,53	7,26	7,27	0,02	7,54	0,27	0,01	7,27	0,14	7,40	3,71
B	7,23	7,16	7,20	7,19	0,07	7,20	0,97	0,01	7,20	0,14	7,20	0,00
C	7,27	7,28	7,21	7,25	0,01	7,28	0,14	0,04	7,23	0,55	7,25	0,62
D	7,27	7,26	7,30	7,39	0,01	7,27	0,14	0,09	7,35	1,23	7,31	1,10
E	7,37	7,23	7,32	7,24	0,14	7,30	1,92	0,08	7,28	1,10	7,29	0,27
F	7,36	7,25	7,22	7,26	0,11	7,31	1,51	0,04	7,24	0,55	7,27	0,89
G	7,22	7,23	7,11	7,11	0,01	7,23	0,14	0,00	7,11	0,00	7,17	1,60
H	7,16	7,13	7,20	7,24	0,03	7,15	0,42	0,04	7,22	0,55	7,18	1,04
Σ						58,25	5,50		57,89	4,26	58,07	9,25
N							8,00			8,00	8,00	8,00
$D_{análise} = 0,61$						$S_{análise} = 0,54$			$DP_{análise} = 0,039$			
$D_{amostragem} = 1,16$						$V_{amostragem} = 1,02$			$S_{amostragem} = 0,95$		$DP_{amostragem} = 0,069$	
$D_{entre níveis} = 7,26$		$DP = 0,08$		$V_{entre níveis} = 1,07$			$S_{entre níveis} = 0,83$					

Tabela 24 - *Range Statistics* para oxigênio dissolvido (mg/L) proposta pelo Eurachem, 2019.

Amostra alvo	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1		Amostra 2		$D_{A12} =  \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{Ai1} =  E_{i11} - E_{i21} $	$\bar{X}_{i1}$	$D_{Ai2} =  E_{i12} - E_{i22} $	$\bar{X}_{i2}$	
A	7,55	7,53	7,26	7,27	0,02	7,54	0,01	7,27	0,28
B	7,23	7,16	7,20	7,19	0,07	7,20	0,01	7,20	0,00
C	7,27	7,28	7,21	7,25	0,01	7,28	0,04	7,23	0,04
D	7,27	7,26	7,30	7,39	0,01	7,27	0,09	7,35	0,08
E	7,37	7,23	7,32	7,24	0,14	7,30	0,08	7,28	0,02
F	7,36	7,25	7,22	7,26	0,11	7,31	0,04	7,24	0,06
G	7,22	7,23	7,11	7,11	0,01	7,23	0,00	7,11	0,11
H	7,16	7,13	7,20	7,24	0,03	7,15	0,04	7,22	0,08
N	8,00		$\bar{X}$		0,05		0,04		0,08
D <sub>análise</sub>			0,044		S <sub>análise</sub>		0,039		
S <sub>amostragem</sub>			0,069						

A Tabela 25 apresenta os valores das incertezas calculadas por meio do desvio padrão com sua incerteza expandida relativa, de cada metodologia utilizada.

Tabela 25 - Incerteza de medição para oxigênio dissolvido (mg/L).

	INCERTEZA	Medição	Análise	Amostragem
ANOVA Clássica	Desvio Padrão	<b>0,087</b>	0,042	0,076
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	2,4	1,2	2,1
ANOVA Robusta	Desvio Padrão	<b>0,069</b>	0,039	0,057
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	1,9	1,1	1,6
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2007)	Desvio Padrão	0,079	0,039	0,069
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	2,2	2,2	1,9
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2019.)	Desvio Padrão	0,080	0,039	0,069
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	2,2	1,1	1,9

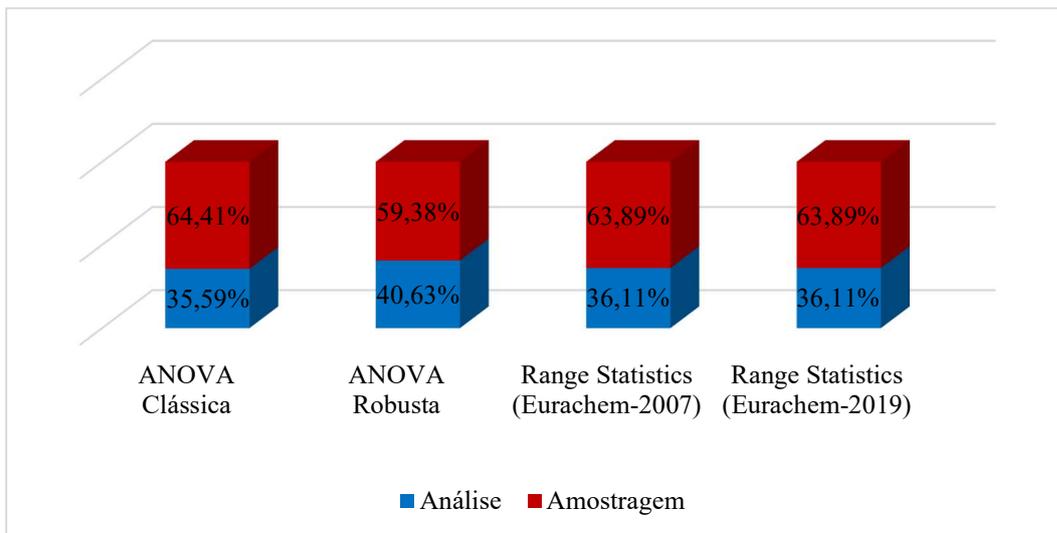


Figura 23 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para oxigênio dissolvido (mg/L).

Ao se determinar o DO (mg/L) foi possível observar, por meio da Tabela 25 e na Figura 23, que a incerteza da amostragem foi maior que a incerteza analítica nas quatro metodologias utilizadas. Contudo vale observar que os dados não seguem uma distribuição normal e são heterocedásticos (possivelmente um falso negativo em função das características da amostra e do parâmetro), ou seja duas premissas para aplicação da ANOVA Clássica foram maculadas, o que leva a refletir sobre a significância das metodologias utilizadas. Sabe-se que para presença de valores extremos, a ANOVA Robusta é a metodologia mais adequada, mas para dados heterocedásticos, não se pode afirmar nada de fato. Quanto aos dados não paramétricos, fere outra premissa para a ANOVA Clássica e para ambas *Range Statistics*, já para a ANOVA Robusta este fator não é significativo.

Cabe ressaltar ainda, que na ANOVA Clássica a incerteza de amostragem foi 80 % maior que a incerteza analítica. Ambas as *Range Statistics* apresentaram uma incerteza da amostragem, 75 % maior que a incerteza analítica, Contudo para ANOVA Robusta a incerteza de amostragem foi cerca de 45 % maior. Vale lembrar que DO é um parâmetro que sofre muita influência local em função da variação de profundidade (mesmo sendo pequenas e que impactam na pressão e temperatura local) e localização espacial, o que pode ter contribuído para a falta

de normalidade e heterocedasticidade. Tais características amplificam o impacto da amostragem no resultado final.

### 5.1.3 Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )

Para os dados relativos à medição de condutividade foi possível testar a normalidade dos dados através do teste de Shapiro Wilk, observando assim, que o P-valor apresentado 0,09, foi maior que 0,05 desse modo a hipótese de normalidade não poderia ser rejeitada a um nível de confiança de 95 %.

Ao testar a independência entre os alvos da amostra (Tabela 26), ensaios (Tabela 27) e frascos (Tabela 28), observou-se que em sua maioria não houve evidência de correlação, logo são independentes.

Tabela 26 - Teste de Durbin-Watson para independência entre níveis.

Níveis	Durbin – Watson
A	1,71
B	2,34
C	2,19
D	2,32
E	1,42
F	1,42
G	2,75
H	0,00

Tabela 27 - Teste de Durbin-Watson para independência entre ensaios.

Amostra	Frasco 1		Frasco 2	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
<b>Durbin</b>	2,02	1,25	0,81	2,95

Tabela 28 - Teste de Durbin-Watson para independência entre frascos.

condutividade	Durbin
<b>Frasco 1</b>	1,00
<b>Frasco 2</b>	2,53

Para testar a homocedasticidade dos dados, utilizou-se o teste de Bartlett, e foi possível concluir que como o P-valor era menor que 5 % (Tabela 29), sendo assim a hipótese de igualdade das variâncias foi rejeitada.

Tabela 29 - Teste de Bartlett para igualdade entre as variâncias.

<b>Teste de Variância</b>	
<b>Graus de Liberdade</b>	15,00
<b>P-valor</b>	0,00

Para verificar a presença de *outliers* foi utilizado o teste de Grubbs, que não que rejeitou a presença de valores discrepantes (Tabela 30 e Tabela 31).

Tabela 30 - Resumo do teste de Grubbs para valores discrepantes.

<b>Resumo do Teste de Outlier</b>	
<b>Média sem outliers</b>	219,97
<b>Desvio padrão sem outliers</b>	1,83
<b>Média</b>	219,75
<b>Desvio padrão</b>	2,18
<b>Nível de significância</b>	0,05
<b>Valor Crítico</b>	2,94

Tabela 31 - Teste de Grubbs para valores discrepantes.

<b>Tabela do Teste de <i>Outliers</i></b>		
<b>Código</b>	<b>Escore Z</b>	<b>Status</b>
<b>Ensaio 1</b>	1,95	Ok
<b>Ensaio 2</b>	1,95	Ok
<b>Ensaio 3</b>	0,34	Ok
<b>Ensaio 4</b>	0,57	Ok
<b>Ensaio 5</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 6</b>	0,57	Ok
<b>Ensaio 7</b>	3,09	<i>outlier</i>
<b>Ensaio 8</b>	0,57	Ok
<b>Ensaio 9</b>	0,11	Ok
<b>Ensaio 10</b>	0,11	Ok
<b>Ensaio 11</b>	0,11	Ok
<b>Ensaio 12</b>	0,11	Ok
<b>Ensaio 13</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 14</b>	0,34	Ok
<b>Ensaio 15</b>	0,34	Ok
<b>Ensaio 16</b>	0,34	Ok
<b>Ensaio 17</b>	0,57	Ok
<b>Ensaio 18</b>	1,03	Ok
<b>Ensaio 19</b>	1,49	Ok
<b>Ensaio 20</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 21</b>	1,03	Ok
<b>Ensaio 22</b>	1,26	Ok
<b>Ensaio 23</b>	0,11	Ok
<b>Ensaio 24</b>	0,11	Ok
<b>Ensaio 25</b>	0,11	Ok
<b>Ensaio 26</b>	1,26	Ok
<b>Ensaio 27</b>	0,11	Ok
<b>Ensaio 28</b>	1,03	Ok
<b>Ensaio 29</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 30</b>	0,80	Ok
<b>Ensaio 31</b>	0,34	Ok
<b>Ensaio 32</b>	0,34	Ok

A partir da análise dos pressupostos, foi calculada a incerteza de medição utilizando para isto quatro metodologias descritas anteriormente.

A incerteza de medição proveniente da ANOVA Clássica foi exposta na Tabela 32 e sua porcentagem da variância total na Figura 24.

Tabela 32 - ANOVA Clássica para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

<b>ANOVA Clássica</b>					
Média	219				
Desvio Padrão Total	2,4				
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>	
Desvio Padrão	1,2	0,00	2,1	2,1	
Variância total (%)	24	0,00	75	75	
Incerteza Expandida Relativa (95%)		0,00	1,9	1,9	

ANOVA Clássica - % da variância total



Figura 24 ANOVA Clássica para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) em % da variância total.

Para ANOVA Robusta, a incerteza adquirida foi apresentada na Tabela 33 com sua porcentagem da variância total na Figura 25.

Tabela 33 - ANOVA Robusta para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

<b>ANOVA Robusta</b>					
Média	219				
Desvio Padrão Total	1,8				
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>	
Desvio Padrão	0,88	0,00	1,6	1,6	
Variância total (%)	24	0,00	76	76	
Incerteza Expandida Relativa (95%)		0,00	1,4	1,4	

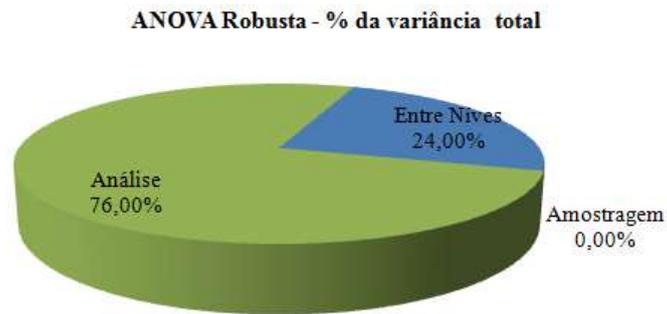


Figura 25 ANOVA Robusta para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) em % da variância total.

O resultado obtido com o *Range Statistics* derivado do Eurachem 2007 é apresentado na Tabela 34 e o do *Range Statistic* derivado de Eurachem 2019 na Tabela 35.

**Range Statistics**

Tabela 34 - Range Statistics para condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ ) proposta pelo Eurachem, 2007.

Níveis	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$\bar{X} = \frac{\bar{x}_{A1} + \bar{x}_{A2}}{2}$	$d = \frac{ \bar{x}_{A1} - \bar{x}_{A2} }{\bar{X}} \times 100$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{A1n} =  E_{A11} - E_{A21} $	$\bar{x}_{A1}$	$d_{A1n} = \frac{D_{A1n}}{\bar{x}_{A1}} \times 100$	$D_{A2n} =  E_{12} - E_{22} $	$\bar{x}_{A2}$	$d_{A2n} = \frac{D_{A2n}}{\bar{x}_{A2}} \times 100$		
A	224	224	221	222	0,00	224,00	0,00	1,00	221,50	0,45	222,75	1,12
B	219	221	223	218	2,00	220,00	0,91	5,00	220,50	2,27	220,25	0,23
C	218	221	222	217	3,00	219,50	1,37	5,00	219,50	2,28	219,50	0,00
D	213	221	220	220	8,00	217,00	3,69	0,00	220,00	0,00	218,50	1,37
E	220	220	220	217	0,00	220,00	0,00	3,00	218,50	1,37	219,25	0,68
F	220	220	220	222	0,00	220,00	0,00	2,00	221,00	0,90	220,50	0,45
G	218	219	218	218	1,00	218,50	0,46	0,00	218,00	0,00	218,25	0,23
H	219	219	219	219	0,00	219,00	0,00	0,00	219,00	0,00	219,00	0,00
$\Sigma$						1758,00	6,42		1758,00	7,27	1758,0	4,09
N							8,00			8,00	8,00	8,00
$D_{análise} = 0,85$						$S_{análise} = 0,76$		$DP_{análise} = 1,66$				
$D_{amostragem} = 0,51$						$V_{amostragem} = 0,45$			$S_{amostragem} = 0,00$			
$D_{entre\ níveis} = 219,75$		$DP = 1,43$					$V_{entre\ níveis} = 0,65$			$S_{entre\ níveis} = 0,00$		

Tabela 35 - *Range Statistics* para condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ ) proposta pelo Eurachem, 2019.

Amostra alvo	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{Ai1} =  E_{i11} - E_{i21} $	$\bar{X}_{i1}$	$D_{Ai2} =  E_{i12} - E_{i22} $	$\bar{X}_{i2}$	$D_{A12} =  \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $		
A	224	224	221	222	0,00	224,00	1,00	221,50	2,50		
B	219	221	223	218	2,00	220,00	5,00	220,50	0,50		
C	218	221	222	217	3,00	219,50	5,00	219,50	0,00		
D	213	221	220	220	8,00	217,00	0,00	220,00	3,00		
E	220	220	220	217	0,00	220,00	3,00	218,50	1,50		
F	220	220	220	222	0,00	220,00	2,00	221,00	1,00		
G	218	219	218	218	1,00	218,50	0,00	218,00	0,50		
H	219	219	219	219	0,00	219,00	0,00	219,00	0,00		
N	8,00		$\bar{X}$		1,75			2,00			
$S_{\text{análise}}$				1,87	$S_{\text{amostragem}}$			1,66			
$S_{\text{amostragem}}$				0,00							

A Tabela 36 foi utilizada para comparação das incertezas de medição extraídas das quatro metodologias utilizadas.

Tabela 36 - Incerteza de medição para condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ ).

	INCERTEZA		
	Medição	Análise	Amostragem
ANOVA Clássica	Desvio Padrão	2,1	0,00
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	1,9	0,00
ANOVA Robusta	Desvio Padrão	1,6	0,00
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	1,4	0,00
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2007)	Desvio Padrão	1,7	0,00
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	1,5	0,00
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2019)	Desvio Padrão	1,7	0,00
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	1,5	0,00

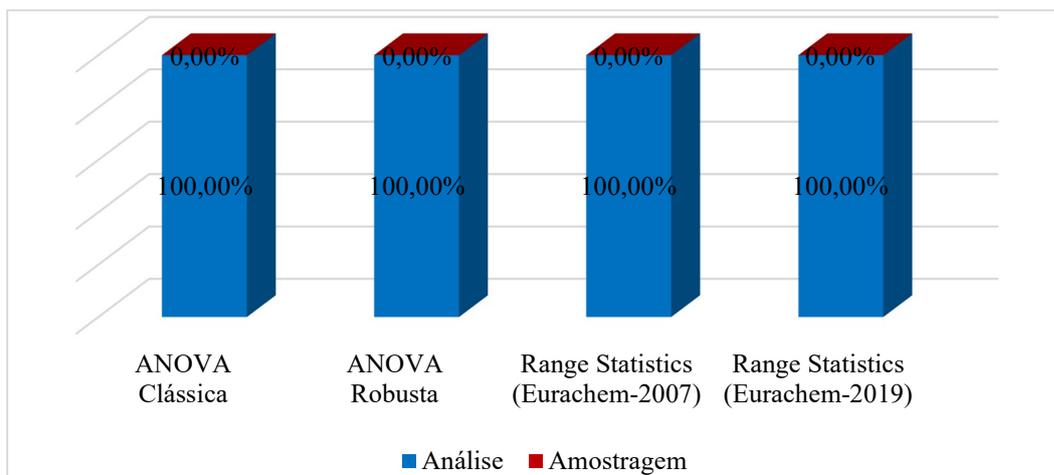


Figura 26 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Ao analisar a condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), foi possível observar a insignificância da contribuição da amostragem nas quatro metodologias conforme apresentado na Tabela 36 e na Figura 26, de modo que a incerteza analítica foi a única a contribuir para a incerteza de medição. Uma vez que a distribuição de eletrólitos em solução é muito homogênea dentro de um intervalo espacial restrito como o poço de onde as amostras foram retiradas. Assim, foi possível constatar também que a ANOVA Clássica apresentou o valor de sua incerteza consideravelmente maior que as observadas com as demais metodologias, tendo a ANOVA Robusta apresentando a menor. Um dos motivos que pode ter levado a essa discrepância entre as metodologias seria a presença de valores extremos entre os dados.

#### 5.1.4 Potencial de oxirredução - ORP (mV)

Com relação ao potencial de oxirredução (ORP), ao se testar a normalidade dos dados foi possível notar um P-valor de 0,09, ou seja, maior que 0,05, assim a hipótese de normalidade não pode ser rejeitada a um nível de significância de 5 %.

Já com relação à independência entre níveis (Tabela 37), ensaios (Tabela 38) e frascos (Tabela 39), o teste usado foi o de Durbin-Watson que apontou a ausência de evidência de correlação. Sendo assim os dados são independentes.

Tabela 37 - Teste de Durbin-Watson para independência entre níveis.

Níveis	Durbin – Watson
A	0,27
B	0,25
C	0,26
D	0,25
E	0,25
F	0,25
G	0,26
H	0,25

Tabela 38 - Teste de Durbin-Watson para independência entre ensaios.

Amostra	Frasco 1		Frasco 2	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
Durbin	0,20	0,19	0,18	0,18

Tabela 39 - Teste de Durbin-Watson para independência entre frascos.

Condutividade	Durbin
Frasco 1	1,00
Frasco 2	0,09

Ao testar a homocedasticidade (Tabela 40) foi possível concluir que como o P-valor apresentado foi menor que 5 %, o que implicou na rejeição da hipótese de igualdade das variâncias.

Tabela 40 - Teste de Bartlett para igualdade entre as variâncias.

Teste de Variância	
Graus de Liberdade	15,00
P-valor	0,00

Com relação à presença de *outliers* (Tabela 41 e Tabela 42) foi utilizado o teste de Grubbs, que indicou a ausência de valores discrepantes.

Tabela 41 - Resumo do teste de Grubbs para valores discrepantes.

Resumo do Teste de Outlier	
Média sem outliers	365,91
Desvio padrão sem outliers	17,46
Média	365,91
Desvio padrão	17,46
Nível de significância	0,05
Valor Crítico	2,94

Tabela 42 - Teste de Grubbs para valores discrepantes.

<b>Tabela do Teste de <i>Outliers</i></b>		
<b>Código</b>	<b>Escore Z</b>	<b>Status</b>
<b>Ensaio 1</b>	2,23	ok
<b>Ensaio 2</b>	2,02	ok
<b>Ensaio 3</b>	0,94	ok
<b>Ensaio 4</b>	0,90	ok
<b>Ensaio 5</b>	0,53	ok
<b>Ensaio 6</b>	0,68	ok
<b>Ensaio 7</b>	0,01	ok
<b>Ensaio 8</b>	0,04	ok
<b>Ensaio 9</b>	0,32	ok
<b>Ensaio 10</b>	0,38	ok
<b>Ensaio 11</b>	0,64	ok
<b>Ensaio 12</b>	0,66	ok
<b>Ensaio 13</b>	0,83	ok
<b>Ensaio 14</b>	0,86	ok
<b>Ensaio 15</b>	1,26	ok
<b>Ensaio 16</b>	1,22	ok
<b>Ensaio 17</b>	1,67	ok
<b>Ensaio 18</b>	1,56	ok
<b>Ensaio 19</b>	0,85	ok
<b>Ensaio 20</b>	0,73	ok
<b>Ensaio 21</b>	0,45	ok
<b>Ensaio 22</b>	0,05	ok
<b>Ensaio 23</b>	0,39	ok
<b>Ensaio 24</b>	0,05	ok
<b>Ensaio 25</b>	0,44	ok
<b>Ensaio 26</b>	0,44	ok
<b>Ensaio 27</b>	0,32	ok
<b>Ensaio 28</b>	0,77	ok
<b>Ensaio 29</b>	1,20	ok
<b>Ensaio 30</b>	1,20	ok
<b>Ensaio 31</b>	1,32	ok
<b>Ensaio 32</b>	1,19	ok

Logo após a análise das premissas necessárias para que o resultado apresentado pela ANOVA Clássica seja mais confiável, foi calculada a incerteza de medição por meio de quatro metodologias diferentes. ANOVA Clássica, com seus resultados apresentados na Tabela 43 e a porcentagem de variância total na Figura 27.

Tabela 43 - ANOVA Clássica para potencial de oxirredução (mV).

<b>ANOVA Clássica</b>				
Média	365			
Desvio Padrão Total	18			
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	17	2,9	2,4	3,8
Variância total (%)	96	2,5	1,7	4,2
Incerteza Expandida Relativa (95%)		1,6	1,3	2,1

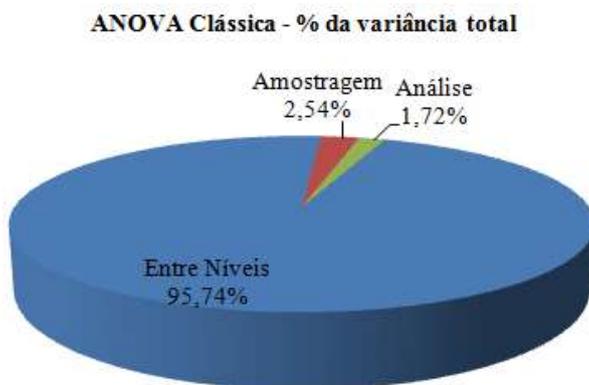


Figura 27 ANOVA Clássica para potencial de oxirredução (mV) em % da variância total.

A ANOVA Robusta que teve seus resultados expostos na Tabela 44 e sua porcentagem de variância total na Figura 28.

Tabela 44 - ANOVA Robusta para potencial de oxirredução (mV).

<b>ANOVA Robusta</b>				
Média	365			
Desvio Padrão Total	19			
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	18	3,4	1,8	3,8
Variância total (%)	95	3,3	0,92	4,2
Incerteza Expandida Relativa (95%)		1,8	0,97	2,1

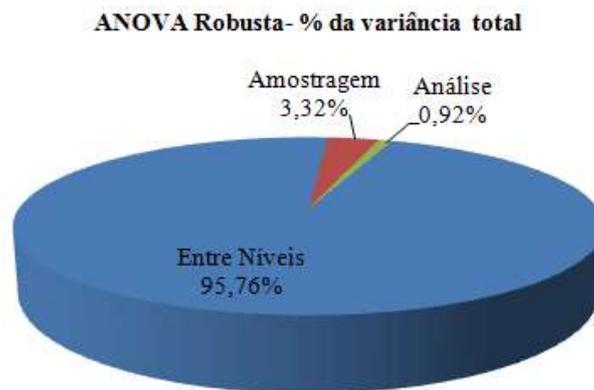


Figura 28 ANOVA Robusta para potencial de oxirredução (mV) em% da variância total.

Os resultados obtidos com a *Range Statistics* (Eurachem 2007) são apresentados na Tabela 45 e os obtidos com a *Range Statistics* (Eurachem 2019) estão na Tabela 46.

**Range Statistics**

Tabela 45 - Range Statistics para potencial de oxirredução (mV) proposta pelo Eurachem, 2007.

Níveis	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$\bar{X} = \frac{\bar{x}_{A1} + \bar{x}_{A2}}{2}$	$d = \frac{ \bar{x}_{A1} - \bar{x}_{A2} }{\bar{X}} \times 100$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{A1n} =  EA_{11} - EA_{21} $	$\bar{x}_{A1}$	$d_{A1n} = \frac{D_{A1n}}{\bar{x}_{A1}} \times 100$	$D_{A2n} =  E_{12} - E_{22} $	$\bar{x}_{A2}$	$d_{A2n} = \frac{D_{A2n}}{\bar{x}_{A2}} \times 100$		
A	404,80	401,20	395,00	393,20	3,60	403,00	0,89	1,80	394,10	0,46	398,55	2,23
B	382,30	381,60	380,80	378,70	0,70	381,95	0,18	2,10	379,75	0,55	380,85	0,58
C	375,10	377,80	373,80	366,80	2,70	376,45	0,72	7,00	370,30	1,89	373,38	1,65
D	366,10	365,20	372,80	366,80	0,90	365,65	0,25	6,00	369,80	1,62	367,73	1,13
E	360,40	359,30	358,30	358,20	1,10	359,85	0,31	0,10	358,25	0,03	359,05	0,45
F	354,80	354,40	360,40	352,40	0,40	354,60	0,11	8,00	356,40	2,24	355,50	0,51
G	351,40	350,90	345,00	345,00	0,50	351,15	0,14	0,00	345,00	0,00	348,08	1,77
H	344,00	344,70	342,90	345,10	0,70	344,35	0,20	2,20	344,00	0,64	344,18	0,10
Σ						2937,0	2,80		2917,6	7,43	2927,3	8,41
N							8,00			8,00	8,00	8,00
$D_{análise} = 0,64$						$S_{análise} = 0,57$		$DP_{análise} = 2,07$				
$D_{amostragem} = 1,05$						$V_{amostragem} = 0,93$		$S_{amostragem} = 0,84$		$DP_{amostragem} = 3,07$		
$D_{entre\ níveis} = 365,91$			$DP = 18,10$			$V_{entre\ níveis} = 4,95$		$S_{entre\ níveis} = 4,91$				

Tabela 46 - *Range Statistics* para potencial de oxirredução (mV) proposta pelo Eurachem, 2019.

Amostra alvo	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$D_{A12} =  \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{Ai1} =  E_{i11} - E_{i21} $	$\bar{X}_{i1}$	$D_{Ai2} =  E_{i12} - E_{i22} $	$\bar{X}_{i2}$			
A	404,80	401,20	395,00	393,20	3,60	403,00	1,80	394,10	8,90		
B	382,30	381,60	380,80	378,70	0,70	381,95	2,10	379,75	2,20		
C	375,10	377,80	373,80	366,80	2,70	376,45	7,00	370,30	6,15		
D	366,10	365,20	372,80	366,80	0,90	365,65	6,00	369,80	4,15		
E	360,40	359,30	358,30	358,20	1,10	359,85	0,10	358,25	1,60		
F	354,80	354,40	360,40	352,40	0,40	354,60	8,00	356,40	1,80		
G	351,40	350,90	345,00	345,00	0,50	351,15	0,00	345,00	6,15		
H	344,00	344,70	342,90	345,10	0,70	344,35	2,20	344,00	0,35		
N	8,00			$\bar{X}$	1,33		3,40		3,91		
$D_{análise}$				2,36	$S_{análise}$		2,09				
$S_{amostragem}$				3,14							

Na Tabela 47 são apresentados os resultados adquiridos para uma melhor análise e comparação entre as incertezas analíticas, de amostragem e de medição e entre as metodologias utilizadas para o cálculo dessas incertezas.

Tabela 47 - Incerteza de medição para potencial de oxirredução (mV).

INCERTEZA		Medição	Análise	Amostragem
ANOVA Clássica	Desvio Padrão	3,8	2,4	2,9
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	2,1	1,3	1,6
ANOVA Robusta	Desvio Padrão	3,8	1,8	3,4
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	2,1	0,97	1,8
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2007)	Desvio Padrão	3,7	2,1	3,1
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	1,0	1,1	1,7
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2019)	Desvio Padrão	3,8	2,1	3,1
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	2,1	1,1	1,7

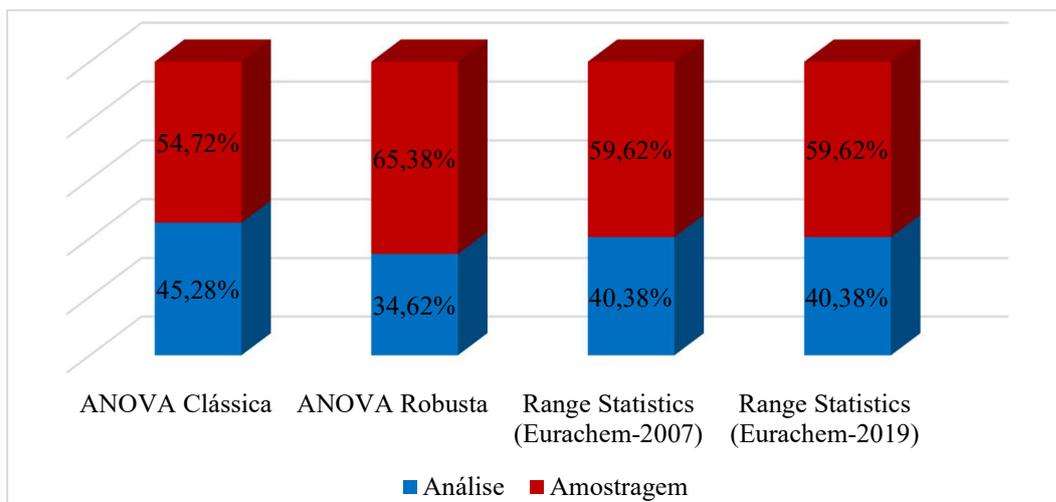


Figura 29 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para potencial de oxirredução (mV).

Para o potencial de oxirredução (mV), a incerteza da amostragem apresentou valores maiores que a incerteza analítica, tendo assim maior contribuição para a incerteza de medição em todas as quatro metodologias estatísticas empregadas. Uma vez que não foram encontrados *outliers* no conjunto de dados, a ANOVA Robusta foi comprovadamente a menos indicada para a utilização. Ainda que não houvesse valores extremos, os dados apresentados eram heterocedásticos, conforme mostrado na Tabela 40 e não há indicação na literatura quanto ao teste mais adequado para este caso. Porém, devido às características da amostra e deste parâmetro físico-químico, não haveria como justificar heterocedasticidade dos dados em um intervalo de valores medidos de ORP bastante próximos. Ou seja, partiu-se do princípio que o teste de homogeneidade das variâncias foi um falso negativo do teste de hipótese (heterocedasticidade apontada em dados cuja hipótese nula é a homocedasticidade).

Ambas versões da *Range Statistics* produziram uma incerteza da amostragem de aproximadamente 45 % (valor relativo) maior que a incerteza analítica. Já a ANOVA Clássica, apresentou uma diferença relativa de amostragem apenas 20 % maior do que a incerteza analítica. A maior contribuição da amostragem na incerteza da ORP pode ser explicada pelo fato desse parâmetro estar relacionado com as reações de oxirredução da água, que obviamente envolve o DO [52]. Como falado, o oxigênio dissolvido é afetado sensivelmente por

variações locais de pressão e temperatura (que são função de diferença de profundidade da amostragem da água no poço, que mesmo em pequenas, pode alterar a concentração deste mensurando). Adicionalmente, o valor de ORP é afetado pelo pH do meio, sendo que diferenças de tempo entre amostragem e medição podem acarretar em variações de CO<sub>2</sub> dissolvido, que afeta diretamente o pH.

## 5.2 Estudo de caso da indústria de petróleo

### 5.2.1 Enxofre (mg/kg)

Os dados obtidos para teor de enxofre no óleo diesel S500 foram avaliados para testar a hipótese de normalidade do enxofre (mg/kg) usando o teste de Shapiro Wilk. O resultado apontou um P-valor de 0,00, sendo este menor que 0,05. Assim foi observado a existência de evidências que levaram a rejeição da hipótese de normalidade a um nível de significância de 5 %.

Ao utilizar o teste qui-quadrado para se verificar a independência dos dados, que não seguem uma distribuição normal, foi possível por meio do valor calculado,  $\chi^2_{cal} = 0,27$ , menor que o qui-quadrado crítico,  $\chi^2_{crit} = 32,70$ , concluir de que os dados são independentes, pois a hipótese de independência não foi rejeitada a um nível de significância de 5 %.

Para a avaliação da homogeneidade das variâncias foi utilizado o teste de Levene e por meio dele observou-se um P-valor menor que 5 % (Tabela 48), de modo que a hipótese de igualdade das variâncias foi rejeitada.

Tabela 48 - Teste de Levene para igualdade entre as variâncias.

Teste de Variância	
Graus de Liberdade	15,00
P-valor	0,00

Já mediante o intervalo interquartilico (IQR), foi possível rejeitar a hipótese de presença de *outliers* a um nível de significância de 5 % (Tabela 49) pois é

possível verificar a ausência de valores menores que o limite inferior e maiores que o limite superior.

Tabela 49 - Intervalo interquartílico para valores extremos.

<b>Desvio Absoluto da Mediana</b>	<b>A1E1</b>	<b>A1E2</b>	<b>A2E1</b>	<b>A2E2</b>
<b>Menor valor</b>	445,12	441,71	443,43	444,28
<b>1° Quartil</b>	447,01	447,55	447,68	447,29
<b>Mediana</b>	455,23	457,19	457,30	455,78
<b>3° Quartil</b>	460,00	461,78	465,81	463,83
<b>Maior valor</b>	465,84	464,89	466,88	465,86
<b>Limite Inferior</b>	427,53	426,22	420,47	422,48
<b>Intervalo Interquartílico</b>	12,99	14,23	18,14	16,54
<b>Limite Superior</b>	479,49	483,12	493,01	488,64

Após a análise da normalidade, independência, homocedasticidade e presença de valores extremos no conjunto de dados/medições foi calculada a incerteza de medição, e para isso as quatro metodologias descritas anteriormente foram utilizadas.

Na Tabela 50 são apresentados os resultados provenientes da ANOVA Clássica, e na Figura 30 a porcentagem da variância total.

Tabela 50 - ANOVA Clássica para enxofre (mg/kg).

<b>ANOVA Clássica</b>				
Média	455			
Desvio Padrão Total	8,9			
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	8,5	1,6	2,1	2,6
Variância total (%)	91	3,3	5,4	8,7
Incerteza Expandida Relativa (95%)		0,71	0,91	1,2

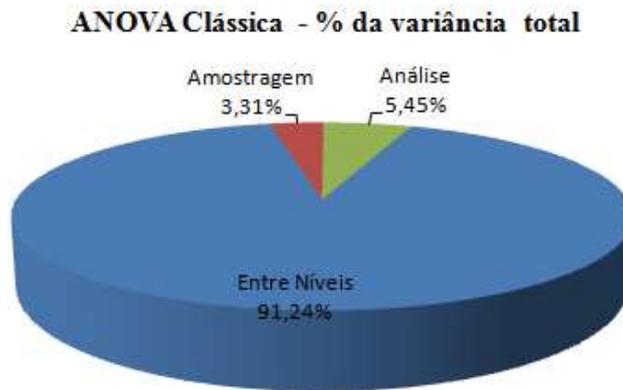


Figura 30 ANOVA Clássica para enxofre (mg/kg) em % da variância total.

Na Tabela 51 se encontram os resultados provenientes da ANOVA Robusta com a porcentagem da variância total presente na Figura 31.

Tabela 51 - ANOVA Robusta para enxofre (mg/kg).

<b>ANOVA Robusta</b>				
Média	455			
Desvio Padrão Total	9,9			
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	9,7	0,00	1,9	1,9
Variância total (%)	96,4	0,00	3,6	3,6
Incerteza Expandida Relativa (95%)		0,00	0,83	0,83

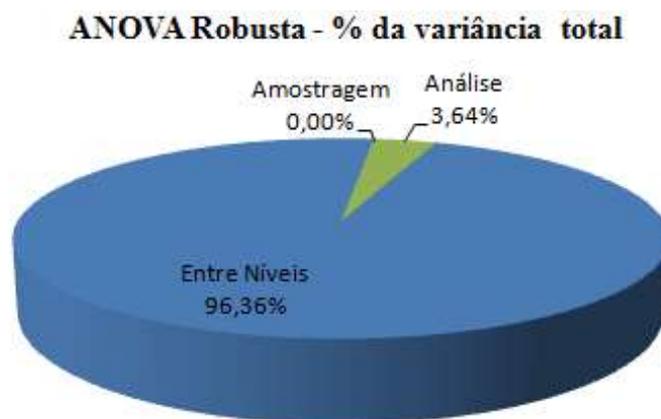


Figura 31 ANOVA Robusta para enxofre (mg/kg) em % da variância total.

Na Tabela 52 os resultados adquiridos por meio da *Range Statistics* – Eurachem 2007 e na Tabela 53 os resultados adquiridos por meio da *Range Statistics* baseado no método apresentado pelo Eurachem 2019.

**Range Statistics**

Tabela 52 - Range Statistics para enxofre (mg/kg) proposta pelo Eurachem, 2007.

Níveis	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$\bar{X} = \frac{\bar{x}_{A1} + \bar{x}_{A2}}{2}$	$d = \frac{ \bar{x}_{A1} - \bar{x}_{A2} }{\bar{X}} \times 100$	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{A1n} =  EA_{11} - EA_{21} $	$\bar{x}_{A1}$	$d_{A1n} = \frac{D_{A1n}}{\bar{x}_{A1}} \times 100$	$D_{A2n} =  E_{12} - E_{22} $	$\bar{x}_{A2}$	$d_{A2n} = \frac{D_{A2n}}{\bar{x}_{A2}} \times 100$			
A	464,89	466,88	463,95	0,75	464,52	0,16	2,93	465,42	0,63	464,97	0,19	464,89	
B	462,58	466,65	463,79	3,26	464,21	0,70	2,86	465,22	0,61	464,72	0,22	462,58	
C	460,28	460,81	458,97	1,66	459,45	0,36	1,84	459,89	0,40	459,67	0,10	460,28	
D	454,09	453,79	452,59	2,86	455,52	0,63	1,20	453,19	0,26	454,36	0,51	454,09	
E	441,71	443,43	445,46	3,41	443,42	0,77	2,03	444,45	0,46	443,93	0,23	441,71	
F	448,14	447,24	447,90	0,57	447,86	0,13	0,66	447,57	0,15	447,71	0,06	448,14	
G	445,79	447,82	444,28	0,46	445,56	0,10	3,54	446,05	0,79	445,81	0,11	445,79	
H	461,51	465,53	465,86	8,01	457,51	1,75	0,33	465,70	0,07	461,60	1,77	461,51	
Σ							3638,03	4,60		3647,48	3,38	3642,75	3,20
N							8,00			8,00	8,00	8,00	8,00
$D_{análise} = 0,50$				$S_{análise} = 0,44$		$DP_{análise} = 2,01$							
$D_{amostragem} = 0,40$				$V_{amostragem} = 0,35$			$S_{amostragem} = 0,17$		$DP_{amostragem} = 0,76$				
$D_{entre\ níveis} = 455,34$		$DP = 8,61$		$V_{entre\ níveis} = 1,89$			$S_{entre\ níveis} = 1,89$						

Tabela 53 - *Range Statistics* para enxofre (mg/kg) proposta pelo Eurachem, 2019.

Amostra alvo	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{Ai1} =  E_{i11} - E_{i21} $	$\bar{X}_{i1}$	$D_{Ai2} =  E_{i12} - E_{i22} $	$\bar{X}_{i2}$	$D_{A12} =  \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $	
A	464,14	464,89	466,88	463,95	0,75	464,52	2,93	465,42	0,90	
B	465,84	462,58	466,65	463,79	3,26	464,21	2,86	465,22	1,01	
C	458,62	460,28	460,81	458,97	1,66	459,45	1,84	459,89	0,44	
D	456,95	454,09	453,79	452,59	2,86	455,52	1,20	453,19	2,33	
E	445,12	441,71	443,43	445,46	3,41	443,42	2,03	444,45	1,03	
F	447,57	448,14	447,24	447,90	0,57	447,86	0,66	447,57	0,29	
G	445,33	445,79	447,82	444,28	0,46	445,56	3,54	446,05	0,49	
H	453,50	461,51	465,53	465,86	8,01	457,51	0,33	465,70	8,19	
N	8,00			$\bar{X}$	2,62		1,92		1,83	
$D_{análise}$				2,27	$S_{análise}$		2,02			
$S_{amostragem}$				0,78						

A Tabela 54 apresenta os resultados das incertezas de medição por meio do desvio padrão de cada metodologia, juntamente com a incerteza expandida relativa.

Tabela 54 - Incerteza de medição para enxofre (mg/kg).

INCERTEZA		Medição	Análise	Amostragem
ANOVA Clássica	Desvio Padrão	2,6	2,1	1,6
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	1,2	0,91	0,71
ANOVA Robusta	Desvio Padrão	1,9	1,9	0,00
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	0,83	0,83	0,00
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2007)	Desvio Padrão	2,2	2,01	0,76
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	0,95	0,88	0,33
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2019)	Desvio Padrão	2,2	2,02	0,78
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	0,95	0,89	0,34

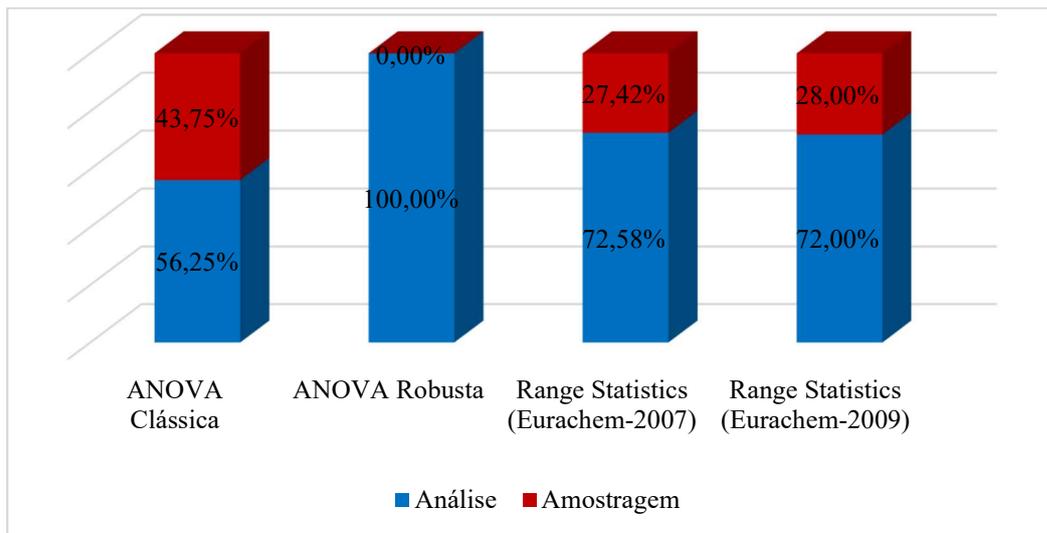


Figura 32 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para enxofre (mg/kg).

Analisando a Tabela 54 é possível comparar as incertezas apresentadas pela concentração de enxofre (mg/kg) por meio das quatro metodologias. Pode-se verificar que a incerteza analítica apresentou valores maiores que a incerteza do processo de amostragem. Na ANOVA Clássica, a incerteza analítica foi aproximadamente 30 % maior que da amostragem, para *Range Statistics* proposta pelo Eurachem 2007 e *Range Statistics* proposta pelo Eurachem 2019 a incerteza analítica foi duas vezes e meia maior que a incerteza da amostragem, já para ANOVA Robusta a incerteza da amostragem tende a zero. Foi possível observar deste modo, que o processo analítico apresentou uma maior contribuição para a incerteza de medição segundo as quatro metodologias estatísticas empregadas. Vale ressaltar que essa discrepância entre a ANOVA Robusta e as demais metodologias pode ser devido a não haver a presença de valores extremos. Contudo, como o comportamento dos dados não tende à distribuição normal, uma das premissas para utilização da ANOVA Clássica e demais metodologias, com exceção da ANOVA Robusta, as conclusões não são confiáveis. Além do mais, devido a heterocedasticidade não é possível expor afirmações suficientemente confiáveis sobre as metodologias utilizadas.

### 5.2.2 Massa específica (20 °C)

Ao analisar as medições de massa específica (a 20 °C) sob o prisma do teste de Shapiro Wilk, foi possível observar que o P-valor encontrado foi menor que 0,05, evidenciando a rejeição da hipótese de normalidade a um nível de significância de 5 %. A hipótese de independência foi testada por meio do teste qui-quadrado. A um nível de significância de 5 %, e com o  $\chi^2_{cal}$  de  $4,25 \times 10^{-8}$  menor que o  $\chi^2_{crit}$  de 32,7, pode-se constatar que os dados são independentes, pois a hipótese de independência não foi rejeitada. Porém, ao testar a homogeneidade das variâncias pelo teste de Levene (Tabela 55), foi possível concluir que como o P-valor era menor que 5 %, a hipótese de igualdade das variâncias foi rejeitada, apresentando comportamento heterocedástico.

Tabela 55 - Teste de Levene para igualdade entre as variâncias.

Teste de Variância	
Graus de Liberdade	15,00
P-valor	0,00

Por meio do intervalo interquartilício (IQR) (Tabela 56) foi possível verificar se havia existência de valores extremos entre os dados; contudo, essa hipótese foi rejeitada, uma vez que não existem valores maiores que o limite máximo, e tão pouco menores que o limite mínimo do intervalo interquartilício.

Tabela 56 - Intervalo interquartilício para valores extremos.

Desvio Absoluto da	A1E1	A1E2	A2E1	A2E2
Menor valor	0,85	0,85	0,85	0,85
1° Quartil	0,85	0,85	0,85	0,85
Mediana	0,86	0,86	0,86	0,86
3° Quartil	0,86	0,86	0,86	0,86
Maior valor	0,86	0,86	0,86	0,86
Limite Inferior	0,83	0,83	0,83	0,83
Intervalo Interquartilício	0,01	0,01	0,01	0,01
Limite Superior	0,88	0,88	0,88	0,88

Após a análise das premissas necessárias à ANOVA Clássica, as quatro metodologias foram utilizadas para o cálculo da incerteza de medição. A ANOVA

Clássica que teve seus resultados expostos na Tabela 57, com seu percentual de variância total na Figura 33.

Tabela 57 - ANOVA Clássica para Massa específica (20 °C).

<b>ANOVA Clássica</b>				
Média	0,86			
Desvio Padrão Total	$5,7 \times 10^{-3}$			
	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>	
Desvio Padrão	$1,2 \times 10^{-11}$	$3,9 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-5}$	
Variância total (%)	0,00	$4,7 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	
Incerteza Expandida Relativa (95%)	$2,8 \times 10^{-8}$	$9,2 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-3}$	

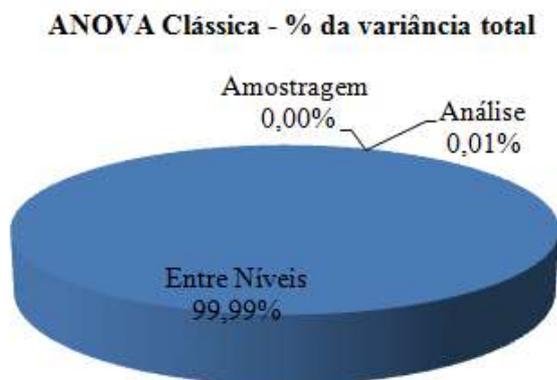


Figura 33 ANOVA Clássica para Massa específica (20 °C) em % da variância total.

A ANOVA Robusta é apresentada com seus resultados na Tabela 58 e seu percentual de variância total na Figura 34.

Tabela 58 - ANOVA Robusta para Massa específica (20 °C).

<b>ANOVA Robusta</b>				
Média	0,86			
Desvio Padrão Total	$6,5 \times 10^{-3}$			
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	$6,5 \times 10^{-3}$	0,00	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$
Variância total (%)	100,00	0,00	$3,2 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-8}$
Incerteza Expandida Relativa (95%)		0,00	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$

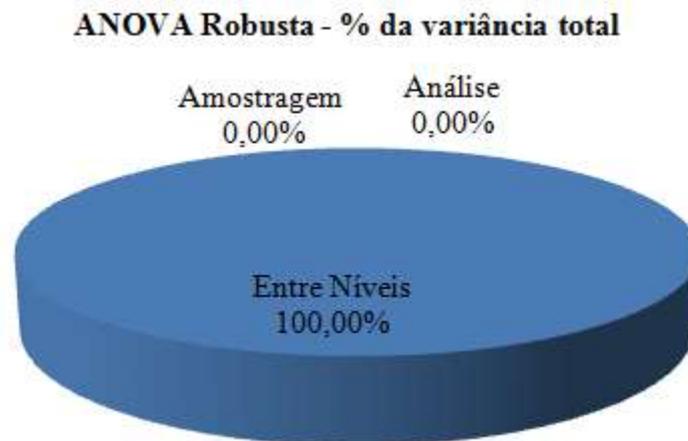


Figura 34 ANOVA Robusta para Massa específica (20 °C) em % da variância total.

Os resultados obtidos com a *Range Statistics* usando o protocolo do Eurachem 2007 [9] estão na Tabela 59. Já os resultados obtidos Com o *Range Statistics* apresentada pelo Eurachem 2019 [13] apresentados na Tabela 60.

**Range Statistics**

Tabela 59 - Range Statistics para Massa específica (20 °C) proposta pelo Eurachem, 2007.

Níveis	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$\bar{X} = \frac{\bar{x}_{A1} + \bar{x}_{A2}}{2}$	$d = \frac{ \bar{x}_{A1} - \bar{x}_{A2} }{\bar{X}} \times 100$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{A1n} =  E_{A11} - E_{A21} $	$\bar{x}_{A1}$	$d_{A1n} = \frac{D_{A1n}}{\bar{x}_{A1}} \times 100$	$D_{A2n} =  E_{12} - E_{22} $	$\bar{x}_{A2}$	$d_{A2n} = \frac{D_{A2n}}{\bar{x}_{A2}} \times 100$		
A	0,86	0,86	0,86	0,86	$1 \times 10^{-4}$	0,86	0,01	$1 \times 10^{-4}$	0,86	0,01	0,86	0,01
B	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00	0,86	0,00	0,00	0,86	0,00	0,86	0,00
C	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00	0,86	0,00	$1 \times 10^{-4}$	0,86	0,01	0,86	0,01
D	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00	0,86	0,00	0,00	0,86	0,00	0,86	0,00
E	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00	0,86	0,00	0,00	0,86	0,00	0,86	0,00
F	0,85	0,85	0,85	0,85	0,00	0,85	0,00	0,00	0,85	0,00	0,85	0,00
G	0,85	0,85	0,85	0,85	0,00	0,85	0,00	0,00	0,85	0,00	0,85	0,00
H	0,85	0,85	0,85	0,85	$1 \times 10^{-4}$	0,85	0,01	$1 \times 10^{-4}$	0,85	0,01	0,85	0,01
Σ						6,86	0,02		6,86	0,03	6,86	0,02
N							8,00			8,00	8,00	8,00
$D_{análise} = 3,6 \times 10^{-3}$					$S_{análise} = 3,2 \times 10^{-3}$			$DP_{análise} = 2,8 \times 10^{-5}$				
$D_{amostragem} = 2,2 \times 10^{-3}$					$V_{amostragem} = 1,9 \times 10^{-3}$			$S_{amostragem} = 0,00$				
$D_{entre\ níveis} = 0,86$					$DP = 5,8 \times 10^{-3}$			$V_{entre\ níveis} = 0,67$			$S_{entre\ níveis} = 0,00$	

Tabela 60 - Range Statistics para Massa específica (20 °C) proposta pelo Eurachem, 2019.

Amostra alvo	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$D_{A12} =  \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{Ai1} =  E_{i11} - E_{i21} $	$\bar{X}_{i1}$	$D_{Ai2} =  E_{i12} - E_{i22} $	$\bar{X}_{i2}$			
A	0,86	0,86	0,86	0,86	$1 \times 10^{-4}$	0,86	$1 \times 10^{-4}$	0,86	$1 \times 10^{-4}$		
B	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00	0,86	0,00	0,86	0,00		
C	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00	0,86	$1 \times 10^{-4}$	0,86	0,00		
D	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00	0,86	0,00	0,86	0,00		
E	0,86	0,86	0,86	0,86	0,00	0,86	0,00	0,86	0,00		
F	0,85	0,85	0,85	0,85	0,00	0,85	0,00	0,85	0,00		
G	0,85	0,85	0,85	0,85	0,00	0,85	0,00	0,85	0,00		
H	0,85	0,85	0,85	0,85	$1 \times 10^{-4}$	0,85	$1 \times 10^{-4}$	0,85	0,00		
N	8			$\bar{X}$	$2,5 \times 10^{-5}$		$3,7 \times 10^{-5}$		$1,9 \times 10^{-5}$		
D <sub>análise</sub>		$3 \times 10^{-5}$		S <sub>análise</sub>		$2,8 \times 10^{-5}$					
S <sub>amostragem</sub>		0,00									

Para melhor análise e comparação entre resultados de incerteza de medição e metodologias a Tabela 61 apresenta os valores adquiridos por cada metodologia utilizada.

Tabela 61 - Incerteza de medição para Massa específica (20 °C).

	INCERTEZA	Medição	Análise	Amostragem
ANOVA Clássica	Desvio Padrão	$3,95 \times 10^{-5}$	$3,95 \times 10^{-5}$	0,00
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	$9,2 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-3}$	0,00
ANOVA Robusta	Desvio Padrão	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	0,00
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	0,00
Range Statistics (Eurachem 2007)	Desvio Padrão	$2,8 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	0,00
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	$6,5 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	0,00
Range Statistics (Eurachem 2019.)	Desvio Padrão	$2,8 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	0,00
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	$6,5 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	0,00

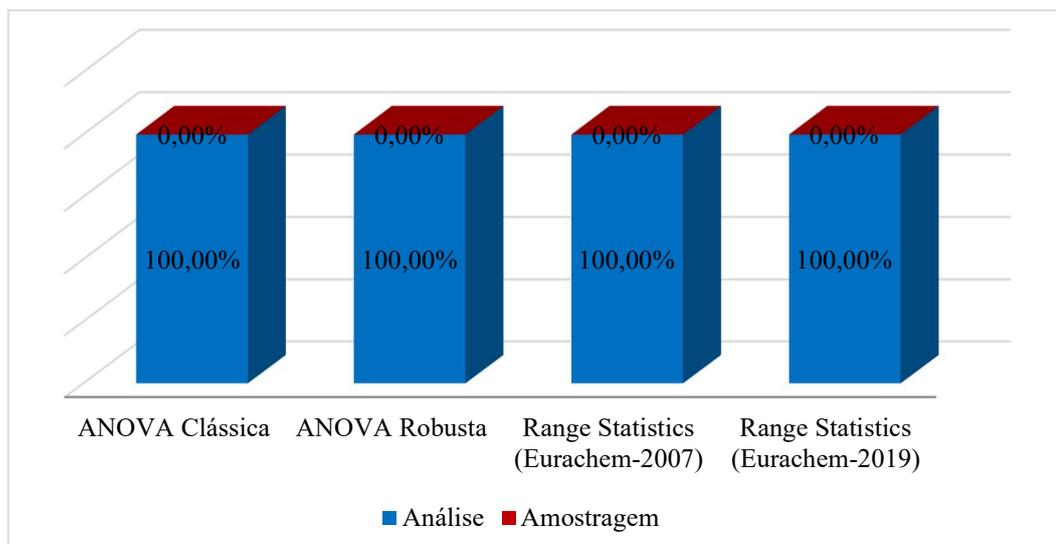


Figura 35 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para Massa específica (20 °C).

Ao analisar as medições referentes à massa específica (20 °C), observou-se que os valores das incertezas de medições tenderam a 0. Este fato se deu por conta de os valores das medições serem muito baixos com média igual a 0,87 °C e desvio-padrão de 0,0065 °C, incertezas que tenderiam a 0. Ainda que ínfimos, somente utilizando a ANOVA Clássica houve evidência de valores para a incerteza da amostragem, porém os dados apresentados não seguiram uma distribuição normal e não eram homocedásticos. Estes fatores são premissas para a confiabilidade dos resultados proveniente desta metodologia.

Neste caso, ficou evidente a importância da incerteza expandida relativa, pois ainda que com valores muito pequenos, existe o valor da incerteza de medição, contudo estes valores tendem a zero. Por meio da incerteza expandida relativa, esta informação fica mais clara e fácil de observação.

### 5.3 Estudo de caso do ponto de fulgor de óleo diesel S-500

#### 5.3.1 Ponto de fulgor (°C)

No estudo de caso do ponto de fulgor do óleo diesel S-500, a normalidade dos dados foi confirmada a partir do teste de Shapiro Wilk, pois apresentou um P-

valor de 0,188, sendo este maior que 0,05, logo a hipótese de normalidade não pode ser rejeitada ao nível de significância de 5 %.

Para independência foi utilizado o teste de Durbin-Watson, em que não apresentou evidências de correlação tanto entre níveis (Tabela 62) como entre ensaios (Tabela 63) e frascos (Tabela 64).

Tabela 62 - Teste de Durbin-Watson para independência entre níveis.

Níveis	Durbin – Watson
<b>A</b>	3,17
<b>B</b>	1,10
<b>C</b>	3,46
<b>D</b>	1,79
<b>E</b>	1,51
<b>F</b>	2,20
<b>G</b>	0,94
<b>H</b>	2,05

Tabela 63 - Teste de Durbin-Watson para independência entre ensaios.

Amostra	Frasco 1		Frasco 2	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
<b>Durbin</b>	1	2,59	0,55	2,44

Tabela 64 - Teste de Durbin-Watson para independência entre frascos.

Condutividade	Durbin
<b>Frasco 1</b>	1
<b>Frasco 2</b>	2,07

Em relação à homogeneidade de variâncias (Tabela 65) foi utilizado o teste de Bartlett, que apresentou um P-valor maior que 0,05, de modo que a hipótese de igualdade das variâncias não foi rejeitada.

Tabela 65 - Teste de Bartlett para igualdade entre as variâncias.

Teste de Variância	
<b>Graus de Liberdade</b>	15,00
<b>P-valor</b>	0,66

Para verificar a presença de *outliers* (Tabela 66 e Tabela 67) foi utilizado o teste de Grubbs, que rejeitou a hipótese de presença de valores discrepantes.

Tabela 66 - Resumo do teste de Grubbs para valores discrepantes.

<b>Resumo do Teste de <i>Outlier</i></b>	
<b>Média sem outliers</b>	41,49
<b>Desvio padrão sem outliers</b>	3,02
<b>Média</b>	41,49
<b>Desvio padrão</b>	3,02
<b>Nível de significância</b>	0,05
<b>Valor Crítico</b>	2,94

Tabela 67 - Teste de Grubbs para valores discrepantes.

<b>Tabela do Teste de <i>Outliers</i></b>		
<b>Código</b>	<b>Escore Z</b>	<b>Status</b>
<b>Ensaio 1</b>	0,79	ok
<b>Ensaio 2</b>	0,53	ok
<b>Ensaio 3</b>	0,56	ok
<b>Ensaio 4</b>	0,23	ok
<b>Ensaio 5</b>	1,36	ok
<b>Ensaio 6</b>	1,16	ok
<b>Ensaio 7</b>	1,26	ok
<b>Ensaio 8</b>	0,76	ok
<b>Ensaio 9</b>	0,99	ok
<b>Ensaio 10</b>	0,17	ok
<b>Ensaio 11</b>	1,36	ok
<b>Ensaio 12</b>	0,96	ok
<b>Ensaio 13</b>	0,20	ok
<b>Ensaio 14</b>	0,76	ok
<b>Ensaio 15</b>	1,26	ok
<b>Ensaio 16</b>	0,63	ok
<b>Ensaio 17</b>	0,26	ok
<b>Ensaio 18</b>	0,56	ok
<b>Ensaio 19</b>	0,49	ok
<b>Ensaio 20</b>	1,16	ok
<b>Ensaio 21</b>	0,46	ok
<b>Ensaio 22</b>	1,72	ok
<b>Ensaio 23</b>	0,59	ok
<b>Ensaio 24</b>	1,72	ok
<b>Ensaio 25</b>	0,73	ok
<b>Ensaio 26</b>	0,69	ok
<b>Ensaio 27</b>	0,37	ok
<b>Ensaio 28</b>	1,19	ok
<b>Ensaio 29</b>	0,36	ok
<b>Ensaio 30</b>	0,00	ok
<b>Ensaio 31</b>	1,95	ok
<b>Ensaio 32</b>	1,75	ok

Assim com base nestes testes, pode-se confirmar que os dados atendem às premissas para que os resultados provenientes da ANOVA Clássica fossem

fidedignos. Mesmo assim, as quatro metodologias descritas anteriormente para o cálculo da incerteza de medição foram comparadas.

Desse modo a Tabela 68 apresenta a ANOVA Clássica, com sua porcentagem de variância total expressa na Figura 36.

Tabela 68 - ANOVA Clássica para Ponto de fulgor (°C).

<b>ANOVA Clássica</b>				
Média	41,5			
Desvio Padrão Total	3,3			
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	0	1,02	3,2	3,4
Variância total (%)	0,00	9,07	91	100
Incerteza Expandida Relativa (95%)		4,9	15	16

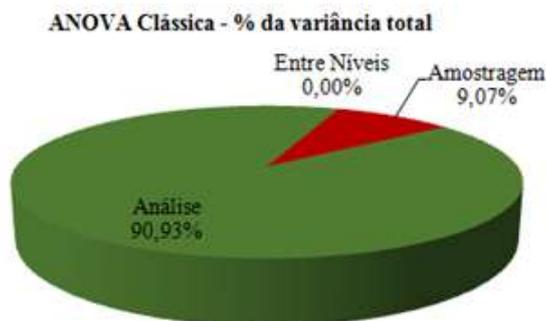


Figura 36 ANOVA Clássica para Ponto de fulgor (°C) em % da variância total.

A ANOVA Robusta com seus valores expressos é apresentada na Tabela 69 e a porcentagem de sua variância total apresentada na Figura 37.

Tabela 69 - ANOVA Robusta para Ponto de fulgor (°C).

<b>ANOVA Robusta</b>				
Média	41,5			
Desvio Padrão Total	3,3			
	<u>Entre Níveis</u>	<u>Amostragem</u>	<u>Análise</u>	<u>Medição</u>
Desvio Padrão	0	0	3,3	3,3
Variância total (%)	0,00	0,00	100	100
Incerteza Expandida Relativa (95%)		0,00	16	16

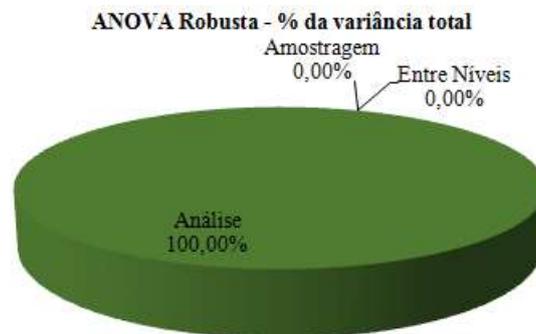


Figura 37 ANOVA Robusta para Ponto de fulgor (°C) em % da variância total.

Por fim, os resultados com a *Range Statistics*, proposta pelo Eurachem 2007, são apresentados por meio da Tabela 70 e os obtidos com a *Range Statistic* proposta pelo Eurachem 2019 estão na Tabela 71.

**Range Statistics**

Tabela 70 - *Range Statistics* para Ponto de fulgor (°C) proposta pelo Eurachem, 2007.

Níveis	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$\bar{X} = \frac{\bar{x}_{A1} + \bar{x}_{A2}}{2}$	$d = \frac{ \bar{x}_{A1} - \bar{x}_{A2} }{\bar{X}} \times 100$
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{A1n} =  E_{A11} - E_{A21} $	$\bar{x}_{A1}$	$d_{A1n} = \frac{D_{A1n}}{\bar{x}_{A1}} \times 100$	$D_{A2n} =  E_{12} - E_{22} $	$\bar{x}_{A2}$	$d_{A2n} = \frac{D_{A2n}}{\bar{x}_{A2}} \times 100$		
A	39,1	44,5	40,7	43,7	5,40	41,80	12,92	3,00	42,20	7,11	42,00	0,95
B	43,1	42,0	39,8	39,4	1,10	42,55	2,59	0,40	39,60	1,01	41,08	7,18
C	39,8	45,6	40,0	42,6	5,80	42,70	13,58	2,60	41,30	6,30	42,00	3,33
D	42,2	44,4	45,0	37,9	2,20	43,30	5,08	7,10	41,45	17,13	42,38	4,37
E	45,6	42,1	40,1	40,4	3,50	43,85	7,98	0,30	40,25	0,75	42,05	8,56
F	45,0	39,2	36,3	41,5	5,80	42,10	13,78	5,20	38,90	13,37	40,50	7,90
G	45,3	45,3	39,7	35,6	0,00	45,30	0,00	4,10	37,65	10,89	41,48	18,44
H	39,2	39,6	36,3	46,8	0,40	39,40	1,02	10,50	41,55	25,27	40,48	5,31
Σ						341,00	56,94		322,90	81,82	331,95	56,05
N							8			8	8	8
$D_{análise} = 8,67$					$S_{análise} = 7,69$			$DP_{análise} = 3,19$				
$D_{amostragem} = 7,01$					$V_{amostragem} =$			$S_{amostragem} = 3,00$		$DP_{amostragem} = 1,25$		
$D_{entre níveis} = 41,49$			$DP = 0,74$		$V_{entre níveis} = 1,77$			$S_{entre níveis} = 0,00$				

Tabela 71 - *Range Statistics* para Ponto de fulgor (°C) proposta pelo Eurachem, 2019.

Amostra alvo	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 1			Amostra 2			$D_{A12} =  \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i2} $
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	$D_{Ai1} =  E_{i11} - E_{i21} $	$\bar{X}_{i1}$	$D_{Ai2} =  E_{i12} - E_{i22} $	$\bar{X}_{i2}$			
A	39,1	44,5	40,7	43,7	5,40	41,80	3,00	42,20	0,40		
B	43,1	42,0	39,8	39,4	1,10	42,55	0,40	39,60	2,95		
C	39,8	45,6	40,0	42,6	5,80	42,70	2,60	41,30	1,40		
D	42,2	44,4	45,0	37,9	2,20	43,30	7,10	41,45	1,85		
E	45,6	42,1	40,1	40,4	3,50	43,85	0,30	40,25	3,60		
F	45,0	39,2	36,3	41,5	5,80	42,10	5,20	38,90	3,20		
G	45,3	45,3	39,7	35,6	0,00	45,30	4,10	37,65	7,65		
H	39,2	39,6	36,3	46,8	0,40	39,40	10,50	41,55	2,15		
N	8		$\bar{X}$		3,03			4,15			2,90
$D_{análise} = 3,59$			$S_{análise} = 3,18$								
$S_{amostragem} = 1,24$											

Para melhor análise e comparação entre resultados de incerteza de medição e metodologias a Tabela 61 apresenta os valores adquiridos por cada metodologia utilizada.

Tabela 72 - Incerteza de medição para Ponto de fulgor (°C).

	INCERTEZA	Medição	Análise	Amostragem
ANOVA Clássica	Desvio Padrão	3,4	3,2	1,02
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	16	16	4,9
ANOVA Robusta	Desvio Padrão	<b>3,31</b>	3,31	0
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	16	16	0
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2007)	Desvio Padrão	3,4	3,2	1,2
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	17	15	6,01
<i>Range Statistics</i> (Eurachem, 2019.)	Desvio Padrão	3,4	3,2	1,2
	Incerteza Expandida Relativa (95%)	16	15	6,01

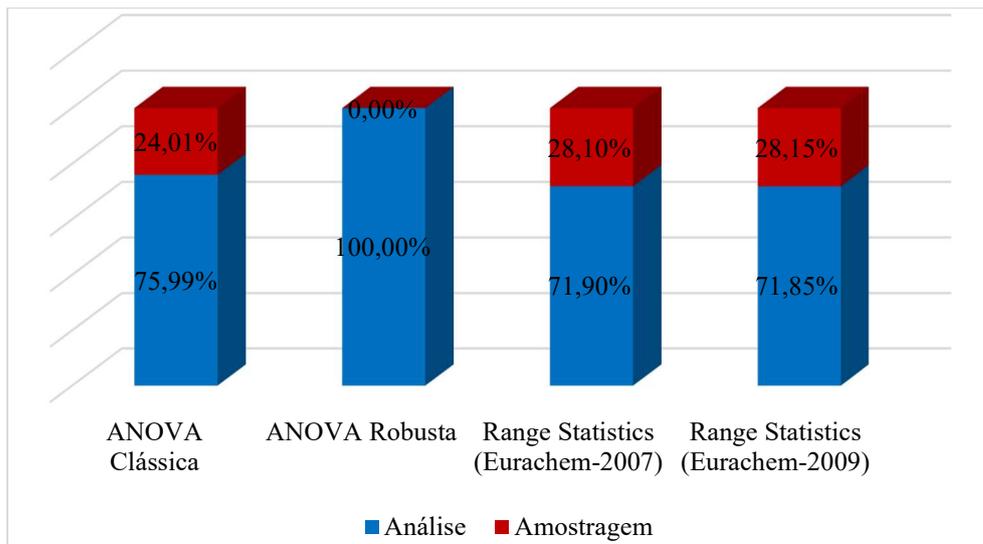


Figura 38 Incerteza da Amostragem X Incerteza Analítica - para Ponto de fulgor (°C).

Por meio da Tabela 72 e da Figura 35 foi possível observar que para o ponto de fulgor (°C) em óleo diesel S-500, todos os demais testes apresentaram resultados similares. Exceto a ANOVA Robusta que apresentou incerteza de medição de 3,31 advinda da incerteza analítica, não havendo contribuição por parte da incerteza da amostragem.

Ou seja, quando os dados cumprem todas as premissas para a utilização da ANOVA Clássica, os resultados dos testes são praticamente os mesmos, com exceção da ANOVA Robusta que tem como premissa para sua eficiência dados não paramétricos e admite a presença de valores extremos.

A incerteza apresentada pelo processo analítico foi três vezes maior que a incerteza da amostragem, tanto para ANOVA Clássica quanto para as abordagens de *Range Statistics* do Eurachem de 2007 e de 2019.

## 6 Resultados, discussões, conclusões e trabalhos futuros

Este capítulo tem como propósito expor os resultados adquiridos por meio deste trabalho, bem como discussões provenientes destes resultados. E apresentar as conclusões alcançadas e possíveis trabalhos a serem desenvolvidos sobre o tema.

### 6.1 Resultados e discussões

Neste trabalho, foram apresentados três estudos de casos. O primeiro estudo de caso se refere à coleta de efluente aquoso onde se mediu temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade e potencial de oxirredução em água. O segundo estudo de caso foi referente à amostragem em óleo diesel, onde se mediu o teor de enxofre e massa específica de óleo diesel S-500. Por último, dados aleatórios foram gerados, simulando valores típicos de ponto de fulgor em óleo diesel S-500. Foram utilizadas quatro metodologias para o cálculo das incertezas de medição, discriminando as contribuições analíticas e da amostragem: ANOVA Clássica, ANOVA Robusta, *Range Statistics* apresentada pelo Eurachem 2007 [9] e *Range Statistics* apresentada pelo Eurachem 2019 [13]. Foi verificado previamente se as medições adquiridas cumpriam as premissas necessárias à utilização de cada metodologia.

Com um processo de repetibilidade, numa abordagem empírica em duplicatas com um *design* equilibrado foram realizadas 32 medições de cada mensurando.

Assim, dos sete mensurandos, pode-se constatar que em dois deles, oxigênio dissolvido - mg/L (item 5.1.2) e potencial de oxirredução - mV (item 5.1.4), a incerteza de amostragem obtida foi maior que à incerteza analítica, exercendo assim maior influência sob a incerteza de medição que a incerteza proveniente do processo analítico. Os mensurandos temperatura - °C (item 5.1.1), enxofre - mg/kg

(item 5.2.1) e ponto de fulgor - °C (item 5.3.1) apresentaram a incerteza analítica maior que a incerteza de amostragem. Os mensurandos condutividade -  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (item 5.1.3) e massa específica - 20 °C (item 5.2.2), em sua maior parte, não apresentaram valores para incerteza da amostragem utilizando as metodologias descritas acima.

Assim, após a análise das premissas para utilização das metodologias pôde-se observar que a temperatura e ORP apresentaram uma distribuição normal, sendo os dados independentes, sem a presença de valores extremos, e heretocedásticas. Contudo ao comparar a incerteza analítica com a incerteza da amostragem, observou que a temperatura apresentou uma incerteza analítica maior que a da amostragem, o que não se repetiu ao observar o ORP, onde a incerteza a amostragem foi maior que a incerteza analítica.

Ao analisar as premissas da condutividade pode-se constatar que além de ser heterocedástica havia a presença de valores extremos. Assim a ANOVA Clássica apresentou a maior das incertezas e a *Range Statistics* proposta pelo Eurachem, 2007 apresentou a menor das incertezas. Neste caso nenhuma das metodologias apresentaram valores para a incerteza da amostragem.

E ao analisar DO, Enxofre e a Massa específica pode se observar que as medições de ambas as grandezas além de serem heterocedáticas, eram não paramétricas, não cumprindo assim duas das premissas necessárias para que o resultado apresentado pela ANOVA Clássica seja consistente. Desse modo, em oxigênio dissolvido a ANOVA Robusta apresentou o menor valor para as incertezas e o *Range Statistics* proposto pelo Eurachem, 2007 [9] o maior. Observou-se ainda que a incerteza de amostragem foi maior que a incerteza analítica, exercendo assim maior influência na incerteza de medição. Já para enxofre, *Range Statistics* proposta pelo Eurachem, 2007 [9] apresentou a menor incerteza de medição, tendo a ANOVA Clássica apresentada a maior das incertezas. E neste caso a incerteza analítica se mostrou maior que a incerteza de amostragem. E por fim ao analisa a massa específica, a ANOVA Robusta apresentou a menor das incertezas com a *Range Statistics* [9] apresentando a maior e somente a ANOVA Clássica apresentou valor para a expressão de incerteza de amostragem.

Apenas no estudo de caso do ponto de fulgor em óleo diesel S-500, as quatro suposições básicas que devem ser satisfeitas para utilização da ANOVA

Clássica, foram cumpridas (distribuição normal, homocedástica, independentes e sem valores extremos). Neste estudo de caso a incerteza analítica foi maior que a incerteza proveniente da amostragem nas quatro metodologias utilizadas, com resultados similares entre ANOVA Clássica e os dois modelos de *Range Statistics*. Apenas a ANOVA Robusta destoou das demais, pois esta metodologia não apresentou o valor da contribuição da incerteza de amostragem. Contudo deve-se considerar que esta metodologia foi desenvolvida como paliativo para ANOVA Clássica, visando dados não paramétricos e com *outliers*. Logo esta discrepância entre ela e as demais já era esperada.

## 6.2

### Conclusão

A partir dos resultados e discussão apresentados nesta dissertação, pode-se concluir que não é possível determinar previamente qual incerteza contribuirá de modo mais expressivo à incerteza de medição; se a incerteza proveniente do processo de amostragem ou se a incerteza proveniente do processo analítico. Dado que independente da matriz utilizada, da metodologia escolhida ou das características dos dados (premissas), ora a incerteza analítica apresentada era maior que a da amostragem, ora a incerteza da amostragem era maior que a analítica. Ou seja, não há um padrão de comportamento no que tange à incerteza da amostragem versus a incerteza analítica.

Quanto às metodologias utilizadas, chegou-se a conclusão que somente quando a distribuição seguia uma Normal e não havia presença de valores extremos a ANOVA Clássica apresentava valores de incerteza de medição menores que a ANOVA Robusta. Contudo a literatura não apresenta a comparação entre ANOVA Clássica, ANOVA Robusta, *Range Statistics* proposta pelo Eurachem, 2007 [9] e *Range Statistics* proposta pelo Eurachem, 2019 [13]. Pois analisando essas quatro metodologias e as premissas necessárias para maior confiabilidade dos resultados delas, não foi possível obter conclusões uma vez que para esse conjunto de dados, exceto ponto de fulgor, nenhuma metodologia alcançou todas as premissas necessárias para a sua eficiência.

Quando se trata dos setores químicos ou metrológicos, pode-se constatar que não houve grandes contribuições no desenvolvimento de pesquisas que se

aprofundassem no tema: incerteza de amostragem, buscando esclarecer e direcionar profissionais que estejam desenvolvendo trabalhos na área. Foi possível observar por meio da análise do estado da arte da incerteza de amostragem, que ainda hoje, diversas pesquisas e guias como o GUM utilizam o trabalho voltado para geologia desenvolvido por Pierre Gy na década de 60 como referência. De modo que os estudos a respeito da incerteza de amostragem no campo químico e metrológico não evoluíram significativamente. Observando assim a necessidade de haver a mesma dedicação ao processo de amostragem que se tem durante o processo analítico.

Outro aspecto importante apontado é a falta de direcionamento da literatura sobre as premissas necessárias para a utilização de cada metodologia estatística. Habitualmente, as pesquisas desenvolvidas não descrevem as características estatísticas presentes nos conjuntos de medições realizadas, características estas que influenciam na escolha da metodologia a ser utilizada para obter a expressão de incerteza de medição. Diversos estudos apontaram a ANOVA Clássica como metodologia estatística sem descrever as premissas necessárias para a sua utilização (distribuição normal, homocedástica, independentes e sem valores extremos) e como os dados se comportavam de acordo com estas premissas. Apontar estas características é importante, pois futuramente pode-se analisar frente a peculiaridades da matriz estudada e os aspectos estatísticos dos dados a fim especificar qual a melhor metodologia para aquela especificidade presente e até mesmo desenvolver novas metodologias que atendam a aspectos que ainda não são abordados pelas metodologias estatísticas presentes atualmente na literatura, como seria o caso para dados heterocedásticos ou dependentes.

Assim há necessidade da academia, no setor químico e metrológico incentivar o desenvolvimento de pesquisas voltadas ao processo de amostragem, capazes de aperfeiçoar e criar novas técnicas e metodologias que auxiliem os químicos analíticos durante o processo de amostragem. Pois como apresentado nesta dissertação em alguns casos a incerteza da amostragem é preponderante para a incerteza de medição, independente da matriz e/ou grandeza em questão.

### 6.3 Trabalhos futuros

Com intuito do aprimoramento de técnicas, metodologias e teorias voltadas ao processo de amostragem e sua incerteza no tangente à incerteza de medição, e contribuir para o desenvolvimento do setor metrológico, os seguintes tópicos são propostos para trabalhos futuros:

- Comparar a incerteza por estas abordagens com a metodologia de propagação de incerteza (expansão da série de Taylor) para a incerteza analítica;
- Desenvolver metodologias para o cálculo da incerteza de medição que levem em consideração as peculiaridades dos dados;
- Avaliar de que forma o tipo de matriz e as características do mensurandos, podem ser incorporadas nas abordagens matemáticas usadas (ANOVA Clássica, ANOVA Robusta, *Range Statistics* proposta pelo Eurachem 2007 [9] e *Range Statistics* proposta pelo Eurachem 2019 [13]).

## 7 Referências

- [1] JCGM 100:2008 *Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement*. ISO, Geneva, (1993) (Reprinted 1995: Reissued as ISO Guide 98-3).
- [2] Thompson M; Uncertainty of sampling in chemical analysis, 3, *Accred Qual Assur*, 1998, pp 117-21.
- [3] Guigues N; Desenfant M; Lalere B; Vaslin-Reimann S; Eyl D; Mansuit P. and Hance E; Estimating sampling and analysis uncertainties to assess the fitness for purpose of a water quality monitoring network, 21, *Accred Qual Assur*, 2016, pp 101-12.
- [4] ISO/IEC 17025:2005 *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*.
- [5] Zorzi P; Belli M; Barbizzi S; Menegon S. and Deluisa A. A practical approach to assessment of sampling uncertainty, 7, *Accred Qual Assur*, 2002, pp 182-8.
- [6] Grøn C; Hansen J B; Magnusson B; Nordbotten A; Krysell M; Andersen K. J. and Lund U. Uncertainty from sampling: workshop to launch a Nordtest handbook on sampling uncertainty estimation and control, 12, *Accred Qual Assur*, 2007, pp 377-81.
- [7] Garrett, R.G. The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Econ Geol*. V.64, 1969, p.568-569.
- [8] Garrett, R.G. Sampling methodology. In: Howarth,R.J.(ed) *Handbook of exploration geochemistry, v.2:Statistic and data analysis in geochemical prospecting*. Amsterdam: Elsevier, 1983.
- [9] Ramsey M. H. and Ellison S. L. R. Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches. *Eurachem/CITAC Guide*, Eurachem, 2007.
- [10] de Oliveira E. C. and Aguiar P. F. Comparação de diferentes abordagens para avaliação da incerteza na cromatografia gasosa do gás natural, 32, *Quim. Nova*, 2009, pp 1655-60.

- [11] Schreiber M. P; Komppa V; Wahlström M. and Laine-Ylijoki J. Chemical and environmental sampling: quality through accreditation, certification and industrial standards, 10, *Accred Qual Assur*, 2006, pp 510-4.
- [12] Ramsey M. H. and Thompson M. Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose, 12, *Accred Qual Assur*, 2007, pp 503-13.
- [13] Ramsey M. H. and Ellison S. L. R. Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches. Second Edition, . Eurachem/CITAC Guide, Eurachem, 2019.
- [14] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados (VIM 2012). 2013, 1ª Ed. Brasileira. Rio de Janeiro: Inmetro.
- [15] Incerteza de medição: Guia Prático do avaliador de laboratórios, Procedimento do sistema de gestão da qualidade, Rede Metrológica RS, Revisão 05, abril de 2013.
- [16] Gy P.M. Sampling particulate material systems, first edition. Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [17] Ellison, S. and Williams, A. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3ª edição. EURACHEM/CITAC Guide, 2012.
- [18] Neto, C. and Oliveira, P. L. Estatística, São Paulo, Edgard Blücher, 1977.
- [19] Bolfarine, H. and Bussab, W.O. Elementos de Amostragem, Editora: Blucher, São Paulo, 2004.
- [20] Valcarcel, C. M. Principles of analytical chemistry: a textbook, Springer Science and Business Media, 2012, pg 155-169.
- [21] Jarvis, B. and Hedges, A. J. The effect of the number of sample units tested on the precision of microbial colony counts, *Food Microbiology*, 28 (6), 2011, pp. 1211-1219.
- [22] Gardner, M. Estimating sampling uncertainty-how many duplicate samples are needed? *Analytical Methods*, 6 (1), 2014, pp. 24-26.
- [23] Costa, G. G. O. Curso de estatística inferencial e probabilidades: teoria e prática. São Paulo: Atlas, 2012, pp.141-154.
- [24] Jairo Simon da Fonseca e Gilberto de Andrade Martins, Curso de Estatística, 6ª edição, São Paulo, Atlas, 2010.

- [25] Riboldi, J; Barbian. M. H; Kolowski, A. B.S; Selau, L. P. R; Torman, V. B. L. Accuracy and Power of Parametric and Nonparametric Homocedasticity Tests Assessed For Simulation, *Rev. Bras. Biom.*, São Paulo, v.32, n.3, 2014, p.334-344.
- [26] AMC, Robust statistics: a method of coping with outliers. *Anal Methods Comm AMC Tech Brief* 2011,6:1–2.
- [27] AMC (1989) Robust statistics—how not to reject outliers. Part1, basic concepts. *Analyst* 114, 1989, 1693–1697.
- [28] ROBAN, Royal Society of Chemistry – Analytical Methods Committee, Disponível em: <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/ROBAN.asp> Acesso em 26 de novembro de 2018.
- [29] Kurfürst, U; Desales, A; Rehnert, A; Muntau, H. Estimation of measurement uncertainty by the budget approach for heavy metal content in soils under different land use, *Accreditation and Quality Assurance*, 9 (1-2), 2004, pp. 64-75.
- [30] Cotman, M. and Pintar, A. Proficiency testing of wastewater sampling: What did we learn? *Accreditation and Quality Assurance*, 20 (5), 2015, pp. 387-394.
- [31] Tsukakoshi, Y. Sampling variability and uncertainty in total diet studies *Analyst*, 136 (3), 2011, pp. 533-539.
- [32] Lee, J.- C and Ramsey, M.H. Modelling measurement uncertainty as a function of concentration: An example from a contaminated land investigation *Analyst*, 126 (10), 2001, pp. 1784-1791.
- [33] Ramsey, M.H; Boon, K.A; Taylor, P.D; Estimating and optimising analytical and sampling uncertainty in environmental investigations: Application and evaluation, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31 (3), 2007, pp. 237-249.
- [34] Barbizzi, S; Pati, A. Sampling in freshwater environments: Suspended particle traps and variability in the final data, *Applied Radiation and Isotopes*, 66 (11), 2008, pp. 1595-1598.
- [35] Zhou, J.L; Siddiqui, E; Ngo, H.H; Guo, W. Estimation of uncertainty in the sampling and analysis of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil in Brighton, UK, *Science of the Total Environment*, 497-498, 2014, pp. 163-171.

- [36] Rostron, P.D; Heathcote, J.A; Ramsey, M.H. Comparison between in situ and ex situ gamma measurements on land areas within a decommissioning nuclear site: A case study at Dounreay, *Journal of Radiological Protection*, 34 (3), 2014, pp. 495-508.
- [37] Thompson, M; Farrington, D; Jervis, A; Shelley, S; Damant, A; Wood, R; A pilot study of routine quality control of sampling by the SAD method, applied to packaged and bulk foods, *Analyst*, 129 (4), 2004, pp. 359-363.
- [38] Jarvis, B; Hedges, A.J; Corry, J.E.L. The contribution of sampling uncertainty to total measurement uncertainty in the enumeration of microorganisms in foods, *Food Microbiology*, 30 (2), 2012, pp. 362-371.
- [39] Horwitz, W. The certainty of uncertainty. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 86, 2003, pp.109 - 111.
- [40] Theodorou, D; Liapis, N; Zannikos, F. Estimation of measurement uncertainty arising from manual sampling of fuels, *Talanta*, 105, 2013, pp. 360-365.
- [41] Wood, R; Lyn, J.A; Palestra, I.M; Ramsey, M.H; Damant, A.P; Modifying uncertainty from sampling to achieve fitness for purpose: A case study on nitrate in lettuce, *Accreditation and Quality Assurance*, 12 (2), 2007, pp. 67-74.
- [42] Saari, E; Perämäki, P; Jalonen, J. Measurement uncertainty in the determination of total petroleum hydrocarbons (TPH) in soil by GC-FID, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 92 (1), 2008, pp. 3-12.
- [43] Lardy-Fontan, S; Brièudes, V; Lalere, B; Candido, P; Couturier, G; Budzinski, H; Lavison-Bompard, G. For more reliable measurements of pharmaceuticals in the environment: Overall measurement uncertainty estimation, QA/QC implementation and metrological considerations. A case study on the Seine River, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 77, 2016, pp. 76-86.
- [44] ISO/DIS 5667-6, Water quality – Sampling – Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams, 2013.
- [45] de Zorzi, P; Barbizzi, S; Belli, M; Barbina, M., Fajgelj, A; Jacimovic, R; Jeran, Z; Menegon, S; Pati, A; Petruzzelli, G; Sansone, U; Van der Perk, M. Estimation of uncertainty arising from different soil sampling devices: The use of variogram parameters, *Chemosphere*, 70 (5), 2008, pp. 745-752.
- [46] Lyn, J.A; Ramsey, M.H; Damant, A.P; Wood, R. Empirical versus modelling approaches to the estimation of measurement uncertainty caused by primary sampling, *Analyst*, 132 (12), 2007, pp. 1231-1237.

- [47] Geelhoed, B. Comment on 'Empirical versus modelling approaches to the estimation of measurement uncertainty caused by primary sampling' by J. A. Lyn, M. H. Ramsey, A. P. Damant and R. Wood, *Analyst*, 134 (9), 2009, pp. 1934-1935.
- [48] Cotman, M., Pintar, A. Sampling uncertainty of wastewater monitoring estimated in a collaborative field trial, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 51, 2013, pp. 71-78.
- [49] Buczko, U; Kuchenbuch, R.O; Übelhör, W; Nätscher, L. Assessment of sampling and analytical uncertainty of trace element contents in arable field soils (2012) *Environmental Monitoring and Assessment*, 184 (7), pp. 4517-4538.
- [50] Bodnar, M; Namieśnik; Konieczka, P. Validation of a sampling procedure *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 51, 2013, pp. 117-126.
- [51] Zamengo, L; Frison, G; Gregio, M; Orr, G; Sciarrone, R. Determination of illicit drugs in seized materials: Role of sampling and analysis in estimation of measurement uncertainty, *Forensic Science International*, 208 (1-3), 2011, pp. 108-123.
- [52] Jardim, W.F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (EH) em matrizes ambientais, *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 7, 2014, pp. 1233-1235.

**Anexo I**  
**Tabela da distribuição Normal Padrão**

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1612501/CA

Áreas sob a curva NORMAL Padrão: $P(Z \leq z)$										
Valor z NEGATIVO										
z	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01	0,00
-3,0	0,0010	0,0010	0,0011	0,0011	0,0011	0,0012	0,0012	0,0013	0,0013	0,0013
-2,9	0,0014	0,0014	0,0015	0,0015	0,0016	0,0016	0,0017	0,0018	0,0018	0,0019
-2,8	0,0019	0,0020	0,0021	0,0021	0,0022	0,0023	0,0023	0,0024	0,0025	0,0026
-2,7	0,0026	0,0027	0,0028	0,0029	0,0030	0,0031	0,0032	0,0033	0,0034	0,0035
-2,6	0,0036	0,0037	0,0038	0,0039	0,0040	0,0041	0,0043	0,0044	0,0045	0,0047
-2,5	0,0048	0,0049	0,0051	0,0052	0,0054	0,0055	0,0057	0,0059	0,0060	0,0062
-2,4	0,0064	0,0066	0,0068	0,0069	0,0071	0,0073	0,0075	0,0078	0,0080	0,0082
-2,3	0,0084	0,0087	0,0089	0,0091	0,0094	0,0096	0,0099	0,0102	0,0104	0,0107
-2,2	0,0110	0,0113	0,0116	0,0119	0,0122	0,0125	0,0129	0,0132	0,0136	0,0139
-2,1	0,0143	0,0146	0,0150	0,0154	0,0158	0,0162	0,0166	0,0170	0,0174	0,0179
-2,0	0,0183	0,0188	0,0192	0,0197	0,0202	0,0207	0,0212	0,0217	0,0222	0,0228
-1,9	0,0233	0,0239	0,0244	0,0250	0,0256	0,0262	0,0268	0,0274	0,0281	0,0287
-1,8	0,0294	0,0301	0,0307	0,0314	0,0322	0,0329	0,0336	0,0344	0,0351	0,0359
-1,7	0,0367	0,0375	0,0384	0,0392	0,0401	0,0409	0,0418	0,0427	0,0436	0,0446
-1,6	0,0455	0,0465	0,0475	0,0485	0,0495	0,0505	0,0516	0,0526	0,0537	0,0548
-1,5	0,0559	0,0571	0,0582	0,0594	0,0606	0,0618	0,0630	0,0643	0,0655	0,0668
-1,4	0,0681	0,0694	0,0708	0,0721	0,0735	0,0749	0,0764	0,0778	0,0793	0,0808
-1,3	0,0823	0,0838	0,0853	0,0869	0,0885	0,0901	0,0918	0,0934	0,0951	0,0968
-1,2	0,0985	0,1003	0,1020	0,1038	0,1056	0,1075	0,1093	0,1112	0,1131	0,1151
-1,1	0,1170	0,1190	0,1210	0,1230	0,1251	0,1271	0,1292	0,1314	0,1335	0,1357
-1,0	0,1379	0,1401	0,1423	0,1446	0,1469	0,1492	0,1515	0,1539	0,1562	0,1587
-0,9	0,1611	0,1635	0,1660	0,1685	0,1711	0,1736	0,1762	0,1788	0,1814	0,1841
-0,8	0,1867	0,1894	0,1922	0,1949	0,1977	0,2005	0,2033	0,2061	0,2090	0,2119
-0,7	0,2148	0,2177	0,2206	0,2236	0,2266	0,2296	0,2327	0,2358	0,2389	0,2420
-0,6	0,2451	0,2483	0,2514	0,2546	0,2578	0,2611	0,2643	0,2676	0,2709	0,2743
-0,5	0,2776	0,2810	0,2843	0,2877	0,2912	0,2946	0,2981	0,3015	0,3050	0,3085
-0,4	0,3121	0,3156	0,3192	0,3228	0,3264	0,3300	0,3336	0,3372	0,3409	0,3446
-0,3	0,3483	0,3520	0,3557	0,3594	0,3632	0,3669	0,3707	0,3745	0,3783	0,3821
-0,2	0,3859	0,3897	0,3936	0,3974	0,4013	0,4052	0,4090	0,4129	0,4168	0,4207
-0,1	0,4247	0,4286	0,4325	0,4364	0,4404	0,4443	0,4483	0,4522	0,4562	0,4602
-0,0	0,4641	0,4681	0,4721	0,4761	0,4801	0,4840	0,4880	0,4920	0,4960	0,5000

Áreas sob a curva NORMAL Padrão $P(Z \leq z)$										
Valor z POSITIVO										
z	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	0,5000	0,5040	0,5080	0,5120	0,5160	0,5199	0,5239	0,5279	0,5319	0,5359
0,1	0,5398	0,5438	0,5478	0,5517	0,5557	0,5596	0,5636	0,5675	0,5714	0,5753
0,2	0,5793	0,5832	0,5871	0,5910	0,5948	0,5987	0,6026	0,6064	0,6103	0,6141
0,3	0,6179	0,6217	0,6255	0,6293	0,6331	0,6368	0,6406	0,6443	0,6480	0,6517
0,4	0,6554	0,6591	0,6628	0,6664	0,6700	0,6736	0,6772	0,6808	0,6844	0,6879
0,5	0,6915	0,6950	0,6985	0,7019	0,7054	0,7088	0,7123	0,7157	0,7190	0,7224
0,6	0,7257	0,7291	0,7324	0,7357	0,7389	0,7422	0,7454	0,7486	0,7517	0,7549
0,7	0,7580	0,7611	0,7642	0,7673	0,7704	0,7734	0,7764	0,7794	0,7823	0,7852
0,8	0,7881	0,7910	0,7939	0,7967	0,7995	0,8023	0,8051	0,8078	0,8106	0,8133
0,9	0,8159	0,8186	0,8212	0,8238	0,8264	0,8289	0,8315	0,8340	0,8365	0,8389
1,0	0,8413	0,8438	0,8461	0,8485	0,8508	0,8531	0,8554	0,8577	0,8599	0,8621
1,1	0,8643	0,8665	0,8686	0,8708	0,8729	0,8749	0,8770	0,8790	0,8810	0,8830
1,2	0,8849	0,8869	0,8888	0,8907	0,8925	0,8944	0,8962	0,8980	0,8997	0,9015
1,3	0,9032	0,9049	0,9066	0,9082	0,9099	0,9115	0,9131	0,9147	0,9162	0,9177
1,4	0,9192	0,9207	0,9222	0,9236	0,9251	0,9265	0,9279	0,9292	0,9306	0,9319
1,5	0,9332	0,9345	0,9357	0,9370	0,9382	0,9394	0,9406	0,9418	0,9429	0,9441
1,6	0,9452	0,9463	0,9474	0,9484	0,9495	0,9505	0,9515	0,9525	0,9535	0,9545
1,7	0,9554	0,9564	0,9573	0,9582	0,9591	0,9599	0,9608	0,9616	0,9625	0,9633
1,8	0,9641	0,9649	0,9656	0,9664	0,9671	0,9678	0,9686	0,9693	0,9699	0,9706
1,9	0,9713	0,9719	0,9726	0,9732	0,9738	0,9744	0,9750	0,9756	0,9761	0,9767
2,0	0,9772	0,9778	0,9783	0,9788	0,9793	0,9798	0,9803	0,9808	0,9812	0,9817
2,1	0,9821	0,9826	0,9830	0,9834	0,9838	0,9842	0,9846	0,9850	0,9854	0,9857
2,2	0,9861	0,9864	0,9868	0,9871	0,9875	0,9878	0,9881	0,9884	0,9887	0,9890
2,3	0,9893	0,9896	0,9898	0,9901	0,9904	0,9906	0,9909	0,9911	0,9913	0,9916
2,4	0,9918	0,9920	0,9922	0,9925	0,9927	0,9929	0,9931	0,9932	0,9934	0,9936
2,5	0,9938	0,9940	0,9941	0,9943	0,9945	0,9946	0,9948	0,9949	0,9951	0,9952
2,6	0,9953	0,9955	0,9956	0,9957	0,9959	0,9960	0,9961	0,9962	0,9963	0,9964
2,7	0,9965	0,9966	0,9967	0,9968	0,9969	0,9970	0,9971	0,9972	0,9973	0,9974
2,8	0,9974	0,9975	0,9976	0,9977	0,9977	0,9978	0,9979	0,9979	0,9980	0,9981
2,9	0,9981	0,9982	0,9982	0,9983	0,9984	0,9984	0,9985	0,9985	0,9986	0,9986
3,0	0,9987	0,9987	0,9987	0,9988	0,9988	0,9989	0,9989	0,9989	0,9990	0,9990

**Anexo II**  
**Tabela da distribuição Qui-Quadrado**

TABELA DA DISTRIBUIÇÃO QUI-QUADRADO - VALORES DE x TAIS QUE $P(X \geq x) = \alpha$													
$\alpha \backslash n$	0,995	0,990	0,975	0,950	0,900	0,750	0,500	0,250	0,100	0,050	0,025	0,010	0,005
1	0,0000	0,0002	0,0010	0,0039	0,0158	0,1015	0,4549	1,3233	2,7055	3,8415	5,0239	6,6349	7,8794
2	0,0100	0,0201	0,0506	0,1026	0,2107	0,5754	1,3863	2,7726	4,6052	5,9915	7,3778	9,2103	10,5966
3	0,0717	0,1148	0,2158	0,3518	0,5844	1,2125	2,3660	4,1083	6,2514	7,8147	9,3484	11,3449	12,8382
4	0,2070	0,2971	0,4844	0,7107	1,0636	1,9226	3,3567	5,3853	7,7794	9,4877	11,1433	13,2767	14,8603
5	0,4117	0,5543	0,8312	1,1455	1,6103	2,6746	4,3515	6,6257	9,2364	11,0705	12,8325	15,0863	16,7496
6	0,6757	0,8721	1,2373	1,6354	2,2041	3,4546	5,3481	7,8408	10,6446	12,5916	14,4494	16,8119	18,5476
7	0,9893	1,2390	1,6899	2,1673	2,8331	4,2549	6,3458	9,0371	12,0170	14,0671	16,0128	18,4753	20,2777
8	1,3444	1,6465	2,1797	2,7326	3,4895	5,0706	7,3441	10,2189	13,3616	15,5073	17,5345	20,0902	21,9550
9	1,7349	2,0879	2,7004	3,3251	4,1682	5,8988	8,3428	11,3888	14,6837	16,9190	19,0228	21,6660	23,5894
10	2,1559	2,5582	3,2470	3,9403	4,8652	6,7372	9,3418	12,5489	15,9872	18,3070	20,4832	23,2093	25,1882
11	2,6032	3,0535	3,8157	4,5748	5,5778	7,5841	10,3410	13,7007	17,2750	19,6751	21,9200	24,7250	26,7568
12	3,0738	3,5706	4,4038	5,2260	6,3038	8,4384	11,3403	14,8454	18,5493	21,0261	23,3367	26,2170	28,2995
13	3,5650	4,1069	5,0088	5,8919	7,0415	9,2991	12,3398	15,9839	19,8119	22,3620	24,7356	27,6882	29,8195
14	4,0747	4,6604	5,6287	6,5706	7,7895	10,1653	13,3393	17,1169	21,0641	23,6848	26,1189	29,1412	31,3193
15	4,6009	5,2293	6,2621	7,2609	8,5468	11,0365	14,3389	18,2451	22,3071	24,9958	27,4884	30,5779	32,8013
16	5,1422	5,8122	6,9077	7,9616	9,3122	11,9122	15,3385	19,3689	23,5418	26,2962	28,8454	31,9999	34,2672
17	5,6972	6,4078	7,5642	8,6718	10,0852	12,7919	16,3382	20,4887	24,7690	27,5871	30,1910	33,4087	35,7185
18	6,2648	7,0149	8,2307	9,3905	10,8649	13,6753	17,3379	21,6049	25,9894	28,8693	31,5264	34,8053	37,1565
19	6,8440	7,6327	8,9065	10,1170	11,6509	14,5620	18,3377	22,7178	27,2036	30,1435	32,8523	36,1909	38,5823
20	7,4338	8,2604	9,5908	10,8508	12,4426	15,4518	19,3374	23,8277	28,4120	31,4104	34,1696	37,5662	39,9968
21	8,0337	8,8972	10,2829	11,5913	13,2396	16,3444	20,3372	24,9348	29,6151	32,6706	35,4789	38,9322	41,4011
22	8,6427	9,5425	10,9823	12,3380	14,0415	17,2396	21,3370	26,0393	30,8133	33,9244	36,7807	40,2894	42,7957
23	9,2604	10,1957	11,6886	13,0905	14,8480	18,1373	22,3369	27,1413	32,0069	35,1725	38,0756	41,6384	44,1813
24	9,8862	10,8564	12,4012	13,8484	15,6587	19,0373	23,3367	28,2412	33,1962	36,4150	39,3641	42,9798	45,5585
25	10,5197	11,5240	13,1197	14,6114	16,4734	19,9393	24,3366	29,3389	34,3816	37,6525	40,6465	44,3141	46,9279
26	11,1602	12,1981	13,8439	15,3792	17,2919	20,8434	25,3365	30,4346	35,5632	38,8851	41,9232	45,6417	48,2899
27	11,8076	12,8785	14,5734	16,1514	18,1139	21,7494	26,3363	31,5284	36,7412	40,1133	43,1945	46,9629	49,6449
28	12,4613	13,5647	15,3079	16,9279	18,9392	22,6572	27,3362	32,6205	37,9159	41,3371	44,4608	48,2782	50,9934
29	13,1211	14,2565	16,0471	17,7084	19,7677	23,5666	28,3361	33,7109	39,0875	42,5570	45,7223	49,5879	52,3356
30	13,7867	14,9535	16,7908	18,4927	20,5992	24,4776	29,3360	34,7997	40,2560	43,7730	46,9792	50,8922	53,6720
31	14,4578	15,6555	17,5387	19,2806	21,4336	25,3901	30,3359	35,8871	41,4217	44,9853	48,2319	52,1914	55,0027
32	15,1340	16,3622	18,2908	20,0719	22,2706	26,3041	31,3359	36,9730	42,5847	46,1943	49,4804	53,4858	56,3281
33	15,8153	17,0735	19,0467	20,8665	23,1102	27,2194	32,3358	38,0575	43,7452	47,3999	50,7251	54,7755	57,6484
34	16,5013	17,7891	19,8063	21,6643	23,9523	28,1361	33,3357	39,1408	44,9032	48,6024	51,9660	56,0609	58,9639
35	17,1918	18,5089	20,5694	22,4650	24,7967	29,0540	34,3356	40,2228	46,0588	49,8018	53,2033	57,3421	60,2748
36	17,8867	19,2327	21,3359	23,2686	25,6433	29,9730	35,3356	41,3036	47,2122	50,9985	54,4373	58,6192	61,5812
37	18,5858	19,9602	22,1056	24,0749	26,4921	30,8933	36,3355	42,3833	48,3634	52,1923	55,6680	59,8925	62,8833
38	19,2889	20,6914	22,8785	24,8839	27,3430	31,8146	37,3355	43,4619	49,5126	53,3835	56,8955	61,1621	64,1814
39	19,9959	21,4262	23,6543	25,6954	28,1958	32,7369	38,3354	44,5395	50,6598	54,5722	58,1201	62,4281	65,4756
40	20,7065	22,1643	24,4330	26,5093	29,0505	33,6603	39,3353	45,6160	51,8051	55,7585	59,3417	63,6907	66,7660
41	21,4208	22,9056	25,2145	27,3256	29,9071	34,5846	40,3353	46,6916	52,9485	56,9424	60,5606	64,9501	68,0527
42	22,1385	23,6501	25,9987	28,1440	30,7654	35,5099	41,3352	47,7663	54,0902	58,1240	61,7768	66,2062	69,3360
43	22,8595	24,3976	26,7854	28,9647	31,6255	36,4361	42,3352	48,8400	55,2302	59,3035	62,9904	67,4593	70,6159
44	23,5837	25,1480	27,5746	29,7875	32,4871	37,3631	43,3352	49,9129	56,3685	60,4809	64,2015	68,7095	71,8926
45	24,3110	25,9013	28,3662	30,6123	33,3504	38,2910	44,3351	50,9849	57,5053	61,6562	65,4102	69,9568	73,1661
46	25,0413	26,6572	29,1601	31,4390	34,2152	39,2197	45,3351	52,0562	58,6405	62,8296	66,6165	71,2014	74,4365
47	25,7746	27,4158	29,9562	32,2676	35,0814	40,1492	46,3350	53,1267	59,7743	64,0011	67,8206	72,4433	75,7041
48	26,5106	28,1770	30,7545	33,0981	35,9491	41,0794	47,3350	54,1964	60,9066	65,1708	69,0226	73,6826	76,9688
49	27,2493	28,9406	31,5549	33,9303	36,8182	42,0104	48,3350	55,2653	62,0375	66,3386	70,2224	74,9195	78,2307
50	27,9907	29,7067	32,3574	34,7643	37,6886	42,9421	49,3349	56,3336	63,1671	67,5048	71,4202	76,1539	79,4900

### Anexo III ANOVA Robusta

Comandos utilizados para extração da ANOVA Robusta pelo *Microsoft*

*Visual Basic* que são apresentados com suplemento do Excel:

```

program rsc
parameter (MLABS=1000,MBATCH=10,MREP=5)
real
data (MLABS,MBATCH,MREP),batch (MLABS,MREP),labs (MLABS)
real wlab (MLABS),wbatch (MLABS,MBATCH),
& wrep (MLABS,MBATCH,MREP),ws (6000)
real msl,msb,mse,median
character name*30
data c,beta /1.5,0.7785/
print *,'Classical & Robust ANOVA: results in
RESULTS.LIS'
print *,'Enter file name of raw data '
read '(a)',name
open (1,file=name,status='old')
open (6,file='results.lis')
print *,'# elements '
read *,nb
print *,'#sites,#replicates samples per
site,#replicate analyses p
&er sample '
read *,nlabs,nbatch,nreps
do 900 ib = 1,nb
write(6,*) '--- element',ib
print *, '--- element',ib
do 10 i = 1,nlabs
10 read (1,*) ((data(i,j,k),k=1,nreps),j=1,nbatch)
do 20 i = 1,nlabs
do 20 j = 1,nbatch
a = 0.0
do 15 k = 1,nreps
15 a = a+data(i,j,k)
20 batch(i,j) = a/nreps
do 30 i = 1 ,nlabs
a = 0.0
do 25 j = 1,nbatch
25 a = a+batch(i,j)
30 labs(i) = a/nbatch
a = 0.0
do 40 i = 1,nlabs
40 a = a+labs(i)
ybar = a/nlabs
write (6,*) 'Classical results: Mean = ',ybar
s = 0.0

```

```

do 50 i = 1,nlabs
50 s = s+(labs(i)-ybar)**2
ssl = s*nreps*nbatch
s = 0.0
do 60 i = 1,nlabs
do 60 j = 1,nbatch
60 s = s+(batch(i,j)-labs(i))**2
ssb = s*nreps
s = 0.0
do 70 i = 1,nlabs
do 70 j = 1,nbatch
do 70 k = 1,nreps
70 s = s+(data(i,j,k)-batch(i,j))**2
sse = s
write (6,*) 'Sums of Squares are - ',ssl,ssb,sse
msl = ssl/(nlabs-1)
msb = ssb/((nbatch-1)*nlabs)
mse = sse/((nreps-1)*nbatch*nlabs)
se = sqrt(mse)
a = max(0.0,msb-mse)/nreps
sb = sqrt(a)
a = max(0.0,msl-msb)/(nreps*nbatch)
sl = sqrt(a)
write(6,'(1x,a,3f9.3)') 'Sigma values(geochem,
sampling, analysis)
& - ',sl,sb,se
sr = (sl*sl+sb*sb+se*se)
write(6,'(1x,a,3f9.2)') 'Percent variance(geochem,
sampling, analy
&sis) - ',sl*sl/sr*100,sb*sb/sr*100,se*se/sr*100
sr=sqrt(sr)
write(6,'(1x,a,f8.3)') 'sigma (total) - ',sr
write (6,'(1x,a)') 'Robust results:'
c am = median (labs,nlabs)
c write(6,*) ' median ',am
c do reps
l = 0
do 100 i = 1,nlabs
do 100 j = 1,nbatch
do 100 k = 1,nreps
l = l+1
100 ws(l) = abs(data(i,j,k)-batch(i,j))
as = median(ws,nlabs*nbatch*nreps)
if (as .le. 0.0) as = sqrt(mse)
c1 = c*sqrt((nreps-1.0)/nreps)
110 as1 = as
sum2 = 0.0
do 130 i = 1,nlabs
do 130 j = 1,nbatch

```

```

wbatch(i,j) = 0.0
do 130 k = 1,nreps
wrep(i,j,k) =
& max(-c1*as,min(c1*as,data(i,j,k)-batch(i,j)))
wbatch(i,j) = wbatch(i,j)+wrep(i,j,k)
130 sum2 = sum2+wrep(i,j,k)**2
as = sqrt(sum2/(beta*(nreps-1)*nbatch*nlabs))
do 140 i = 1,nlabs
do 140 j = 1,nbatch
140 batch(i,j) = batch(i,j) + wbatch(i,j)/nreps
if (as1 .ne. as) go to 110
mse = as*as
c now do batches
do 210 i = 1,nlabs
do 200 j = 1,nbatch
200 ws(j) = batch(i,j)
210 labs(i) = median(ws,nbatch)
do 220 i = 1,nlabs
do 220 j = 1,nbatch
220 ws(j+(i-1)*nbatch) = abs(batch(i,j)-labs(i))
as = 1.483*median(ws,nlabs*nbatch)
if (as .le. 0.0) as = sqrt(msb/nreps)
c2 = c*sqrt((nbatch-1.0)/nbatch)
230 as1 = as
sum2 = 0.0
do 250 i = 1,nlabs
wlab(i) = 0.0
do 250 j = 1,nbatch
wbatch(i,j) = max(-c2*as,min(c2*as,batch(i,j)-
labs(i)))
wlab(i) = wlab(i)+wbatch(i,j)
sum2 = sum2+wbatch(i,j)**2
250 continue
do 260 i = 1,nlabs
260 labs(i) = labs(i)+wlab(i)/nbatch
as = sqrt(sum2/(beta*nlabs*(nbatch-1)))
if (as1 .ne. as) goto 230
msb = nreps*as*as
c now do labs
am = median(labs,nlabs)
do 300 i = 1,nlabs
300 ws(i) = abs(labs(i)-am)
as = 1.483*median(ws,nlabs)
if (as .le. 0.0) as = sqrt(msl/(nreps*nbatch))
c3 = c*sqrt((nlabs-1.0)/nlabs)
310 as1 = as
sum1 = 0.0
sum2 = 0.0
do 320 i = 1,nlabs

```

```

wlab(i) = max(-c3*as,min(c3*as,labs(i)-am))
sum1 = sum1+wlab(i)
sum2 = sum2+wlab(i)**2
320 continue
as = sqrt(sum2/(beta*(nlabs-1)))
am = am +sum1/nlabs
if(abs(as-as1)/as.lt.1e-7)as1=as
if (as .ne. as1) go to 310
msl = as*as*nreps*nbatch
write (6,*) 'mean = ',am
se = sqrt(mse)
a = max(0.0,msb-mse)/nreps
sb = sqrt(a)
a = max(0.0,msl-msb)/(nreps*nbatch)
sl = sqrt(a)
write(6,'(1x,a,3f9.3)') 'Sigma values (geochem,
sampling,analysis)
& - ',sl,sb,se
sr = (sl*sl+sb*sb+se*se)
write(6,'(1x,a,3f9.2)') 'Percent variances
(geochem, sampling,anal
ysis) - ',sl*sl/sr*100,sb*sb/sr*100,se*se/sr*100
sr=sqrt(sr)
write(6,'(1x,a,f8.3)') 'sigma (total) - ',sr
write (6,*)
900 continue
close (1)
close (6)
end
real function median(array,n)
real array(n),ws(6000)
ws(1) = array(1)
do 100 i = 2,n
tmp = array(i)
j = 1
10 if (ws(j).lt. tmp) then
j = j+1
if (j .lt. i) goto 10
else
do 20 k = i,j+1,-1
20 ws(k) = ws(k-1)
endif
ws(j) = tmp
100 continue
n2 = n/2
if (2*n2 .eq. n) then
median = 0.5*(ws(n2)+ws(n2+1))
else
median = ws(n2+1)

```

```
endif  
end  
\ROBCOOP4.for [28].
```