



Eliana de Mello Oliveira

**Análise de consistência de resultados de
comparação interlaboratorial
Um estudo de caso de dados agrupados para
ensaios de gasolina e óleo diesel**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Maurício Nogueira Frota

Rio de Janeiro
Dezembro de 2011



Eliana de Mello Oliveira

**Análise de consistência de resultados de
comparação interlaboratorial
Um estudo de caso de dados agrupados para
ensaios de gasolina e óleo diesel**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Maurício Nogueira Frota

Orientador
Programa de Pós-Graduação em Metrologia (PósMQI)
PUC-Rio

Prof^a. Cássia Ribeiro Ponciano

Programa de Pós-Graduação em Metrologia (PósMQI)
PUC-Rio

Élcio Cruz de Oliveira
PETROBRAS S.A.

Profa. Monica Barros
Escola Nacional de Ciências Estatísticas

Coordenação Setorial de Pós-Graduação

Prof. Jose Eugênio Leal
Coordenador Setorial de Pós-Graduação
do Centro Técnico Científico (PUC-Rio)

Rio de Janeiro, 20 de dezembro de 2011

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

Eliana de Mello Oliveira

Licenciatura em Química pela Universidade de São Paulo em e Bacharelado em Química pela Universidade de São Paulo em (1999). Química de Petróleo, Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras), desde 2002.

Ficha Catalográfica

Oliveira, Eliana de Mello

Análise de consistência de resultados de comparação interlaboratorial: um estudo de caso de dados agrupados para ensaios de gasolina e óleo diesel / Eliana de Mello Oliveira ; orientador: Maurício Nogueira Frota. – 2011.

100f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação, 2011.

Inclui bibliografia

1. Metrologia – Teses. 2. Química analítica. 3. Qualidade laboratorial. 4. Programas de comparação interlaboratorial. 5. Ensaios. 6. Gasolina. 7. Óleo diesel. I. Frota, Maurício Nogueira. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação. III. Título.

CDD: 389.1

Dedico este trabalho aos meus pais, que desde cedo me ensinaram a ser forte e perseverante. Aos meus irmãos que, longe ou perto, sempre estiveram ao meu lado. À minha cunhada e minhas sobrinhas, que me ensinaram a viver a vida com mais leveza. Aos meus primos Zilda e Luciano, minha segunda mãe e meu segundo pai. A toda a minha enorme família, que por diversas vezes me mostrou o poder da unidade. E, especialmente, à minha querida avó Maria Santina (*in memoriam*), que viu em mim qualidades que eu nem sabia que tinha e não teve receio algum em me dizer.

Agradecimentos

Ao Prof. Maurício Nogueira Frota, pela primorosa orientação prestada.

Aos membros da banca examinadora pelos comentários e sugestões, todas incorporadas ao trabalho. Em especial ao Dr. Elcio Cruz de Oliveira, pelaminuciosa leitura crítica e valiosas colaborações.

À PETROBRAS, que incentiva e patrocina o desenvolvimento de seus funcionários.

À Almerinda Maria de Araujo Pereira, um grande agradecimento por todo o seu empenho, sua paciência, sua habilidade didática, sua vontade de fazer bem feito. Você foi a luz que guiou este trabalho e, para todos aqueles que não se contentam com o bom e procuram sempre pelo ótimo, você é uma fonte de inspiração.

À Professora Dra. Cássia Ponciano, pela paciência, clareza, objetividade e por toda a atenção que me foi dada.

À Maria Cristina Espinheira Saba e Mauro Rocha Evangelho, que criaram as condições para que eu prosseguisse com o mestrado.

Aos funcionários da gerência de Recursos Humanos do CENPES, em especial Mateus LattikHickmann e Leandro Savo da Silva, que se encarregaram de todos os trâmites administrativos com tanta presteza e cortesia, permitindo que eu me focasse exclusivamente na condução deste trabalho.

À Patrícia Ritter Martins, promotora da idéia a ser desenvolvida.

À Sonia Maria Cabral de Menezes e Álvaro Saavedra, por terem confiado na minha capacidade e apadrinhado o meu trabalho.

À Ana Paula de Souza da Silva, que generosamente me dispensou valiosas horas que me ajudaram a compreender melhor a implantação e o acompanhamento do sistema da qualidade numa instituição.

Ao Márcio e ao Eduardo, que me adotaram e cuidaram de mim como verdadeiros irmãos.

Ao Fábio Luís, que veio a se tornar uma pessoa muito especial.

Aos meus diversos e queridos amigos de PETROBRAS e, em especial, aos colegas de sala, sempre parceiros e tolerantes, principalmente nos momentos de crise.

À Márcia, à Paula e ao Jaime, do Programa de Pós-Graduação em Metrologia para Qualidade e Inovação (PósMQI/PUC-Rio), que tanto me ajudaram na reta final.

À Soraya, Samantha e Ângela, grandes e valiosas amigas.

E a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para que este trabalho pudesse ser concluído.

Resumo

Oliveira, Eliana de Mello; Mauricio Nogueira Frota. **Análise de consistência de resultados de comparação interlaboratorial. Um estudo de caso de dados agrupados para ensaios de gasolina e óleo diesel.** Rio de Janeiro, 2011. 100p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Fazendo uso de estudos de casos e trabalhando dados agrupados de ensaios de gasolina e óleo diesel, este trabalho teve por **objetivo** desenvolver uma análise crítica de resultados de comparação interlaboratorial num horizonte de longo prazo. Contribuir para o desenvolvimento da confiabilidade metrológica de resultados de ensaios dessa natureza, de forma alternativa, constituiu-se na principal **motivação** para a execução da pesquisa. A **metodologia** de trabalho consistiu de quatro etapas: (i) organização da base de dados agrupando-os por período; (ii) identificação e determinação dos parâmetros estatísticos relevantes (média robusta, desvio padrão robusto e reprodutibilidade), respeitando a metodologia do organismo provedor; (iii) avaliação da igualdade das variâncias (excluindo-se os grupos cujos dados não pertencem ao conjunto) e obtenção do desvio padrão robusto agrupado e (iv) estruturação da carta de controle estatístico de processo. Dentre os **resultados** do trabalho, destaca-se a confirmação da recomendação da norma ASTM de que cartas de controle de fato constituem um instrumento eficaz de monitoramento e controle do desempenho de laboratórios em programas de comparação interlaboratorial. Como **conclusão**, porém sem pretender propor alternativas à norma ASTM aplicável, o trabalho confirma que o procedimento de estratificação por grupos de laboratórios constitui uma prática eficaz e consistente para acompanhar, de forma simultânea e complementar, parâmetros estatísticos da análise crítica de comparação interlaboratorial de ensaios de gasolina e óleo diesel.

Palavras-chave

Metrologia; Química analítica; Qualidade laboratorial; Programas de comparação interlaboratorial; Ensaios; Gasolina; Óleo diesel.

Abstract

Oliveira, Eliana de Mello; Mauricio Nogueira Frota (Advisor). **Consistency analysis of interlaboratory comparison. A case study of gasoline and diesel testing data.** Rio de Janeiro, 2011. 100p. Master Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Through case studies related to gasoline and diesel testing data, the **aim** of this study was to develop a long term critical analysis of interlaboratory comparison. Contribute to the development of metrological reliability of test results was the main **motivation** for performing this research. The **methodology** consisted of the following four steps: (i) organization of the main database by grouping data per period, (ii) identification and determination of the relevant statistical parameters (robust mean, robust standard deviation and reproducibility), (iii) assessment of the equality of variances (excluding outliers) and determination of the clustered robust standard deviation and (iv) structure of the process statistical control chart. Among the **results** of the work, ASTM's recommendation indeed proved to be an effective tool for monitoring and controlling the performance of individual laboratories in interlaboratory comparison programs. As a **conclusion**, but without intending to propose shortcuts to the applicable ASTM standard, the study shows that the proposed stratification procedure by groups of laboratories constitutes an effective and consistent good practice to monitor statistical parameters associated to interlaboratory comparison of gasoline and diesel testing data.

Keywords

Metrology; Analytical Chemistry; Laboratory Quality; Interlaboratory comparison program; Testing; Gasoline; Diesel oil.

Sumário

1 . Introdução	14
1.1. O problema	16
1.2. Objetivo Geral	16
1.3. Objetivos específicos	16
2 . O sistema da qualidade em laboratórios	18
2.1. A metrologia em um laboratório químico	19
2.2. O uso de normas técnicas	19
2.3. A gestão da qualidade no laboratório químico	21
2.4. PCIs e confiabilidade metrológica	23
3 . Programas de Comparação Interlaboratorial	24
3.1. Organismos provedores de PCIs	25
3.2. A American Society for Testing and Materials – ASTM International	26
4 . Processamento de resultados de PCIs na visão da ASTM	30
4.1. O protocolo de avaliação da ASTM	30
4.2. A apresentação dos dados pela ASTM	34
4.3. O emprego de estatística robusta	34
4.4. As normas ASTM D6792 e D 7372	36
4.4.1. Precision Ratio	39
4.4.2. Test Performance Index	40
5 . Carta de controle e homogeneidade de variância	43
5.1. As cartas de controle	43
5.1.1. Gráficos de controle de Shewhart	44
5.1.2. O gráfico de controle da soma cumulativa	44
5.2. Homogeneidade de variâncias	45
5.2.1. O teste de Cochran	46
5.2.2. O teste de Bartlett	46
5.2.3. O teste de Levene	47

6 . Estudo de caso: ensaios em gasolina e óleo diesel	49
7 . Resultados e discussão	52
7.1. Reprodutibilidade e TPI	57
7.1.1. Gasolina	58
7.1.2. Óleo diesel	61
7.2. Resultados para o teste de Levene	68
7.3. Resultados para a construção das cartas de controle	70
7.3.1. Resultados para gasolina	70
7.3.2. Resultados para óleo diesel	74
7.4. Considerações finais	79
8 . Conclusões e recomendações	81
9 . Referências bibliográficas	82
Anexo A: Parâmetros avaliados em PCIs da ASTM do Comitê D02	85
Anexo B: Lista dos comitês técnicos da ASTM	87
Anexo C: Breve descritivo das metodologias ASTM	92
Anexo D: Base de dados da participação em PCIs	95

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Evolução dos comitês técnicos da ASTM.....	28
Figura 4.1 - Passo a passo da análise dos resultados de um PCI da ASTM.....	31
Figura 4.2 - Fluxo do procedimento de análise estatística da ASTM	33
Figura 4.3 - Página do Relatório ASTM referente ao PCI DF 20902.....	35
Figura 4.4 - Processos do sistema da qualidade	36
Figura 7.1 - Extrato de planilha demonstrando a execução do passo B	53
Figura 7.2 - Planilha demonstrativa da execução do passo C.....	53
Figura 7.3 - Extrato de planilha demonstrando a execução do passo D	54
Figura 7.4 - Planilha demonstrativa da execução do passo E.....	54
Figura 7.5 - Extrato de planilha demonstrando a execução do passo G	55
Figura 7.6 - Extrato de planilha demonstrando a execução do passo H	56
Figura 7.7 - Planilha demonstrativa da execução do passo J	57
Figura 7.8 - Reprodutibilidade – densidade D 4052 em gasolina	59
Figura 7.9 - TPI – densidade D 4052 em gasolina.....	59
Figura 7.10 - Reprodutibilidade – destilação D 86 em gasolina	60
Figura 7.11 - TPI – destilação D 86 em gasolina	61
Figura 7.12 - Reprodutibilidade – densidade D 4052 em óleo diesel	62
Figura 7.13 - TPI – densidade D 4052 em óleo diesel.....	63
Figura 7.14 - Reprodutibilidade – destilação D 86 em óleo diesel.....	64
Figura 7.15 - TPI – destilação D 86 em óleo diesel	65
Figura 7.16 - Reprodutibilidade – ponto de fulgor D 93 em óleo diesel.....	66
Figura 7.17 - TPI – ponto de fulgor D 93 em óleo diesel	66
Figura 7.18 - Reprodutibilidade – viscosidade D 445 em óleo diesel	67
Figura 7.19 - Gráfico de Shewhart do DPR – densidade D 4052 em gasolina	71
Figura 7.20 - Gráfico de cusum para densidade D 4052 em gasolina.....	71
Figura 7.21 - Gráfico de Shewhart do DPR – destilação D 86 em gasolina.....	73
Figura 7.22 - Gráfico de cusum para destilação D 86em gasolina	73
Figura 7.23 - Gráfico de Shewhart do DPR – densidade D 4052 em óleo diesel	75
Figura 7.24 - Gráfico de cusum para densidade D 4052em óleo diesel.....	75
Figura 7.25 - Gráfico de Shewhart do DPR – destilação D 86 em óleo diesel	76
Figura 7.26 - Gráfico de cusum para destilação D 86em óleo diesel	76
Figura 7.27 - Gráfico de Shewhart do DPR – ponto de fulgor D 93 em óleo diesel	77
Figura 7.28 - Gráfico de cusum para ponto de fulgor D 93em óleo diesel	77
Figura 7.29 - Gráfico de Shewhart do DPR – viscosidade D 445 em óleo diesel	78
Figura 7.30 - Gráfico de cusum para viscosidade cinemática D 445em óleo diesel	79

Lista de Tabelas

Tabela 6.1 - Número de laboratórios participantes – gasolina	50
Tabela 6.2 - Número de laboratórios participantes –óleo diesel.....	50
Tabela 7.1 - Resultados – densidade D 4052 em gasolina	58
Tabela 7.2 - Resultados – destilação D 86 em gasolina.....	60
Tabela 7.3 - Resultados – densidade D 4052 em óleo diesel	62
Tabela 7.4 - Resultados – destilação D 86 em óleo diesel.....	64
Tabela 7.5 - Resultados – ponto de fulgor D 93 em óleo diesel	65
Tabela 7.6 - Resultados – viscosidade cinemática D 445 em óleo diesel.....	67
Tabela 7.7 - Resultados – teste de Levene, VA e DPA em gasolina.....	68
Tabela 7.8 - Resultados – teste de Levene, VA e DPA em óleo diesel.....	69
Tabela 7.9 - Dados para CEP – ensaios em gasolina	70
Tabela 7.10 - Dados para CEP – ensaios em óleo diesel	74

Lista de Quadros

Quadro 2.1 - Benefícios da adoção de normas técnicas.	20
Quadro 3.1 - Exemplo de organismos provedores de PCIs	25
Quadro 4.1 - Itens correspondentes aos processos do sistema da qualidade.....	37
Quadro 4.2 - Frequência mínima de controle da qualidade, em função do TPI.....	41
Quadro 4.3 - Escala de valores para TPI, de acordo com PR.	42
Quadro 6.1 - Produtos e ensaios selecionados para estudo	49

Siglas e abreviações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CNI	Confederação Nacional da Indústria
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
NBR	Norma Brasileira
NWRI	<i>National Water Research Institute</i>
PCI	Programa de comparação interlaboratorial
SENAI	Serviço Nacional da Indústria