

## 4. Processamento de resultados de PCIs na visão da ASTM

Ao propor seu *Interlaboratory Crosscheck Program*, a ASTM elaborou, também, uma metodologia estatística para avaliar e interpretar os resultados obtidos pelos laboratórios participantes. Este capítulo busca descrever, em linha gerais, o procedimento de análise dos resultados dos PCIs do subcomitê D02.92 da ASTM.

### 4.1. O protocolo de avaliação da ASTM

O *Analytical Methods Committee* (1989), da *Royal Society of Chemistry*, demonstra como a não rejeição de valores discrepantes, ao se avaliar a variabilidade de métodos analíticos, evita que as variâncias sejam subestimadas. Com isso, em vez da prática estatística de rejeição de valores discrepantes, é sugerida a adoção da prática de acomodação dos mesmos. A ASTM (ASTM-j, 2007; Pereira, 2010) passou a adotar esta filosofia na avaliação de seus PCIs, estabelecendo um procedimento onde as médias e os desvios padrão são computados em dois estágios, limitando a influência de valores discrepantes e eliminando apenas aqueles que são extremamente altos ou baixos.

O protocolo de análise de dados seguido pela ASTM se inicia com a elaboração de uma tabela contendo uma listagem dos laboratórios participantes, com seus respectivos resultados. A análise estatística é realizada para cada ensaio que apresente 6 (seis) ou mais resultados. As médias e os desvios padrão são calculados usando-se um procedimento em duas etapas, criado para limitar a influência de resultados discrepantes ao mesmo tempo em que elimina aqueles mais díspares (ASTM-b, 2006; Pereira, 2010). A figura 4.1 mostra o fluxo deste procedimento.

Na primeira etapa, as estimativas de média robusta e um desvio-padrão robusto são realizadas usando-se todos os resultados. Resultados que diferem da média robusta obtida na primeira etapa mais do que três vezes o desvio padrão robusto obtido na primeira etapa são considerados valores discrepantes

e são excluídos da segunda etapa de cálculos. Então, as estimativas de média robusta e desvio padrão robusto são realizadas novamente, agora sem os dados excluídos na primeira etapa.

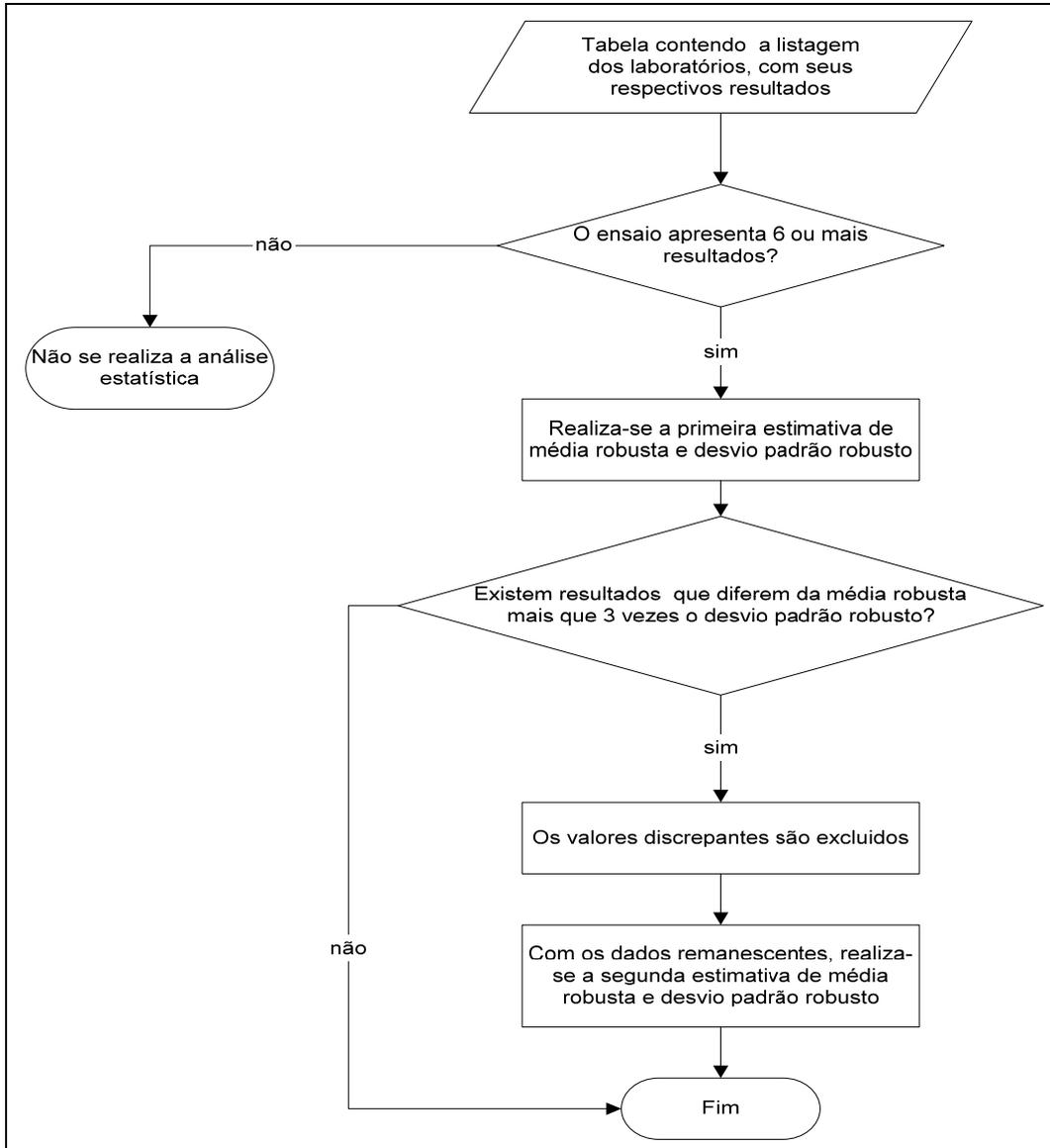


Figura 4.1 - Passo a passo da análise dos resultados de um PCI da ASTM

A média robusta e o desvio padrão robusto de um banco de dados com  $n$  resultados são calculados simultaneamente, usando-se o seguinte processo iterativo:

- i. Encontre a estimativa inicial para a média robusta e o desvio padrão robusto:
  - a. para a estimativa de tendência central, calcular a mediana de todos os resultados;

- b. para a estimativa de desvio padrão, calcular o desvio absoluto de cada resultado em relação à mediana;
- c. calcular a mediana dos módulos dos desvios absolutos ( $MAD^1$ )

$$MAD = \text{mediana } |X_i - \text{mediana}(X_i)| \quad (4.1)$$

- d. o desvio padrão robusto (DPR) é dado pela expressão<sup>2</sup>:

$$DPR = 1,5 MAD \quad (4.2)$$

ii. Primeiro estágio:

- a. multiplicar o desvio-padrão estimado encontrado pela quantidade dada por<sup>3</sup>:

$$1,5 \cdot \sqrt{\left[\frac{n-1}{n}\right]} \quad (4.3)$$

- b. adicionar este valor à mediana inicialmente calculada, encontrando o valor do limite superior que será usado para comparação dos resultados;
- c. similarmente, subtrair à mediana inicialmente calculada o valor encontrado em “a”, encontrando o valor do limite inferior;
- d. reter os resultados que estiverem dentro dos limites calculados;
- e. substituir os resultados que estão fora dos limites pelo valor do limite mais próximo. Este novo conjunto de dados contém, agora, alguns “pseudo valores”;
- f. recalculer as estimativas da média e do desvio padrão:

- I. para a estimativa da média robusta, calcular a média dos dados incluindo os “pseudo valores”;
- II. para a estimativa do desvio padrão robusto, calcular o desvio padrão dos dados, com os “pseudo valores” multiplicados por  $1,134^4$ .

iii. Comparar a estimativa melhorada do desvio padrão encontrada por este método à estimativa imediatamente anterior:

- a. se as duas estimativas concordam no terceiro algarismo significativo, os valores calculados são a média e o desvio padrão robustos procurados;
- b. se as duas estimativas não concordam, deve-se repetir os passos a partir do item “ii”, até se alcançar a concordância entre as duas últimas estimativas.

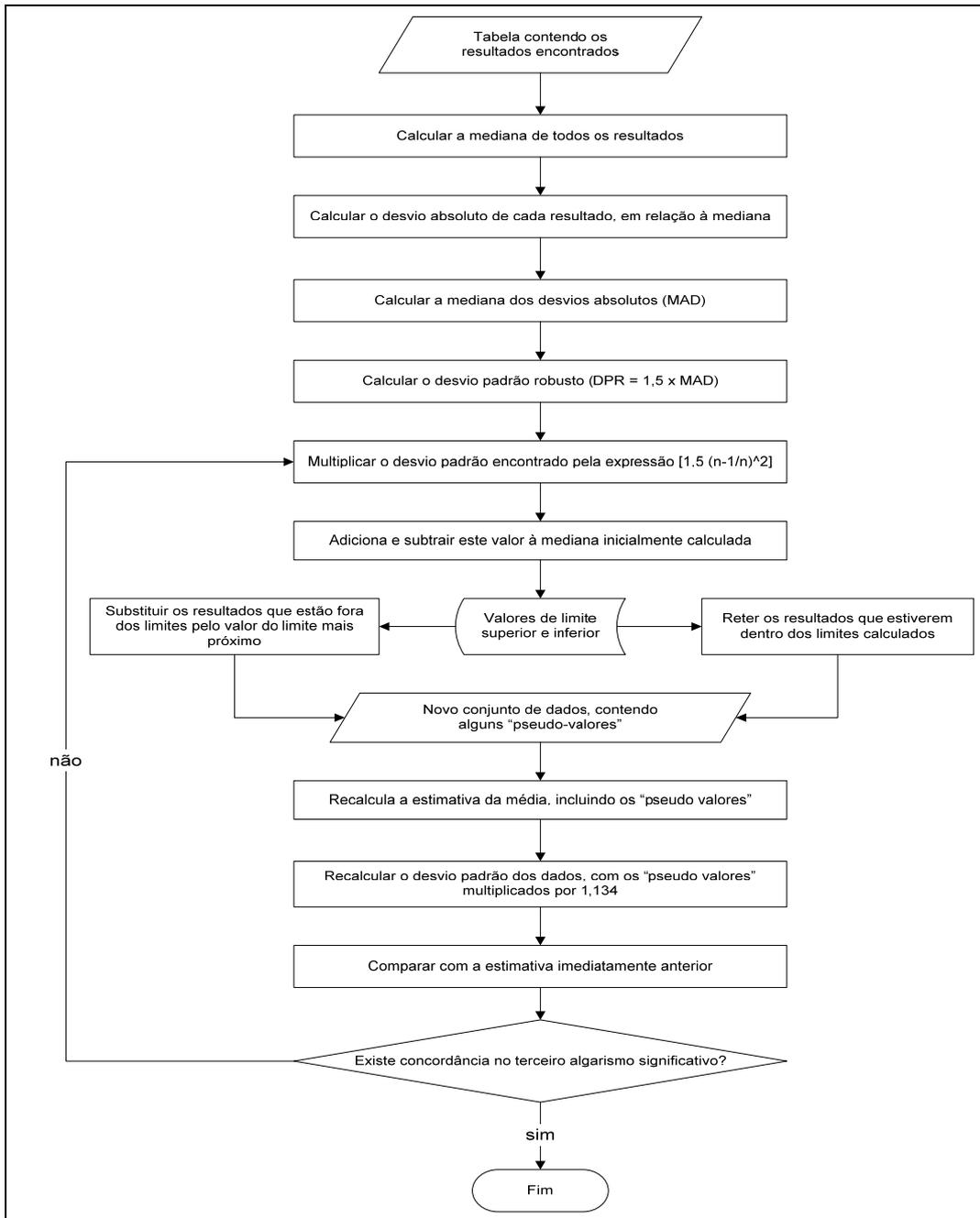
<sup>1</sup> O *Analytical Methods Committee* (2001), da *Royal Society of Chemistry*, demonstra como a utilização da estatística robusta, com o cálculo da mediana pelo método MAD, é mais adequada para descrever um conjunto de dados onde suspeita-se da presença de valores discrepantes.

<sup>2</sup> O *Analytical Methods Committee* (1989), da *Royal Society of Chemistry*, demonstra que o uso do fator de correção 1,5 é amplamente usado e aceito.

<sup>3</sup> Método Huber, conforme indicado pelo *Analytical Methods Committee* (2001), da *Royal Society of Chemistry*, com correção no cálculo dos limites, devido ao tamanho da amostra.

<sup>4</sup> O *Analytical Methods Committee* (2001), da *Royal Society of Chemistry*, apresenta a origem do fator 1,134.

Na segunda etapa dos cálculos, após a exclusão dos valores discrepantes, repetir todos os passos do processo iterativo descrito acima, até as estimativas se estabilizarem uma segunda vez<sup>5</sup>. Na figura 4.2, é apresentado o passo a passo deste procedimento.



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813398/CA

Figura 4.2- Fluxo do procedimento de análise estatística da ASTM

<sup>5</sup>O uso desta metodologia para avaliação dos dados de PCIs é sugerido e demonstrado pela norma BS ISO 13528:2005.

## 4.2.

### A apresentação dos dados pela ASTM

Encontrados os valores da média robusta e do desvio padrão robusto, conforme o protocolo descrito em 4.1, a ASTM elabora o relatório de dados do PCI correspondente, contendo:

- i. a listagem dos laboratórios participantes
- ii. os resultados obtidos por cada laboratório
- iii. o desvio padrão robusto de cada laboratório
- iv. o escore Z de cada laboratório
- v. notas de advertência aos laboratórios, quando aplicável
- vi. o total de resultados válidos
- vii. a média robusta dos resultados
- viii. o desvio padrão robusto dos resultados
- ix. a reprodutibilidade do método
- x. a reprodutibilidade obtida pelo grupo de laboratórios participantes do PCI
- xi. a estatística TPI
- xii. outras observações

A partir de 2008 a ASTM passou a emitir também, em seus relatórios, os valores históricos do escore Z para os seis resultados imediatamente anteriores aos resultados do próprio relatório, o valor médio e do desvio padrão destes escores Z. Outra informação, o desvio padrão agrupado de todo o grupo de participantes ao longo do tempo, usado para calcular o Indicador de precisão (PI), também se encontra disponível. A título de ilustração, a figura 4.3 mostra uma página do relatório correspondente à amostra DF 20902.

## 4.3.

### O emprego de estatística robusta

Segundo a *Royal Society of Chemistry* (2001), o emprego de estatística robusta é uma forma adequada de tratar dados, quando se suspeita da presença de valores discrepantes. A estatística robusta possui ferramentas que permite criar um modelo que descreve uma parte significativa do grupo de dados, mas não exige que se identifiquem ou se excluam dados específicos, como os valores discrepantes.

Lopes (2005) afirma que a robustez de um estimador é uma medida da sua capacidade de ser influenciada por valores extremos. Por exemplo, a mediana é mais robusta que a média aritmética em relação a valores dispersos, tendo em vista que independe deles. O teste de robustez consiste em identificar os dados que podem ter efeito significativo no resultado.

ASTM #2 Diesel Fuel Sample ID: DF20902 February 2009 Base Number- D974 (mg KOH/g)														
Current Data					Historic Z Scores									
Lab	Test Results	Robust Deviation	Z Score	Notes	0610	0606	0602	0710	0706	0702	Mean Z	Std Dev Z	Precision Indicator(Pi)	Significant Difference
005	<-0.01				\$	\$	\$	\$	\$	-0.5	-0.50	0.00	N/A	N/A
022	0.00	0.000			NDS	NDS	NDS	NDS	NDS	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A
052	0.00	0.000			NDS	NDS	NDS	NDS	NDS	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A
058	<-0.01				\$	\$	\$	\$	NDS	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A
101	0.00	0.000			\$	\$	\$	-0.6	NDS	1.2	0.30	1.27	N/A	N/A
103	0.00	0.000			NDS	NDS	NDS	NDS	NDS	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A
163	0.00	0.000			\$	\$	\$	-0.6	NDS	-0.5	-0.55	0.07	N/A	N/A
209	** 0.03			R	\$	NDS	R	R	\$	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A
216	0.00	0.000			\$	\$	\$	-0.6	\$	NDS	-0.60	0.00	N/A	N/A
222	0.00	0.000			\$	\$	NDS	NDS	\$	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A
228	** 0.01			R	NDS	NDS	NDS	NDS	NDS	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A
232	0.00	0.000			\$	\$	\$	-0.6	\$	-0.5	-0.55	0.07	N/A	N/A
244	0.00	0.000			\$	\$	NDS	-0.6	\$	-0.5	-0.55	0.07	N/A	N/A
246	** 0.01			R	NDS	NDS	NDS	NDS	\$	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A
262	0.00	0.000			\$	\$	\$	-0.6	\$	NDS	-0.60	0.00	N/A	N/A
294	0.00	0.000			\$	\$	\$	NDS	NDS	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A
320	<-0.01				\$	NDS	NDS	NDS	NDS	NDS	0.00	0.00	N/A	N/A

Pooled Standard Deviation = 0.66

No. Valid Results	11	<b>Legend:</b> 1 = Test result outside 3 sigma range for these test data 2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility 3 = Z-Score outside range of -2 to 2 R = Rejected NDS = No Data Submitted \$ = Data was submitted but no Z-score was calculated X = Lab precision may need improvement * = There is no available historical information for this program cycle ** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3 Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance." N/A = Not Applicable - Less than 4 Z-scores
Robust Mean	0.000	
Robust Standard Deviation	0.000	
Reproducibility ASTM Standard	0.040	
Reproducibility These Test Data	0.000	
Anderson Darling	N/A	
TPI	N/A	

Figura 4.3 - Página do Relatório ASTM referente ao PCI DF 20902.

Após determinar a tendência central, é importante saber o quão dispersos estão os dados em torno da medida de posição. Para isso usa-se o conceito de desvio padrão robusto ou variância robusta. Assim, conhecendo a mediana e o desvio padrão robusto, pode-se calcular a probabilidade de atingir um valor situado à determinada distância da tendência central. A utilidade destas informações é muito grande porque com apenas dois parâmetros pode-se descrever centenas, milhares ou milhões de dados e saber quantos destes dados se encontram em cada intervalo. O principal objetivo da estatística robusta

é atenuar o efeito de valores discrepantes e o comportamento não paramétrico dos dados.

#### 4.4. As normas ASTM D6792 e D 7372

Seguindo os preceitos de sua política de atuação, a ASTM criou as normas D 6792 e D 7372, intituladas, respectivamente, de “Sistema da Qualidade para laboratórios de ensaios em derivados de petróleo e lubrificantes” e “Análise e interpretação de resultados de testes de proficiência”.

A ASTM D 6792 (ASTM-i, 2007) traz uma extensa discussão acerca de termos e procedimentos pertinentes à gestão da qualidade em laboratórios químicos. Este padrão apresenta, inclusive, um quadro comparativo que indica os itens onde há sobreposição com as diretrizes da ABNT NBR ISO/IEC 17025. Devido a esta significativa quantidade de similaridades, um laboratório que tenha implantado a ABNT NBR ISO/IEC 17025 já atende, parcialmente, aos requisitos da ASTM D 6792. Entretanto, conforme descrito no *Centenary Book* (ASTM-d, 1998), as normas ASTM são elaboradas a partir do consenso entre fornecedores e clientes. Possuem, portanto, um forte caráter de atendimento às demandas de requisitos específicos da área industrial.

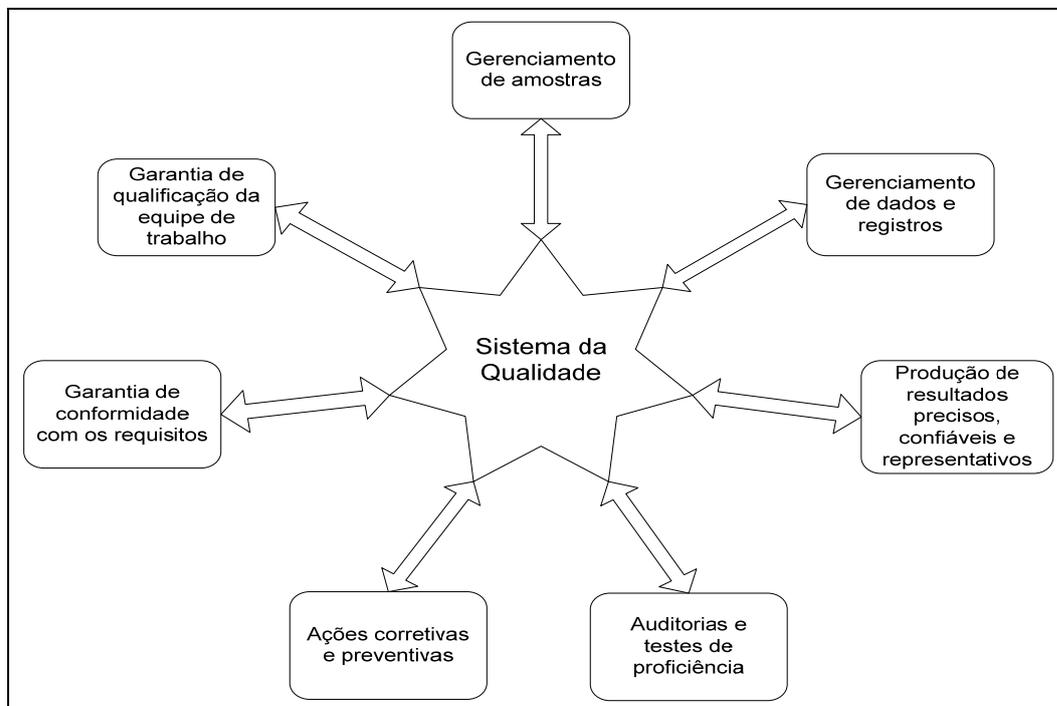


Figura 4.4 - Processos do sistema da qualidade

Ao servir como guia para implantação e manutenção do Sistema da Qualidade em um laboratório de ensaios em derivados de petróleo e lubrificantes (ASTM-i, 2007), a norma ASTM D 6792 é mais uma ferramenta de alta importância para se produzir resultados precisos, confiáveis e representativos.

A figura 4.4 mostra um esquema das ações e interações típicas de um sistema da qualidade. Nela, percebe-se que o sistema da qualidade e seus processos são retro-alimentáveis. Cada ação é descrita em itens da norma, conforme o quadro 4.1.

Quadro 4.1 - Itens correspondentes aos processos do sistema da qualidade

Processo ou ação	Item da ASTM 6792
Gerenciamento de amostras	6
Gerenciamento de dados e registros	7
Produção de resultados precisos, confiáveis e representativos	8
Auditorias e testes de proficiência	9
Ações corretiva e preventiva	11
Garantia de conformidade com os requisitos	Não abordado*
Garantia de qualificação da equipe e trabalho	13

\* Embora não abordado explicitamente, a garantia de conformidade com os requisitos é parcialmente alcançada pelo atendimento a todos os outros itens da norma

Em seus itens 8.9, 8.10, 8.11 e 8.12, a ASTM 6792 orienta quanto ao uso de amostras-controle e cartas de controle para verificar se, ao longo do tempo, a precisão, os desvios e a estabilidade do método de ensaio estão estatisticamente controlados. Apresenta, ainda, o conceito de precisão intermediária, que corresponde à diferença absoluta entre os resultados de dois ensaios, obtidos por um ou mais operadores, em um mesmo laboratório, ao executar a mesma metodologia de ensaio. O estabelecimento da precisão intermediária é ponto de partida para a definição da frequência mínima de verificações e/ou ajustes no processo de controle da qualidade.

Já a norma ASTM D7372 (ASTM-j, 2007) apresenta o conceito de escore  $Z'$ . Trata-se de uma medida similar ao escore  $Z$ , porém leva em consideração a precisão do laboratório. O escore  $Z$  expressa, de forma numérica, o quão distante está um determinado dado que compõe a uma população (ou uma amostra), de seu valor médio. É representado pelas expressões:

$$Z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \quad (4.4a)$$

ou

$$Z = \frac{(x - M)}{s} \quad (4.4b)$$

Nessas expressões:

$Z$  = valor do escore

$x$  = resultado obtido

$\mu$  = média da população

$M$  = média amostral

$\sigma$  = desvio padrão da população

$s$  = desvio padrão amostral.

Como pode-se deduzir das equações apresentadas, a opção pelo uso de (3a) ou de (3b) se dará pelas características dos dados empregados. Em outras palavras, opta-se pelo uso de (3a) quando os dados representam a população, e usa-se (3b) quando os dados representam uma amostra da população.

Já o escore  $Z'$  (ASTM-j, 2007) pode ser considerado uma aproximação válida nos casos em que o desvio padrão da precisão do laboratório é menor que o desvio padrão encontrado a partir dos resultados obtidos pelo PCI. É descrito por:

$$Z' = \frac{(X_i - X)}{\sqrt{\left\{ (s')^2 + \left[ \frac{(s_{PCI}^2)}{n} \right] \right\}}} \quad (4.5)$$

na qual:

$Z'$  = escore  $Z$  ajustado à precisão do laboratório

$X_i$  = resultado do laboratório

$X$  = média robusta do PCI

$s'$  = estimativa do desvio padrão associado à precisão intermediária

$s_{PCI}$  = desvio padrão robusto do PCI

A norma ASTM D7372 (ASTM-j, 2007) fornece ferramentas para que os laboratórios avaliem o seu desempenho em testes de proficiência. Dentre as principais orientações estão:

- i. verificar a presença dos dados no relatório; caso não estejam presentes, investigar o porquê;
- ii. conferir dos dados enviados com os apresentados no relatório; caso não haja concordância, investigar o porquê;
- iii. investigar o porquê de dados terem sido rejeitados, quando aplicável;
- iv. quando os resultados vierem acompanhados de notas de advertência, investigar a(s) causa(s) raiz que conduziram a estes resultados;
- v. baseado no sinal e na dimensão do escore Z, investigar as razões para os desvios encontrados;
- vi. o mesmo procedimento é válido para o escore Z', quando aplicável;
- vii. registrar os valores dos escores Z de cada parâmetro avaliado, em sucessivos testes de proficiência, em cartas de controle, com o propósito de avaliar o comportamento ao longo do tempo e adotar ações corretivas, se necessário;
- viii. calcular a média do escore Z ao longo do tempo; baseado no sinal e na dimensão desta média, investigar as razões para os desvios encontrados;
- ix. avaliar o valor do TPI, conforme orientado em 4.5;
- x. por fim, avaliar o desvio padrão robusto com a precisão do laboratório; para os casos em que a precisão do laboratório for maior que o desvio padrão robusto, deve-se investigar as causas e adotar ações corretivas.

#### 4.4.1. Precision Ratio

A *Precision Ratio* (PR) de um método é uma estimativa da magnitude relativa entre a repetitividade e a reprodutibilidade. De acordo com a ASTM D 6792 (ASTM-i, 2007), a PR de um método estima a influência de variações externas ao laboratório sobre a precisão do mesmo. Ela informa sobre a significância entre a variação causada por diferentes operadores e laboratórios, comparada com um único operador em um laboratório executando um método padronizado (ASTM-i, 2007; Pereira, 2010). Seu valor é obtido por:

$$PR = \frac{R_{ASTM}}{r_{ASTM}} \quad (4.6)$$

na qual:

$PR = \textit{precision ratio}$

$R_{ASTM}$  = reprodutibilidade do método padronizado

$r_{ASTM}$  = repetitividade do método padronizado

A PR é sempre um número inteiro.

A ASTM D 6792 (ASTM-i, 2007), em seu apêndice X3, demonstra porque um valor de PR maior ou igual a 4 indica uma diferença significativa entre reprodutibilidade e a repetitividade de um método.

#### 4.4.2. Test Performance Index

A ASTM D 6792 (ASTM-i, 2007) também orienta na aplicação do *Test Performance Index* (TPI) aos dados obtidos num PCI. O TPI é uma forma prática de comparar as medidas de precisão. O TPI pode ser usado para comparar a reprodutibilidade das medidas do(s) laboratório(s) com a reprodutibilidade de um método padronizado. A equação que define o valor do TPI é:

$$TPI = \frac{R_{ASTM}}{R_{robusto,dados}} \quad (4.7a)$$

na qual:

$R_{ASTM}$  = reprodutibilidade do método padronizado

$R_{robusto,dados}$  = reprodutibilidade do conjunto de dados obtidos pelo PCI e que compõem a média robusta.

Entretanto, quando aplicado exclusivamente ao contexto de um laboratório, o valor do TPI é calculado a partir de:

$$TPI = \frac{R_{ASTM}}{P_{lab}} \quad (4.7b)$$

na qual:

$R_{ASTM}$  = reprodutibilidade do método padronizado

$P_{lab}$  = precisão intermediária

Conforme dito em 4.4, a precisão intermediária fornece informações para se definir a frequência mínima de verificações e/ou ajustes no processo de controle da qualidade. Com o uso da abordagem dada pela equação (4.7b), emprega-se o TPI e a PR são empregados para ajustar a frequência mínima de verificações do controle da qualidade no laboratório.

Quadro 4.2 - Frequência mínima de controle da qualidade, em função do TPI. Adaptado de ASTM D 6792.

TPI para métodos com PR<4	TPI para métodos com PR≥ 4	Frequência nominal de controle da qualidade
Não determinado	Não determinado	10
<0,8	<1,6	10
de 0,8 a 1,2	de 1,6 a 2,4	20
de 1,2 a 2,0	de 2,4 a 4,0	35
>2,0	>4,0	40

O quadro 4.2 apresenta a frequência mínima de verificações e/ou ajustes no processo de controle da qualidade. Nele, observa-se que para métodos cuja TPI não tenha sido determinada, é recomendado que de cada 10 amostras analisadas uma seja amostra controle, ou seja, amostra de verificação. A mesma lógica se aplica às outras condições onde o TPI tenha sido determinado, conforme descrito no quadro.

Ainda, é recomendado ao(s) laboratório(s) recalcular (em) o valor de seu TPI e, conseqüentemente, rever(em) sua(s) freqüência(s) de verificações do controle da qualidade, ao menos uma vez por ano (ASTM-i, 2007).

O quadro 4.3 é uma reprodução da norma ASTM D 6792 e apresenta a interpretação dos valores de índice TPI.

Quadro 4.3 - Escala de valores para TPI, de acordo com PR. Fonte: ASTM D 6792.

TPI		Ação
PR<4	PR≥4	
TPI>1,2	TPI>2,4	Desempenho satisfatório em relação à precisão publicada pela ASTM.
$0,8 \leq TPI \leq 1,2$	$1,6 \leq TPI \leq 2,4$	Desempenho provavelmente é satisfatório, porém deve-se buscar melhoria no índice pela revisão geral do procedimento.
TPI<0,8	TPI<1,6	O método, como praticado pelo(s) laboratório(s), não é consistente com a precisão publicada pela ASTM. O(s) laboratório(s) deve(m) rever suas práticas, assim como verificar junto à ASTM a possível existência de problemas com o valor estabelecido.