



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA

**Controlo estatístico de qualidade em ensaios  
laboratoriais: caso particular de nutrientes em  
águas salinas**

**Dora Cristina Nunes Paulino Carinhas**

Orientação:

Paulo de Jesus Infante dos Santos

Maria do Pilar Costa Pestana da Silva

**Mestrado em Modelação Estatística e Análise de Dados**

Área de especialização: *Modelação Estatística e Análise de Dados*

Dissertação

Évora, 2015



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICA

**Controlo estatístico de qualidade em ensaios  
laboratoriais: caso particular de nutrientes em  
águas salinas**

**Dora Cristina Nunes Paulino Carinhas**

Orientação:

Paulo de Jesus Infante dos Santos

Maria do Pilar Costa Pestana da Silva

**Mestrado em Modelação Estatística e Análise de Dados**

Área de especialização: *Modelação Estatística e Análise de Dados*

Dissertação

Évora, 2015

*“Só fazemos melhor aquilo que, repetidamente, insistimos em melhorar.*

*A procura da excelência não deve ser um objetivo mas sim um hábito.”*

Aristóteles



## AGRADECIMENTOS

Esta dissertação é resultado do apoio e dedicação de muitas pessoas, às quais passo a exprimir o meu agradecimento.

Em primeiro lugar ao meu orientador, o Professor Paulo Infante, pela constante simpatia que demonstrou desde o primeiro dia do mestrado, pela paciência eterna e por todo o apoio e disponibilidade sem as quais a presente dissertação não existia.

À minha coorientadora, a Engenheira Maria do Pilar Pestana da Silva que abriu caminho nos momentos difíceis deste estudo com a sua paciência e conhecimentos sem os quais este trabalho não teria qualidade.

Ao Instituto Hidrográfico, especialmente na pessoa da Capitão-tenente Isabel Cruz, cuja disponibilidade e interesse no projeto foram indispensáveis para a realização do mesmo.

Ainda do Instituto Hidrográfico, ao Dr. Carlos Borges e à equipa do laboratório de química orgânica – sector dos nutrientes, cuja disponibilidade, paciência e interesse no projeto contribuíram largamente para a execução do mesmo.

Um especial agradecimento aos amigos que fiz na Universidade de Évora e do Instituto Hidrográfico que me apoiaram e acompanharam ao longo deste projeto.

Ao Fernando Carinhas e ao Tomás Carinhas cujo apoio foi indispensável nesta viagem repleta de altos e baixos que foi o mestrado.

Por último, mas o mais importante de todos, aos meus pais, sem os quais não seria a pessoa que sou e sem os quais nada disto teria acontecido.

A todos os que nomeei, o meu mais sincero OBRIGADA!



## **Controlo estatístico de qualidade em ensaios laboratoriais: caso particular de nutrientes em águas salinas**

### RESUMO

Esta dissertação tem como principal objetivo modelar e analisar dados de ensaios de comparação interlaboratorial realizados no Instituto Hidrográfico relativos a nutrientes em águas salinas. Neste contexto aplicam-se técnicas estatísticas usuais no tratamento de informação oriundas de procedimentos laboratoriais, tais como os testes de comparação interlaboratorial (definido como sendo um teste para avaliar a variabilidade entre laboratórios), Dixon (utilizado para detetar a presença de outliers) e Cochran (definido como sendo um teste para estudar a variabilidade interna de um laboratório). São aplicadas cartas de controlo a sistemas de medição, sendo dado um especial destaque à formalização de linhas gerais para uma melhor operacionalização das cartas já existentes e para a implementação de outras cartas de controlo, como as EWMA, procurando definir a carta mais apropriada para diferentes variáveis e contextos. Também se avalia um sistema de medição não replicável, isto é, um sistema cujas leituras não podem ser repetidas em cada amostra, pois as amostras analisadas sofrem alterações durante o ensaio ou são destruídas. Para tal realizam-se estudos de repetibilidade e reprodutibilidade, procurando também evidenciar a mais-valia da sua introdução tendo em vista os objetivos definidos pelo laboratório.

Palavras-chave: Ensaio Físico-químico, Cartas de Controlo, Controlo Estatístico de Processos, Sistemas de Análise de Medição, Repetibilidade e Reprodutibilidade.

## **Statistical quality control in laboratory tests: particular case of nutrients in saline waters**

### **ABSTRACT**

This work aims to model and analyze inter laboratory test data held in the Hydrographic Institute concerning nutrients in saline waters. In this context common statistic techniques are applied deriving information processing laboratory procedures, such as inter laboratory comparison tests (defined as a test to evaluate the variability among laboratories), Dixon (used to detect the presence of outliers) and Cochran (defined as a test to study the variability of an internal lab). The measurement systems control charts are applied, and a special emphasis is given on formalizing guidelines for a better implementation of existing cards and to implement other control charts such as EWMA, seeking to define the most appropriate letter for different variables and contexts. Also evaluating a non-replicable measuring system, i.e. a system whose readings cannot be repeated in each sample, because the analyzed samples changed during the assay or are destroyed. So repeatability and reproducibility studies are held also seeking to highlight the added value of its introduction in view of the objectives defined by the laboratory.

**Keywords:** Physical and chemical tests, Control Charts, Statistical Process Control, Measurement Systems Analysis, Repeatability and Reproducibility.



## Índice

1 – INTRODUÇÃO .....	1
2 – BREVE CARACTERIZAÇÃO DO INSTITUTO HIDROGRÁFICO.....	7
2.1. A Entidade e a sua missão .....	7
2.2. Organização do Instituto Hidrográfico .....	8
2.2.1. O Departamento da Qualidade .....	9
2.2.2. A Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho.....	10
2.3. O Sistema de Gestão da Qualidade .....	11
3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	13
3.1. Controlo da Qualidade .....	13
3.2. Ensaio de Comparação Interlaboratorial.....	15
3.3. Análise Estatística Preliminar .....	17
3.3.1. Teste de normalidade e transformação dos dados .....	18
3.3.2. Análise de séries temporais .....	19
3.3.3. Estudo de <i>outliers</i> .....	22
3.3.4. Testes para avaliar a variabilidade .....	24
3.4. Controlo Estatístico do Processo.....	25
3.4.1. Fases do CEP .....	31
3.4.1.1. Desempenho das cartas de controlo .....	31
3.4.1.2. Cartas de Controlo usuais para variáveis quantitativas .....	32
3.4.1.3. Cartas de Controlo usuais para variáveis qualitativas.....	36
3.4.1.4. Cartas CUSUM e EWMA .....	38
3.4.2. Capacidade do processo.....	41
3.5. Análise dos Sistemas de Medição .....	49
3.5.1. Estudos de repetibilidade e reprodutibilidade .....	52
3.5.2. Modelo da ANOVA sem operador/analista.....	60
3.5.3. <i>R&amp;R</i> não replicável (Modelo Hierárquico).....	62
3.6. Processo e técnica analítica .....	65
3.6.1. Processo de Análise de Amostras Laboratoriais .....	66
3.6.2. Técnica Analítica.....	67
Determinação de nitrito.....	67
Determinação de nitrato+nitrito.....	68
Determinação de fósforo reativo .....	69
Determinação de sílica reativa .....	69

3.6.3. Aceitação e controlo de qualidade .....	69
4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	71
4.1. Análise da variabilidade interna do laboratório.....	71
4.1.1. Nitrito (NO <sub>2</sub> ).....	72
4.1.2. Nitrato + Nitrito (NO <sub>x</sub> ).....	76
4.1.3. Fósforo Reativo (PO <sub>4</sub> ) .....	79
4.1.4. Sílica Reativa (SiO <sub>2</sub> ) .....	83
4.2. Análise da Variabilidade Interna entre Analistas do Laboratório .....	86
4.2.1. Nitrito (NO <sub>2</sub> ).....	88
4.2.2. Nitrato + Nitrito (NO <sub>x</sub> ).....	92
4.2.3. Fósforo Reativo (PO <sub>4</sub> ) .....	95
4.2.4. Sílica Reativa (SiO <sub>2</sub> ) .....	98
4.3. Análise da Variabilidade Externa do Laboratório.....	101
4.3.1. Análise estatística preliminar .....	102
4.3.2. Determinação do índice <i>R&amp;R</i> e Análise de tendências .....	105
4.3.3. Avaliação da capacidade do processo.....	107
4.3.2. Fase II – Monitorização do processo.....	108
4.4. Estudo de Autocorrelação entre os resultados dos ECI .....	109
5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	113
APÊNDICES .....	117
APÊNDICE 1 A – Dados duplicados referentes à determinação de NO <sub>2</sub> (µmol/L).....	119
APÊNDICE 1 B – Dados duplicados referentes à determinação de NO <sub>x</sub> (µmol/L) .....	121
APÊNDICE 1 C – Dados duplicados referentes à determinação de PO <sub>4</sub> (µmol/L) .....	125
APÊNDICE 1 D – Dados duplicados referentes à determinação de SiO <sub>2</sub> (µmol/L) .....	127
APÊNDICE 1 E – Dados da concentração de NO <sub>2</sub> (µmol/L).....	129
APÊNDICE 1 F – Dados da concentração de NO <sub>x</sub> (µmol/L) .....	131
APÊNDICE 1 G – Dados da concentração de PO <sub>4</sub> (µmol/L).....	133
APÊNDICE 1 H – Dados da concentração de SiO <sub>2</sub> (µmol/L) .....	135
APÊNDICE 1 I – Dados da concentração de SiO <sub>2</sub> (µmol/L).....	137
APÊNDICE 2 – Tabela das constantes das cartas de controlo .....	139
APÊNDICE 3 A– Ábaco EWMA para a determinação do parâmetro $\lambda$ em função do ARL em controlo .....	141
APÊNDICE 3 B– Ábaco EWMA para a determinação do parâmetro $k$ em função do ARL em controlo .....	141

APÊNDICE 4 – Valores críticos de Dixon.....	143
APÊNDICE 5 – Valores críticos de Grubbs .....	145
APÊNDICE 6 – Valores críticos de Cochran.....	147
BIBLIOGRAFIA.....	149



## Índice de figuras

Figura 1 – Sugestão de fluxograma dos métodos mais utilizados no CEP (Adaptado de <a href="http://www.statistical.com.br/artigos.asp">http://www.statistical.com.br/artigos.asp</a> ).....	3
Figura 2 – Organização do Instituto Hidrográfico com identificação das unidades orgânicas abordadas na dissertação .....	9
Figura 3 – Organização da Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho com identificação do laboratório de Química orgânica .....	10
Figura 4: Exemplo do gráfico de autocorrelação entre observações.....	21
Figura 5: Processo previsível (Fonte: <a href="http://www.portaaction.com.br">http://www.portaaction.com.br</a> , acessado em 15 de Outubro de 2013). .....	26
Figura 6: Processo não previsível (Fonte: <a href="http://www.portaaction.com.br">http://www.portaaction.com.br</a> , acessado em 15 de Outubro de 2013). .....	26
Figura 7: O ciclo do processo e os ciclos de melhoria (Adaptado de <a href="http://www.portaaction.com.br">http://www.portaaction.com.br</a> ). .....	27
Figura 8: Exemplo de uma carta de controlo tipo.....	29
Figura 9 - As três zonas das cartas de controlo (Fonte: Montgomery, 2009).....	30
Figura 10 - Limites de especificação (Fonte: Oakland, 2007).....	42
Figura 11 – Relação entre o valor de $C_p$ e os limites de especificação (Fonte: Montgomery, 2009)...	43
Figura 12 – Relação entre $C_p$ e $C_{pk}$ (Fonte: Montgomery, 2009).....	44
Figura 13 – Percentagem de itens defeituosos.....	44
Figura 14 – Representação genérica de um processo ou sistema .....	50
Figura 15 – Definição de erro de medição (Fonte: <a href="http://www.portaaction.com.br">http://www.portaaction.com.br</a> acessado em 01 de Novembro de 2013). .....	50
Figura 16 – Diagrama de Ishikawa genérico.....	51
Figura 17 – Avaliação do erro de medição (Fonte: <a href="http://www.portaaction.com.br">http://www.portaaction.com.br</a> acessado em 01 de Novembro de 2013). .....	52
Figura 18 – Modelo clássico – factores com efeitos fixos (Fonte: Domenech, <a href="http://www.midomenech.com.br">www.midomenech.com.br</a> ). .....	54
Figura 19 – Modelo hierárquico com os fatores Operador e Amostra (Fonte: Domenech, <a href="http://www.midomenech.com.br">www.midomenech.com.br</a> ). .....	63
Figura 20 – Fluxograma do processo Ensaios Físico-químicos (Adaptado de PG.REL.10 v03 Ensaios Físico-químicos).....	66
Figura 20 – Autoanalisador de Fluxo Segmentado SKALAR Sanplus.....	67
Figura 21 – Detalhe do autoanalisador de Fluxo Segmentado SKALAR Sanplus.....	68
Figura 23 – Box-plot da frequência de concentrações de $NO_2$ , em medições distintas. ....	72

Figura 24 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos valores duplicados na determinação de NO <sub>2</sub> . .....	73
Figura 25 – Histograma das amplitudes dos duplicados na determinação de NO <sub>2</sub> . .....	73
Figura 26 – Papel de Probabilidade - Distribuição Normal (ln (NO <sub>2</sub> )) .....	74
Figura 27 – Carta de Controlo para os valores individuais dos dados ln(amplitudes). .....	75
Figura 28 – Box-plot da frequência de concentrações de NO <sub>x</sub> , em medições distintas.....	76
Figura 29 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos valores duplicados na determinação de NO <sub>x</sub> .....	77
Figura 30 – Histograma das amplitudes dos duplicados na determinação de NO <sub>x</sub> .....	77
Figura 31 – Papel de Probabilidade - Distribuição Normal (ln(NO <sub>x</sub> )).....	78
Figura 32 – Carta de Controlo para os valores individuais dos dados ln(amplitudes). .....	78
Figura 33 – Box-plot da frequência de concentrações de PO <sub>4</sub> , em medições distintas. ....	80
Figura 34 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos valores duplicados na determinação de PO <sub>4</sub> .....	80
Figura 35 – Histograma das amplitudes dos duplicados na determinação de PO <sub>4</sub> .....	81
Figura 36 – Papel de Probabilidade - Distribuição Normal (ln(PO <sub>4</sub> )).....	81
Figura 37 – Carta de Controlo para os valores individuais dos dados ln(amplitudes). .....	82
Figura 38 – Box-plot da frequência de concentrações de SiO <sub>2</sub> , em medições distintas. ....	83
Figura 39 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos valores duplicados na determinação de SiO <sub>2</sub> . ....	84
Figura 40 – Histograma das amplitudes dos duplicados na determinação de SiO <sub>2</sub> . ....	84
Figura 41 – Papel de Probabilidade - Distribuição Normal (ln(SiO <sub>2</sub> )). .....	85
Figura 42 – Carta de Controlo para os valores individuais dos dados ln(amplitudes). .....	85
Figura 43 – Plano hierárquico com os fatores Analista e Amostra para validar o método de determinação de nutrientes. ....	88
Figura 44 – Análise gráfica da normalidade (NO <sub>2</sub> ).....	89
Figura 45 – Gráfico de amplitude (NO <sub>2</sub> ). .....	90
Figura 46 – Gráfico X-Barra (NO <sub>2</sub> ).....	91
Figura 47 –Variabilidade das amostras (NO <sub>2</sub> ).....	91
Figura 48 – Gráfico box-plot dos resultados por analista (NO <sub>2</sub> ).....	91
Figura 49 – Gráfico de interações (NO <sub>2</sub> ).....	92
Figura 49 – Análise gráfica da normalidade (NO <sub>x</sub> ).....	93
Figura 51 – Análise gráfica do modelo hierárquico dos dados de NO <sub>x</sub> .....	95
Figura 52 – Análise gráfica da normalidade, dos dados transformados (PO <sub>4</sub> ).....	96
Figura 53 – Análise gráfica do modelo hierárquico dos dados de PO <sub>4</sub> .....	98

Figura 53 – Análise gráfica da normalidade, dos dados transformados (SiO <sub>2</sub> ). .....	99
Figura 55 – Análise gráfica do modelo hierárquico dos dados de SiO <sub>2</sub> .....	101
Figura 56 – Histograma dos resultados z-score do analito Nitrito.....	102
Figura 57 – Análise gráfica da normalidade (z-score). .....	103
Figura 58 – Box-plot das concentrações de NO <sub>2</sub> encontradas nos ECI.....	104
Figura 59 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos resultados das análises de NO <sub>2</sub> em ECI. .....	104
Figura 60 – Correlação entre os valores obtidos pelo IH e Quasimeme. ....	105
Figura 60 – Carta de controlo para valores individuais dos z-scores (NO <sub>2</sub> ).....	105
Figura 62 – Análise de capacidade do processo.....	107
Figura 63 – Gráfico de tendência do sistema de medição. ....	108
Figura 64 – Carta de controlo de valores individuais na fase II.....	108
Figura 65 – Carta EWMA para os valores z-score (NO <sub>2</sub> ).....	109
Figura 66 – Função de Autocorrelação dos z-scores.....	110
Figura 67 – Função de Autocorrelação Parcial dos z-scores. ....	110
Figura 68 – Função de Autocorrelação Parcial dos z-scores. ....	110
Figura 69 – Função de Autocorrelação dos Resíduos do Modelo ARIMA (1, 1, 1).....	111
Figura 69 – Análise gráfica da normalidade. ....	111
Figura 70 – Carta EWMA dos resíduos.....	111





## Índice de tabelas

Tabela 1: Relação de $C_p$ e $C_{pk}$ com a produção de não conformes ppm.....	45
Tabela 2: Arranjo geral das variáveis de resposta para a ANOVA dois fatores (Adaptado de Montgomery e Runger, 2003).....	54
Tabela 3: Componentes da variabilidade de um sistema de medição (Fonte: Montgomery e Runger, 2003; Aiag, 2002). .....	56
Tabela 4: Tabela da ANOVA dois fatores (Fonte: Montgomery e Runger, 2003). .....	57
Tabela 5: Componentes da variabilidade de um sistema de medição (Fonte: Aiag, 2002).....	57
Tabela 6: Percentagem de contribuição para a variância de um sistema de medição (Fonte: Aiag, 2002). .....	58
Tabela 7: Critérios para a análise do $R\&R$ (Adaptado de Aiag, 2002). .....	59
Tabela 8: Critérios de aceitação para a capacidade de sistemas de medição (SM) (Adaptado de Burdick, Borrer e Montgomery, 2005; Aiag, 2002). .....	60
Tabela 9: Tabela da ANOVA a um fator (Fonte: Aiag, 2002). .....	61
Tabela 10: Percentagem de contribuição para a variância de um sistema de medição (Fonte: Aiag, 2002). .....	62
Tabela 11: Tabela da ANOVA (Fonte: Aiag, 2002). .....	64
Tabela 12: Percentagem de contribuição para a variância de um sistema de medição não replicável (Fonte: Aiag, 2002). .....	65
Tabela 13 – Tabela da ANOVA para os dados transformados $\ln(\text{NO}_2)$ .....	75
Tabela 14 – Tabela com os componentes de variação para os dados transformados $\ln(\text{NO}_2)$ .....	75
Tabela 15 – Tabela da Variação Total para os dados transformados $\ln(\text{NO}_2)$ .....	75
Tabela 16 – Tabela da ANOVA para os dados transformados $\ln(\text{NO}_x)$ .....	79
Tabela 17 – Tabela com os componentes de variação para os dados transformados $\ln(\text{NO}_x)$ .....	79
Tabela 18 – Tabela da Variação Total para os dados transformados $\ln(\text{NO}_x)$ .....	79
Tabela 19 – Tabela da ANOVA para os dados transformados $\ln(\text{PO}_4)$ .....	82
Tabela 20 – Tabela com os componentes de variação para os dados transformados $\ln(\text{PO}_4)$ .....	82
Tabela 21 – Tabela da Variação Total para os dados transformados $\ln(\text{PO}_4)$ .....	83
Tabela 22 – Tabela da ANOVA para os dados transformados $\ln(\text{SiO}_2)$ .....	86
Tabela 23 – Tabela com os componentes de variação para os dados transformados $\ln(\text{SiO}_2)$ .....	86
Tabela 24 – Tabela da Variação Total para os dados transformados $\ln(\text{SiO}_2)$ .....	86
Tabela 25 – Tabela da ANOVA para as concentrações de $\text{NO}_2$ .....	89
Tabela 26 – Tabela com os componentes de variação para as concentrações de $\text{NO}_2$ .....	89
Tabela 27 – Tabela da variação total para as concentrações de $\text{NO}_2$ .....	90
Tabela 28 – Tabela da ANOVA para as concentrações de $\text{NO}_x$ .....	93

Tabela 29 – Tabela com os componentes de variação para as concentrações de NO <sub>x</sub> .....	94
Tabela 30 – Tabela da variação total para as concentrações de NO <sub>x</sub> .....	94
Tabela 31 – Tabela da ANOVA para as concentrações de PO <sub>4</sub> (transformados).....	96
Tabela 32 – Tabela com os componentes de variação para as concentrações de PO <sub>4</sub> (transformados) .....	97
Tabela 33 – Tabela da variação total para as concentrações de PO <sub>4</sub> (transformados).....	97
Tabela 34 – Tabela da ANOVA para as concentrações de SiO <sub>2</sub> (transformados).....	99
Tabela 35 – Tabela com os componentes de variação para as concentrações de SiO <sub>2</sub> (transformados) .....	100
Tabela 36 – Tabela da variação total para as concentrações de SiO <sub>2</sub> (transformados).....	100
Tabela 37 – Principais estatísticas descritivas.....	103
Tabela 38 – Tabela da ANOVA (2 fatores) para os z-scores de NO <sub>2</sub> .....	106
Tabela 39 – Tabela de Contribuição para os z-scores de NO <sub>2</sub> .....	106
Tabela 40 – Tabela da Variação Total para os z-scores de NO <sub>2</sub> .....	106
Tabela 41 – Tabela dos valores de ICM obtidos.....	113
Tabela 42 – Tabela dos valores de <i>R&amp;R</i> obtidos.....	114

## 1 - INTRODUÇÃO

A agricultura intensiva, os esgotos, e os resíduos provenientes dos grandes centros urbanos são a causa do excesso de nutrientes nos ecossistemas aquáticos. Os níveis de nutrientes determinam a quantidade de microrganismos que podem crescer em qualquer sistema aquático, pelo que incrementos significativos daqueles níveis podem-se traduzir em sobrecargas do ecossistema causando o excesso de nutrientes (compostos químicos ricos em fósforo ou nitrogénio) na massa de água, provocando um aumento excessivo de algas que, por sua vez, fomentam o desenvolvimento dos micro-organismos. Este aumento da biomassa pode levar à diminuição de oxigénio dissolvido, provocando a morte e conseqüente decomposição de muitos organismos, diminuindo a qualidade da água e eventualmente a alteração profunda do ecossistema; a este processo dá-se o nome de fenómenos de eutrofização (Statham, 2002).

O Instituto Hidrográfico (IH), através da Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho promove e realiza estudos e trabalhos destinados a ampliar o conhecimento da química do meio marinho com particular ênfase em águas costeiras e de transição.

Atualmente os laboratórios procuram produzir resultados de análises com a menor perda possível de tempo, recursos e custos, sem deixar de atender aos requisitos dos clientes, utilizadores dos resultados finais. Para atingir esse objetivo, muitos laboratórios fazem uso do controlo estatístico do processo, que trata da recolha, análise e interpretação dos dados para a proposta de melhoria e controlo da qualidade de produtos e serviços. A norma NP EN ISO/IEC 17025 descreve os requisitos gerais para o reconhecimento da competência de um laboratório em realizar ensaios e/ou calibrações, incluindo a amostragem que é utilizada pelos laboratórios para desenvolver os seus sistemas de gestão para a qualidade, e para as atividades administrativas e técnicas. De acordo com esta norma, o laboratório deve ter procedimentos de controlo de qualidade para monitorizar a validade dos ensaios e calibrações realizadas. A norma NP EN ISO/IEC 17025 refere a necessidade dos laboratórios participarem em Ensaios de Comparação Interlaboratorial (ECI) como garantia da fiabilidade dos resultados. A participação em ECI permite evidenciar a competência de um laboratório através da avaliação do seu desempenho, reforçando assim a confiança nas técnicas aplicadas. Os ECI não só contribuem para a avaliação do desempenho dos

laboratórios, como também são a ferramenta de controlo da qualidade utilizada, no IH, para monitorizar a validação de métodos e deteção de erros sistemáticos, nomeadamente nos métodos de determinação do nitrito, nitrito+nitrato, fósforo reativo e sílica reativa.

Porém o benefício mais importante a ser usufruído pelos laboratórios participantes em ECI é ter meios de se comparar com laboratórios similares e identificar oportunidades de melhoria que os laboratórios, quando a trabalhar isoladamente, não poderiam identificar.

Ao ser analisado determinado resultado de um ensaio percebemos que existe algum grau de variação de um resultado para outro. À medida que são melhoradas as performances dos equipamentos e métodos surgem novos requisitos com exigências maiores. Diversas vezes o próprio operador de um determinado sistema de análise introduz variação adicional ao mesmo, acabando por provocar não-conformidades nas análises realizadas. Deming (1990) afirma que “mesmo a melhor máquina automática não pode produzir todas as unidades exatamente iguais”. Consequentemente, é necessário que o operador saiba identificar com clareza as alterações que possam ocorrer, procurando com isso as suas causas e tomar as devidas ações corretivas, dado que à medida que a variabilidade é reduzida no processo, a qualidade dos resultados é melhorada (Montgomery, 2001).

Do controlo estatístico de qualidade fazem parte um grande número de técnicas estatísticas, as quais são utilizadas na análise de diferentes problemas relacionados com a qualidade e na melhoria do desempenho dos processos. De acordo com Woodall e Montgomery (1999), o controlo estatístico de qualidade inclui quatro áreas principais: controlo estatístico do processo, delineamento experimental, amostragem por aceitação e análise de capacidade do processo.

O Controlo Estatístico de Processos (CEP) é um conjunto de métodos muito usado para controlar eventuais alterações nos processos produtivos (Figura 1). Analisando a variabilidade do processo, têm-se duas classificações possíveis para ele. O processo é dito estatisticamente sob controlo quando somente causas comuns de variabilidade estiverem presentes; caso contrário, se um processo apresentar, além das causas comuns de variabilidade, causas especiais, ele será classificado como fora de controlo estatístico. Entre essas causas especiais podemos encontrar, por exemplo, deterioração das práticas metrológicas inicialmente implementadas, utilização de reagentes fora de especificação ou mesmo a utilização de equipamentos não calibrados ou verificados.

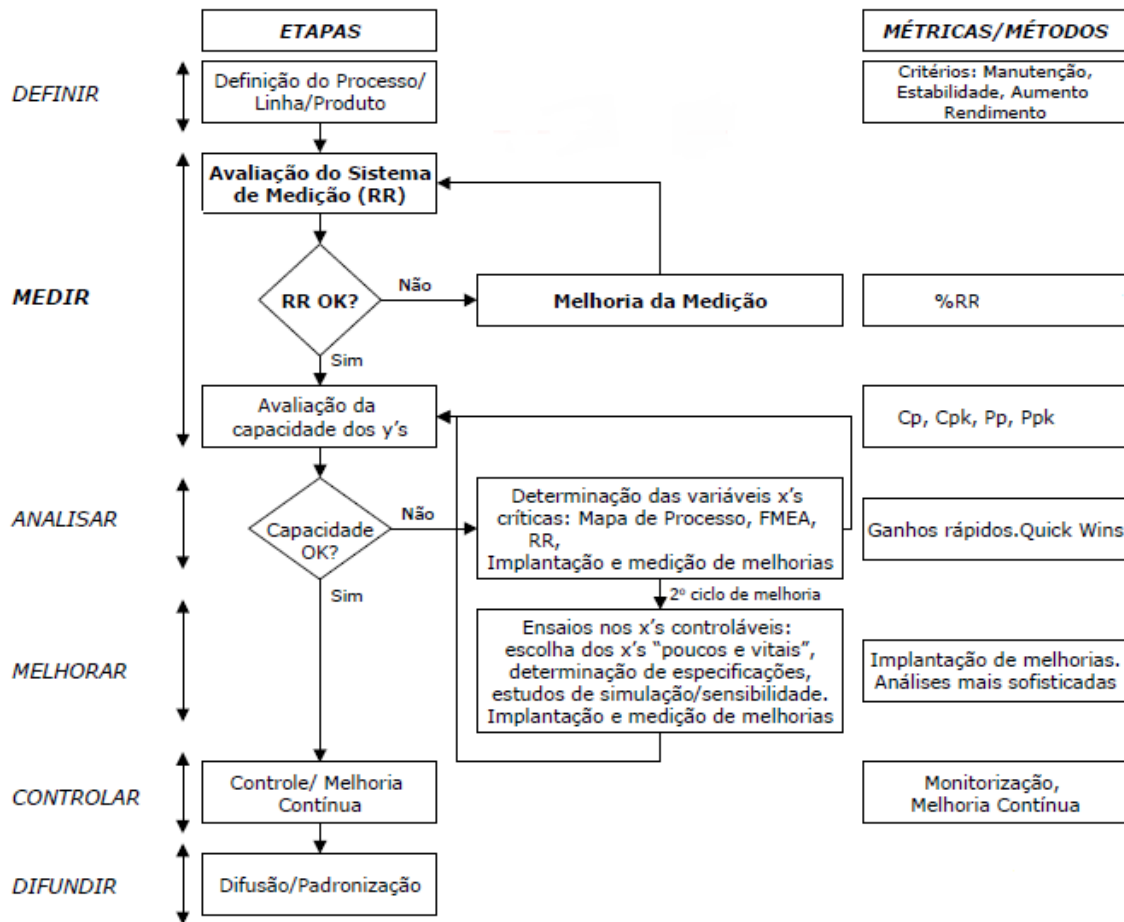


Figura 1 – Sugestão de fluxograma dos métodos mais utilizados no CEP (Adaptado de <http://www.statistical.com.br/artigos.asp>).

Entre as ferramentas mais simples e eficientes encontramos as cartas de controlo que foram inicialmente propostas por Shewhart em 1924. Trata-se de um método gráfico que permite, facilmente, detetar a presença de causas determinísticas. São imensas as suas aplicações em diversas áreas fora da indústria como por exemplo, em desporto, justiça, ciências ambientais, biologia, genética, epidemiologia, medicina, finanças e contabilidade, entre outras. Alguns estudos podem ser encontrados em trabalhos de Johnson (1984), Hahn e Hoerl (1998), Woodall e Montgomery (1999), Stoumbos *et al.* (2000), Woodall (2000), Piplani e Hubele (2001), MacCarthy e Wasusri (2002), Nair (2004), Dull e Tegarden (2007); Utley e May (2009).

Shewhart preocupou-se em avaliar a qualidade, observando apenas uma característica, de cada vez, do produto. Na sua conceção e utilização é necessário ter em conta, para além da escolha de subgrupos racionais (quando se tem amostras de tamanho superior a um), três aspetos fundamentais: os instantes de amostragem (pontos amostrados

no tempo), os tamanhos das amostras e os limites de controlo (Infante e Dias, 2006). Estas cartas, também identificadas na literatura como gráficos de controlo, procuram encontrar eventuais variações no processo, distinguindo a variabilidade inerente ao processo da que é provocada por uma causa externa aumentando a produtividade e prevenindo ajustes desnecessários nos métodos e análises monitorizadas. Entretanto novas cartas de controlo foram e continuam a ser desenvolvidas após as cartas de Shewhart, como por exemplo as cartas de médias móveis exponencialmente ponderadas (EWMA) propostas em Roberts (1959). Em todas as cartas é necessário verificar os pressupostos subjacentes.

Uma das razões mais comuns que gera dados de baixa qualidade é a grande variação associada. Grande parte da variação, num conjunto de medições, é devida à interação entre o sistema de medição e o seu meio. Se esta interação gerar variação muito alta, a qualidade dos dados poderá ser tão baixa que eles não terão utilidade.

Os estudos de análise de sistemas de medição (MSA) fornecem dados com dois objetivos básicos: o primeiro é conhecer as fontes de variação (operador, instrumento de medição, etc.) que têm maior influência nos resultados gerados pelo Sistema de Medição; o segundo objectivo é verificar se o Sistema de Medição possui propriedades estatísticas compatíveis com as especificações.

Os estudos de capacidade de processo são ferramentas de controlo estatístico da qualidade, que têm por objetivo avaliar se um determinado processo consegue gerar produtos que atendam as especificações (RAMOS, 2000). Embora a utilização desta ferramenta de controlo já esteja bem implementada na indústria com vista à melhoria da qualidade na produção, a sua utilização ainda é pouco usual em processos laboratoriais.

Segundo Kotz & Johnson (2002), os índices de capacidade de processo tem como objetivo determinar um número de avaliações necessárias para satisfazer o limite de especificação da qualidade ou característica de interesse, ou seja, com eles podemos estimar quantos itens ou peças fora das especificações encontraremos pelo número de peças/amostras que seriam produzidas/analizadas.

Esta dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos; com o Capítulo 1 pretende-se fazer uma breve introdução dos assuntos abordados na dissertação.

O Capítulo 2 apresenta a entidade em estudo, a sua organização e qual a sua missão.

O Capítulo 3 apresenta os conceitos teóricos, matemáticos e estatísticos necessários para a resolução nas análises propostas. Apresenta ainda uma descrição do processo de análise de amostras laboratoriais efetuado no Instituto Hidrográfico, passando por uma breve descrição da técnica analítica.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos através da aplicação da metodologia descrita no capítulo 3 e a respetiva discussão, passando pela análise da qualidade dos resultados obtidos e a sua aplicabilidade.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões que se podem retirar das observações mencionadas do capítulo 4, sugestões para a aplicação no Instituto Hidrográfico, recomendações para trabalhos futuros.





## **2 – BREVE CARACTERIZAÇÃO DO INSTITUTO HIDROGRÁFICO**

Este capítulo tem como objetivo apresentar a entidade onde se realizou o presente estudo, a forma como a mesma se encontra organizada e a sua missão.

### **2.1. A Entidade e a sua missão**

O Instituto Hidrográfico foi criado pelo Decreto-Lei n.º 43177, de 22 de Setembro de 1960.

De acordo com o Decreto-Lei nº 233/2009, de 15 de Setembro (Estrutura Orgânica da Marinha), o Instituto Hidrográfico é um órgão da Marinha regulado por legislação própria e que assegura o cumprimento de missões particulares da Marinha.

Os diplomas orgânicos que regulamentam a estrutura orgânica, atribuições, competência e regime administrativo e financeiro do IH, são o Decreto-Lei n.º 134/91, de 4 de Abril e o Decreto-Lei nº 264/95, de 12 de Outubro, presentemente em processo de revisão. Espera-se assim, que seja aprovada a nova Lei Orgânica e o Regulamento Interno do Instituto Hidrográfico, sendo estes instrumentos fundamentais para melhor enquadrar a atuação do Instituto como organismo da Marinha e como Laboratório do Estado (LdE).

A competência relativa à definição das orientações estratégicas para o Instituto Hidrográfico, bem como o acompanhamento da sua execução, são exercidos pelo Ministro da Defesa Nacional em articulação com a Ministra da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território e com o Ministro da Educação e Ciência.

O Instituto Hidrográfico desenvolve uma parte muito significativa da atividade de investigação científica da Marinha, cujo resultado é essencial ao País, ao apoio às operações militares navais e marítimas e à atividade científica desenvolvida por entidades civis, públicas e privadas.

Os espaços marítimos sob jurisdição nacional constituem um património e uma riqueza que importa proteger e como só se pode proteger o que se conhece, o papel do IH no conhecimento dos oceanos revela-se fundamental para a prossecução dos interesses nacionais. O Instituto Hidrográfico assegura as atividades de investigação e desenvolvimento tecnológico relacionadas com as ciências e as técnicas do mar, tendo em vista a sua aplicação prioritária na área militar, designadamente nas áreas da hidrografia, da cartografia

hidrográfica, da segurança da navegação, da oceanografia e da proteção e preservação do meio marinho.

A missão de uma organização reflete a sua razão de ser, concretizada nas atividades relevantes que desenvolve. A missão do Instituto Hidrográfico decorre da sua lei orgânica:

*«O IH tem por missão fundamental assegurar atividades relacionadas com as ciências e técnicas do mar, tendo em vista a sua aplicação na área militar, e contribuir para o desenvolvimento do País nas áreas científica e de defesa do ambiente marinho.»*

Os produtos e serviços do Instituto Hidrográfico destinam-se à navegação em geral e de um modo particular à Marinha enquanto cliente primordial entre outros interessados nos seus produtos e serviços que pela sua diversidade não podem ser aqui enumerados.

De referir ainda que o Instituto Hidrográfico é a autoridade de Cartografia Náutica Nacional, com funções reguladoras e de inspeção.

É também o representante nacional junto da Organização Hidrográfica Internacional.

## **2.2. Organização do Instituto Hidrográfico**

O Instituto Hidrográfico tem a sua sede no Convento das Trinas do Mocambo, sito na Rua da Trinas, 49, 1249-093 em Lisboa, situado entre os bairros históricos da Lapa, Santos e Madragoa. Neste edifício, funcionam os órgãos diretivos, técnicos, financeiros e de apoio logístico.

Nas instalações da Azinheira, no concelho do Seixal, o Instituto Hidrográfico dispõe de meios operacionais e equipamentos técnicos.

Os navios hidrográficos da Marinha, NRP D. Carlos I, NRP Almirante Gago Coutinho, NRP Auriga e NRP Andrómeda, são plataformas de investigação, onde embarcam os técnicos e onde também são acolhidas equipas de investigação de outras entidades.

O Instituto Hidrográfico dispõe na sua estrutura orgânica de um Diretor-geral que tem sob sua subordinação quatro Direções e o apoio de um Adjunto que asseguram em conjunto a prossecução da missão e concretização dos objetivos por ele definidos (Manual da Qualidade, 2013).

## Controlo estatístico de qualidade em ensaios laboratoriais: caso particular de nutrientes em águas salinas

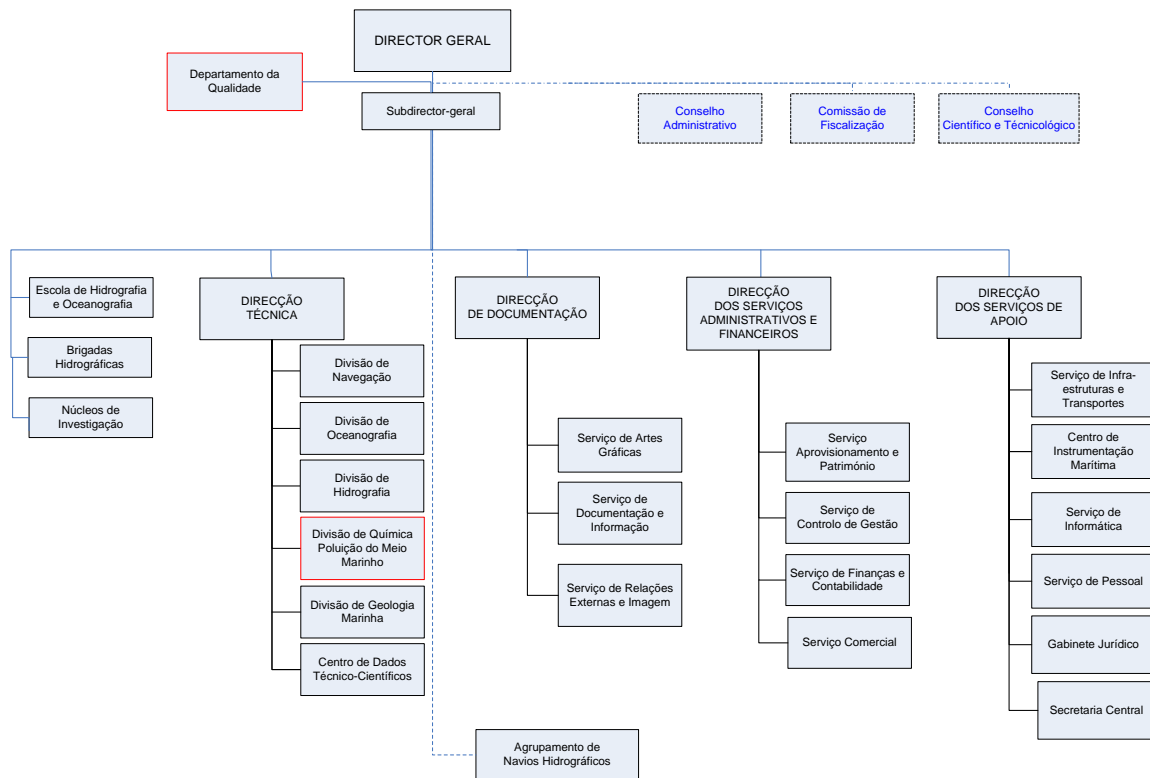


Figura 2 – Organização do Instituto Hidrográfico com identificação das unidades orgânicas abordadas na dissertação

As funções e responsabilidades de cada uma das unidades orgânicas estão definidas na Lei Orgânica e no Regulamento Interno do Instituto Hidrográfico.

### 2.2.1. O Departamento da Qualidade

Compete ao departamento da qualidade apoiar o diretor-geral na definição dos objetivos e da política para a qualidade no Instituto Hidrográfico, assegurando os procedimentos relativos ao planeamento, implementação e desenvolvimento das atividades neste âmbito, nomeadamente:

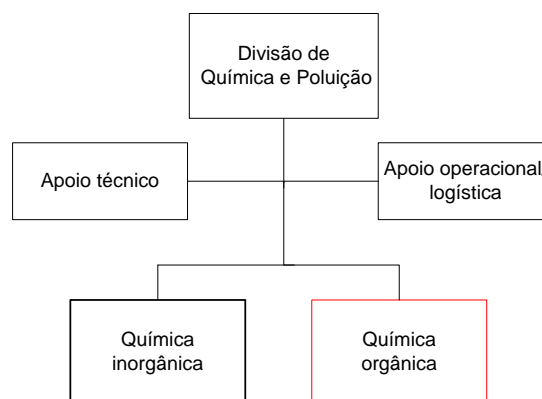
- Implementar, gerir e dinamizar o sistema de gestão da qualidade em colaboração com as diferentes áreas envolvidas;
- Gerir e manter atualizada a documentação do sistema da qualidade;
- Participar e promover auditorias ao sistema, acompanhando a implementação das ações corretivas e preventivas;

- d) Assegurar a implementação, coordenação e desenvolvimento, com as áreas envolvidas, do sistema da acreditação dos ensaios laboratoriais.

### 2.2.2. A Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho

À divisão de química e poluição do meio marinho incumbe promover e realizar estudos e trabalhos destinados a ampliar o conhecimento da química da água do mar e da poluição do meio marinho nas costas, estuários, águas territoriais e ZEE portuguesa, e em outras áreas de interesse nacional, designadamente:

- a) Realizar estudos e trabalhos teóricos e experimentais sobre as propriedades químicas da água do mar e sobre poluição marinha, nomeadamente procedendo ao rastreio periódico dos elementos compostos considerados poluentes, para a avaliação da qualidade do ambiente do meio marinho;
- b) Realizar e participar em estudos e projetos nacionais e estrangeiros para a definição das metodologias analíticas nos compartimentos água, sedimentos, matéria em suspensão e seres vivos, adequados à identificação e quantificação dos contaminantes e poluentes considerados prioritários e efetuar a validação e controlo de métodos analíticos definidos;
- c) Apoiar a Direção- geral da Autoridade Marítima no âmbito da poluição do mar, nomeadamente na identificação de derrames de hidrocarbonetos.



**Figura 3 – Organização da Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho com identificação do laboratório de Química orgânica**

A divisão de química e poluição do meio marinho integra duas áreas laboratoriais, a química inorgânica e a química orgânica, ambos os laboratórios com ensaios acreditados.

## 2.3. O Sistema de Gestão da Qualidade

O Sistema de Gestão da Qualidade do Instituto Hidrográfico concentra-se na satisfação dos seus clientes internos e externos indo ao encontro das suas necessidades e expectativas futuras. Para o efeito, foi adotada a gestão por processos e desenvolvido trabalho necessário para ir ao encontro dos requisitos da norma NP EN ISO 9001. O IH pretende manter-se como uma organização com Qualidade não só por afirmação mas também com provas dadas e com o seu Sistema de Gestão da Qualidade reconhecido por uma entidade independente e acreditada para o efeito.

### A Política da Qualidade

O Instituto Hidrográfico compromete-se a trabalhar continuamente para se superar na satisfação das necessidades dos seus clientes e colaboradores.

O compromisso enunciado é materializado através da gestão da Qualidade como um Sistema, visando:

- *Assegurar o fornecimento de produtos e serviços a clientes com elevados padrões de qualidade;*
- *Promover a melhoria da comunicação interna e externa, fomentando o envolvimento dos colaboradores e o incentivo das relações mutuamente benéficas com os clientes;*
- *Promover a existência de recursos humanos qualificados, investindo no desenvolvimento das suas competências para o cumprimento dos objetivos;*
- *Assegurar a melhoria contínua dos processos, centrada na inovação e gestão dos recursos;*
- *Assumir um papel ativo na sociedade, em termos de responsabilidade social e ambiental.*

Para as áreas laboratoriais, em complemento à Política acima, o Instituto Hidrográfico compromete-se a:

- *Implementar e divulgar por todo o pessoal envolvido, os requisitos específicos da NP EN ISO/IEC 17 025 para em conjunto com as boas práticas profissionais, transmitir aos clientes, internos e externos, confiança na qualidade dos resultados de ensaios e calibrações efetuadas;*

Controlo estatístico de qualidade em ensaios laboratoriais: caso particular de nutrientes em águas salinas

- *Assegurar que todo o pessoal relacionado com as atividades do Laboratório está familiarizado com a documentação da qualidade e aplica as políticas e procedimentos existentes no seu trabalho;*
- *Assegurar de que todos os ensaios são executados de acordo com os procedimentos estabelecidos.*

## 3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo pretende-se abordar os temas necessários à realização deste trabalho e que servem de base às metodologias implementadas nos capítulos seguintes.

### 3.1. Controlo da Qualidade

O objetivo essencial do Controlo Estatístico da Qualidade é atingir uma garantia de Qualidade em organizações, nos produtos e/ou serviço, através da utilização de técnicas estatísticas convenientes (Gomes *et al.*, 2010).

O termo Qualidade é aqui equivalente a adequabilidade para uso, ou seja os produtos devem satisfazer os requisitos daqueles que os vão utilizar.

Como aspetos gerais da qualidade podemos distinguir (Gomes *et al.*, 2010):

- Qualidade do projeto – existem frequentemente diferentes qualidades de projetos de um mesmo produto (por exemplo, a qualidade do projeto associada à produção de um automóvel, da gama baixa, é completamente diferente da qualidade do projeto associada à produção de um automóvel de gama alta);
- Qualidade de conformidade – medida da forma como o produto se porta, relativamente a especificações e tolerâncias requeridas pelo projeto.

É com este último tipo de qualidade que nos iremos preocupar.

O Controlo da qualidade tem sido uma atividade, essencialmente de engenheiros e gestores em que se observam características de qualidade de um produto ou serviço, em que se comparam essas observações com especificações pré-determinadas, designadas por normas de qualidade, e em que se tomam ações apropriadas, quando existe diferença entre o desempenho real e o esperado (Gomes *et al.*, 2010).

A qualidade é, cada vez mais, o fator básico de decisão do consumidor em relação a produtos e serviços, e a qualidade é o fator chave que conduz ao sucesso de uma organização. O controlo estatístico da produção resulta numa redução dos custos de manufatura, num aumento de produtividade, sendo insignificantes os custos de controlo (Ryan, 2000; Montgomery, 2009; Gomes *et al.*, 2010).

O grande desafio da qualidade é o de melhorar os produtos e serviços, modernizar as práticas de controlo da qualidade e simultaneamente conseguir reduzir os seus custos.

A filosofia moderna, de garantia da qualidade, foca-se não nos produtos, mas no processo usado para a produção desses produtos. A noção básica é a de que se os processos funcionarem de modo eficiente, então os produtos resultantes serão automaticamente “bons”. Por outro lado, se só dedicarmos a nossa atenção a inspecionar ou a retrabalhar os produtos defeituosos, é pouco provável que alguma vez se chegue às verdadeiras causas que provocam os problemas de qualidade.

Podemos definir um processo como a combinação de fornecedores, máquinas, métodos, material e mão-de-obra envolvidos na produção de um determinado produto ou serviço e que tem por objetivo a satisfação de determinados padrões ou especificações por parte dos produtos focados no cliente.

Uma ação sobre o processo é geralmente mais económica quando realizada para prevenir que as características importantes (do processo ou do produto) variem muito em relação aos seus valores-alvo. Tal ação pode consistir em, por exemplo, mudanças nas operações, formação para os operadores, mudanças nos materiais de entrada, mudanças nos elementos mais básicos do processo, equipamento, comunicação entre as pessoas.

Os efeitos das ações devem ser monitorizados para que uma análise e ação posterior possam ser tomadas, se necessário.

Uma ação sobre o resultado é frequentemente menos económica quando se restringe à deteção e correção do produto fora da especificação, não indicando o facto gerador do problema no processo. Infelizmente, se o resultado atual não atinge consistentemente os requisitos exigidos pelo cliente, pode ser necessário classificar todos os produtos e retrabalhar quaisquer itens não conformes. Esta atitude deve ser mantida até que a ação corretiva necessária sobre o processo tenha sido tomada e verificada, ou até que as especificações do produto tenham sido alteradas.

Shewhart, na década de 20, introduziu no Japão o Ciclo PDCA, mas foi Deming, em 1950, quem o divulgou e efetivamente o aplicou, ficando conhecido por Ciclo de Deming. O ciclo de Deming tem por princípio tornar mais claros e ágeis os processos envolvidos na execução da gestão, como, por exemplo, na gestão da qualidade, dividindo-se em quatro fases, ou quatro subprocessos:



- *Plan* (planear): estabelecer a missão, visão, objetivos (metas), procedimentos e processos (metodologias) necessários para atingir os resultados;
- *Do* (executar): realizar, executar as atividades;
- *Check* (verificar): monitorizar e avaliar periodicamente os resultados, avaliar processos e resultados, confrontando-os com o planeado, objetivos, especificações e estado desejado, consolidando as informações, eventualmente elaborar relatórios;
- *Act* (atuar): Agir de acordo com o avaliado e de acordo com os relatórios, eventualmente determinar e efetuar novos planos de ação, de forma a melhorar a qualidade, eficiência e eficácia, aprimorando a execução e corrigindo eventuais falhas.

O controlo estatístico da qualidade é importante especialmente na quarta fase onde a confirmação de um produto ou serviço satisfaz efetivamente os requisitos com que foi projetado.

### **3.2. Ensaios de Comparação Interlaboratorial**

Para que um laboratório produza dados consistentes e confiáveis, deve implementar um programa adequado de procedimentos de garantia da qualidade e de monitorização do desempenho. Os ensaios de comparação interlaboratorial são um destes procedimentos.

A ISO (International Organization for Standardization) tem uma definição de Ensaios de Comparação Interlaboratorial (ECI) bastante abrangente: “uma série de medições de uma ou mais propriedades, realizadas independentemente, por um grupo de laboratórios, em amostras de um material”.

Os ECI são um método de controlo da qualidade externo aos laboratórios. A participação em ECI permite ao laboratório evoluir tecnicamente, dado que implica trabalhar com amostras que vão sendo diferentes e cujo valor correto é desconhecido, proporcionando assim novos desafios a serem ultrapassados (OGC002, 2011).

O formato usual dos programas de ensaios de comparação interlaboratorial em química analítica é baseado na distribuição de amostras de um material de ensaio para os participantes. Os laboratórios participantes, geralmente, sabem que o material de ensaio foi enviado por um provedor (organizador) de programa, mas eventualmente o material pode

ser recebido “às escuras” (isto é, recebido de um cliente normal do laboratório). Os participantes analisam o material sem o conhecimento do resultado correto e retornam o resultado da medição para o provedor do programa. O provedor converte os resultados em índices (scores) que refletem o desempenho do laboratório participante. Isto alerta o participante quanto a problemas inesperados que poderiam estar presentes, e induz a gestão a implementar ações corretivas necessárias.

Os participantes deverão usar o método analítico da sua escolha; os métodos devem ser aqueles usados pelo participante em trabalho de rotina.

O resultado,  $x$ , de um participante é convertido num índice  $z$  (z-score) usando a expressão (3.1):

$$z = \frac{x - x_r}{\sigma_p} \quad (3.1)$$

onde,

$x$  – Resultado obtido pelo laboratório participante;

$x_r$  - Valor de referência;

$\sigma_p$  - Desvio padrão para o ECI em questão.

A ideia principal do índice-z (z-score) é tornar todos os resultados comparáveis, de forma que a significância de um índice (score) possa ser facilmente identificada, não importando a concentração ou identidade do analito, a natureza do material de ensaio ou o princípio físico que fundamenta a medição analítica.

A interpretação é baseada em assumir a distribuição normal  $x \sim N(x_r, \sigma_p^2)$ . A partir deste modelo, e assumindo que o valor  $x_r$  está muito próximo do valor verdadeiro de forma que os índices-z (z-scores) seguem a distribuição normal (Wells e Cofino, 1993):

- Um índice (score) de zero significa um resultado perfeito;
- Aproximadamente 95% dos índices-z (z-scores) situam-se entre -2 e +2. O sinal (i.e., - ou +) do índice (score) indica um erro negativo ou positivo, respetivamente. Um índice (score) neste intervalo é comumente designado como “aceitável” ou “satisfatório”;
- Um índice (score) fora do intervalo de -3 a 3 seria muito incomum, indicando que convém que a causa do evento seja investigada e remediada. Um índice (score) neste

intervalo é designado como “inaceitável” ou “insatisfatório”, embora seja preferível uma frase como por exemplo “requer ação”.

- Índices (scores) nas faixas de -2 a -3 e 2 a 3 seriam esperados 1 em 20, sendo um índice nestas condições designado como “questionável”.

Como vantagens da participação dos laboratórios em ECI podemos ter: determinar o desempenho individual para ensaios ou medições e ajudar a monitorizar o desempenho contínuo dos mesmos; identificar potenciais ou atuais problemas e implementar ações corretivas e preventivas; aquando da validação de métodos em novos ensaios, estabelecer análises comparativas; providenciar confiança individual dos clientes; validar valores aplicados aos materiais de referência e utilizá-los como referência em ensaios específicos ou procedimentos de medição.

Os ECI têm algumas limitações que os laboratórios devem ter em consideração. Nomeadamente, têm que ser realizados dentro do contexto de um sistema completo para a qualidade adequada, em cada laboratório, não podendo ser usados como um substituto para o controlo de qualidade de rotina; não representam, de forma isolada, um meio suficiente para validação de métodos analíticos, nem de treino de analistas individuais; apenas dão ao laboratório participante uma indicação de problemas, caso estejam presentes, não orientam para nenhum diagnóstico que auxilie a resolver o problema. A aprovação num ECI para um analito não sugere que o laboratório esteja igualmente competente na determinação de um analito a ele não relacionado.

### **3.3. Análise Estatística Preliminar**

Para permitir a visualização geral do comportamento de dados, deve ser realizada uma análise preliminar destes utilizando programas estatísticos como por exemplo o *Minitab* ou o *R*. Devem calcular-se medidas de tendência central (média, mediana e alguns quantis de interesse), medidas de dispersão (máximo, mínimo, desvio padrão, coeficiente de variação e desvio inter-quartis quando há muitos outliers) e medidas de assimetria e curtose.

Também devem ser realizados testes para caracterizar a normalidade dos dados como o teste de Shapiro-Wilk e representações como pplot ou o qqplot, e ainda, realizar testes de autocorrelação, que são condições essenciais para o uso das cartas de controlo,

pois quando não atendem a essas características os resultados podem ser enganosos (Montgomery, 2009).

A presença de *outliers* num conjunto de dados pode influenciar as decisões que se tomam a partir desse mesmo conjunto, diminuindo a fiabilidade das conclusões. Dessa forma é crucial que essas observações sejam detetadas.

### 3.3.1. Teste de normalidade e transformação dos dados

Para aplicar técnicas estatísticas de controlo de processos no controlo de qualidade é necessário testar a normalidade das características da qualidade que serão monitorizadas.

Existem muitos testes estatísticos para verificar a normalidade dos dados e basicamente podem ser divididos em três classes: testes baseados na assimetria e curtose dos dados, na função de distribuição empírica e regressão. Os testes baseados em assimetria e curtose comparam estatisticamente o valor destes parâmetros da distribuição a ser testada, com o valor da distribuição normal, que deve ser de 0 para assimetria e 3 para curtose. Os testes baseados na função de distribuição empírica comparam essa distribuição com a função cumulativa normal. Os testes baseados em regressão comparam estatisticamente a relação entre a distribuição a ser testada com os valores normais esperados de uma distribuição normal; esta relação deve ser linear (Miranda, 2005).

Seier (2002) apresenta um estudo comparativo dos diversos métodos existentes, e o que melhor se comportou em detetar a não normalidade foi o teste  $W$ , desenvolvido por Shapiro e Wilk (1965).

O valor da estatística do teste  $W$ , pode ser obtido através de *softwares* como o *Minitab* ou o *R*, tornando o teste da normalidade de uma amostra num processo simples e rápido de realizar.

Quando não houver evidência estatística para rejeitar a normalidade, assume-se a distribuição normal dos dados.

Também as medidas de achatamento e simetria devem ser avaliadas. Para que uma distribuição se possa assumir como normal os valores dos coeficientes de assimetria e de achatamento devem ser próximos de zero, isto é dentro de um intervalo de  $]-0,5; 0,5[$  (Runyon *et al.*, 1996). No *R*, o pacote *fBasics* e a função *basicStats*, estimam-se as várias estatísticas descritivas.

Para dados que não sigam distribuição normal, pode-se aplicar técnicas de transformação para a procura da normalidade, por exemplo, a transformação Box-Cox (Follador, 2010). Considerando  $X_1, \dots, X_n$  os dados originais, a transformação de Box-Cox consiste em encontrar um  $\lambda$  tal que os dados transformados  $Y_1, \dots, Y_n$  se aproximem de uma distribuição normal. Esta transformação é dada pela equação (3.2):

$$Y_i = \begin{cases} \ln(X_i), & \text{se } \lambda = 0 \\ \frac{X_i^\lambda - 1}{\lambda}, & \text{se } \lambda \neq 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

Após aplicar essa transformação aos dados, as especificações e os parâmetros do processo (média, variabilidade inerente e total) são obtidos para os dados transformados, aplicando a análise via dados normais.

As transformações mais utilizadas para distribuições assimétricas à direita (cauda direita mais longa) são as Raiz quadrada ( $x' = \sqrt{x}$ ), Logaritmo de base 10 de  $x$  ( $x' = \log_{10} x$ ), Logaritmo de base  $e$  de  $x$  ( $x' = \ln x$ ) e Inverso ( $x' = \frac{1}{x}$ ). Quando a distribuição é assimétrica à esquerda (cauda esquerda mais longa) as transformações mais utilizadas são as Quadrática ( $x' = x^2$ ) e a Cúbica ( $x' = x^3$ ).

Para verificar se a transformação foi eficiente basta analisar a normalidade dos dados transformados via papel de probabilidade normal e testes de normalidade.

### 3.3.2. Análise de séries temporais

Uma série temporal é definida como sendo uma sequência de dados recolhidos de forma sequencial no tempo (Box et al., 1994). Inúmeros tipos de dados podem surgir sob a forma de séries temporais, em campos tão distintos como a economia, engenharia, ciências naturais, meteorologia, ciências sociais, entre outros. Um fator intrínseco a uma série temporal é que, tipicamente, observações adjacentes são dependentes, e a natureza dessa dependência tem muito interesse prático.

Uma das grandes motivações para o estudo das séries temporais é a possibilidade de, a partir de dados do passado se poder prever o comportamento da série no futuro.

As séries temporais podem-se considerar como sendo de dois tipos distintos: série estacionária (definida como sendo uma série cujos dados apresentam um comportamento

que segue uma média aproximadamente constante, ou seja, o processo que descreve está em equilíbrio (Box et al., 1994)) e série não estacionária (séries temporais com comportamentos que não seguem qualquer distribuição aparente ao longo do tempo).

Um dos modelos utilizados para trabalhar com séries não estacionárias são os modelos ARIMA (modelo autorregressivo de média móvel), popularizados por Box e Jenkins em 1970 (Makridakis et al., 1997).

Quando os dados analisados apresentam autocorrelação, deve-se modelar diretamente a estrutura correlacional com um modelo apropriado de série temporal, ou seja, um modelo que remova a autocorrelação dos dados (Montgomery, 2009).

De acordo com a metodologia de Box e Jenkins, a modelação ARIMA deve seguir três passos básicos, antes de se proceder aos cálculos das previsões: a) identificação/seleção do modelo; b) estimação; c) verificação. O passo mais importante é o primeiro, em que se determinam os valores apropriados de  $p$ ,  $d$  e  $q$ , onde  $p$  é o número de termos autorregressivos,  $d$  é o número de diferenças e  $q$  é o número de termos da média móvel de um AR (modelo autorregressivo).

Montgomery (2009) afirma que a maior dificuldade está em identificar e ajustar um modelo ARIMA apropriado para o processo; um modelo inapropriado ou identificado incorretamente comprometerá o desempenho do método.

Num modelo autorregressivo, a série de dados  $Z_t$  é descrita pelos seus valores passados e pelo ruído aleatório  $\varepsilon_t$ . O modelo AR( $p$ ) é dado pela equação (3.3):

$$Z_t = \phi_1 \tilde{Z}_{t-1} + \phi_2 \tilde{Z}_{t-2} + \dots + \phi_p \tilde{Z}_{t-p} + \varepsilon_t \quad (3.3)$$

onde,

$$\tilde{Z}_t = Z_t - \mu;$$

$\phi_1$  – Parâmetro (peso) que descreve o modo como  $\tilde{Z}_t$  se relaciona com a observação

$\varepsilon_t$  – Erro aleatório.

O modelo autorregressivo de ordem 1 ou AR(1) é a versão mais simples dessa classe de modelos, a sua representação algébrica é dada pela equação (3.4).

$$Z_t = \phi_1 \tilde{Z}_{t-1} + \varepsilon_t \quad (3.4)$$

Para o uso e aplicação de cartas de controlo, os dados devem ser independentes, sendo fundamental a investigação da autocorrelação do grupo de dados. A presença de autocorrelação compromete o desempenho das cartas de controlo, no sentido em que se

podem confundir as causas especiais com as causas inerentes ao processo. A autocorrelação é o coeficiente de correlação entre observações desfasadas no tempo.

Segundo Montgomery (2009), a violação da hipótese de independência, das observações, reduz a aplicabilidade das cartas convencionais. As observações podem cair fora dos limites da carta, com o processo controlado, comprometendo a credibilidade e aumentando a ocorrência de falsos alarmes.

Montgomery (2009) afirma que a autocorrelação é a medida de dependência de uma observação num instante T, em relação àquela tomada num instante T-K, em que K é o desfasamento (lag) considerado, ou seja, a distância entre duas observações.

A verificação da autocorrelação dá-se por meio da função de autocorrelação amostral, a qual, segundo Montgomery (2009), pode ser estimada pela equação (3.5):

$$r_k = \frac{\sum_{t=1}^{n-1} (x_t - \bar{x})(x_{t-k} - \bar{x})}{\sum_{t=1}^n (x_t - \bar{x})^2} \quad (3.5)$$

onde,

$k = 0, 1, \dots, K;$

$\bar{x}$  – Média da amostra.

Na Figura 4, apresenta-se um gráfico em que os dados não apresentam correlação. As linhas a tracejado representam os limites de dois desvios padrão. Quando essas linhas são excedidas pelos traços verticais, que correspondem às amostras, significa que os dados apresentam autocorrelação (Montgomery, 2009).

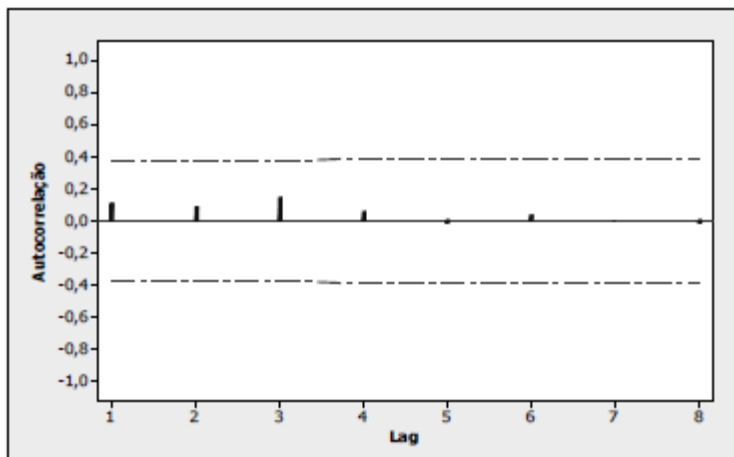


Figura 4: Exemplo do gráfico de autocorrelação entre observações

Quando os dados analisados apresentam autocorrelação, devemos modelar diretamente a estrutura correlacional com um modelo apropriado de série temporal, ou seja, um modelo que remova a autocorrelação dos dados, aplicando cartas de controlo aos resíduos (Montgomery, 2009).

### 3.3.3. Estudo de *outliers*

Numa qualquer operação de recolha de dados podem ocorrer observações que não correspondem à realidade. Estas observações anormais podem ser causadas por erros de medição, pelo próprio método de medição, erros de computação de dados, ou outros motivos. Estas observações anormais são chamadas *Outliers* (Sachs, 1984). A presença destes *outliers* pode ser indicação de variabilidade do processo, insuficiências do modelo ou dos dados, ou ambas as situações.

A principal razão para detetar *outliers* é garantir a qualidade dos dados, e garantir que os mesmos representam a situação real. Mesmo *outliers* isolados podem ter um efeito na média e desvio padrão de uma grandeza, a ponto de fazer com que a distribuição estatística gerada para explicar os dados já não represente a realidade (Kaya, 2010). No caso de dados univariados, as variáveis são analisadas uma a uma, mas no caso de dados multivariados já deve haver uma atenção à interação entre variáveis que pode influenciar as observações.

A deteção de *outliers* tem inúmeras aplicações, por exemplo, na indústria, na banca, prevenção de fraudes eletrónicas, meteorologia, marketing, entre outras.

Os métodos clássicos de deteção de *outliers* são tanto mais poderosos quanto menor o número de *outliers* existentes num dado conjunto de dados, e é necessário ter em atenção que um *outlier* pode não ser apenas um “número errado”, mas sim uma parte integrante de um conjunto de dados que pode contribuir para explicar um dado comportamento. Sendo assim o analista deve ter cuidado a avaliar as causas que geraram o mesmo.

Existem diversos métodos estatísticos para detetar *outliers*, entre eles:

- Método gráfico: diagrama da caixa de bigodes (box-plot);
- Teste de Dixon;
- Teste de Grubbs.

O **teste de Dixon**, teste Q, é um dos métodos para avaliar dados considerados suspeitos numa população com distribuição normal. O valor Q de Dixon é definido como a



relação entre a diferença existente entre o valor suspeito e o valor mais próximo a este e a diferença entre o maior e o menor valor do conjunto de medidas. O valor de Q calculado é comparado com o valor de Q tabelado para o nível de confiança desejado. Caso este não seja maior que o tabelado o valor suspeito de ser *outlier* é mantido caso contrário é rejeitado. A estatística utilizada é dada através da tabela de Dixon onde são encontrados os valores críticos tabelados (Apêndice 4). Este teste é recomendado quando o número de observações está entre 3 e 25. A estatística de teste utilizada é apresentada em três situações, quando o tamanho da amostra varia entre 3 e 7, quando o tamanho da amostra varia entre 8 e 12 e quando o tamanho da amostra varia entre 13 e 25 representadas pelas equações (3.6) a (3.8), respetivamente (Oliveira, 2008):

$$Q_{3 \rightarrow 7} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (3.6)$$

$$Q_{8 \rightarrow 12} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} \quad (3.7)$$

$$Q_{13 \rightarrow 25} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1} \quad (3.8)$$

O **teste de Grubbs** é utilizado para dados que seguem a distribuição lognormal. A estatística de teste utilizada é dada por:

$$Z = \frac{x_i - \bar{x}}{s} \quad (3.9)$$

onde,

$x_i$  - Observação da amostra  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ;

$\bar{x}$  - Média amostral;

$s$  - Desvio padrão amostral.

O valor testado será aceite como sendo um *outlier* se o  $Z$  calculado for inferior ao valor crítico de  $Z$  que se encontra-se tabelado para alguns valores de significância  $\alpha$  (Grubbs, 1969) (Apêndice 5).

Os métodos anteriores, apesar de simples, apresentam a desvantagem da sua utilização ser restrita a conjuntos de dados independentes. Caso esse pressuposto não se verifique, outros métodos mais complexos devem ser utilizados (Miller & Miller, 2005).

No  $R$ , o pacote *outliers* disponibiliza as funções *dixon.test* e *grubbs.test* para o cálculo das estatísticas de teste, anteriormente, descritas bem como os respetivos *p-values*.

### 3.3.4. Testes para avaliar a variabilidade

O teste de Cochran é definido como sendo um teste para estudar a variabilidade interna de um laboratório.

O teste de Cochran é definido pela estatística  $Q$ :

$$Q = \frac{S_{máx}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2} \quad (3.10)$$

onde,

$S_{máx}^2$  - Variância máxima do conjunto;

$S_i^2$  - Variância das  $i = 1, \dots, p$  amostras.

A hipótese nula parte do princípio que as variâncias são iguais.

A estatística  $Q$  tem uma distribuição aproximada à de qui-quadrado com  $(m - 1)$  graus de liberdade, onde  $m$  representa o número de variáveis. O teste de Cochran é afetado pela não normalidade dos dados, e utiliza uma tabela específica, a tabela de Cochran (Apêndice 6). Rejeita-se a hipótese nula quando o valor obtido pela expressão (3.10) é inferior ao valor tabelado (Miller & Miller, 2005).

No  $R$ , o pacote *RVAideMemoire* disponibiliza a função *cochran.qtest* para a determinação da estatística de teste assim como o *p-value*.

O teste de Levene (Levene, 1960) é um dos mais potentes utilizados para estudar a homogeneidade das variâncias, é um teste particularmente robusto a desvios da normalidade. As hipóteses a testar são:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2$$

vs

$$H_1: \exists i, j: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2 \quad (i \neq j; i, j = 1, \dots, k).$$

A estatística de teste é dada por (Levene, 1960):

$$W = \frac{(N - k)}{(k - 1)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^k n_i (\bar{Z}_i - \bar{Z})^2}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (Z_{ij} - \bar{Z}_i)^2} \quad (3.11)$$

onde,

$n_i$  - Dimensão de cada uma das  $k$  amostras ( $i = 1, \dots, k$ );

$N$  - Dimensão da amostra global;

$Z_{ij} = |X_{ij} - \bar{X}_i|$ , ( $i = 1, \dots, k$  e  $j = 1, \dots, n_i$ ) em que  $X_{ij}$  é a observação  $j$  da amostra  $i$  e  $\bar{X}_i$  é a média da amostra  $i$ ;

$\bar{Z}_i$  - Média de  $Z_{ij}$  na amostra  $i$ ;

$\bar{Z}$  - Média de  $Z_{ij}$  na amostra global.

Brown (1974) propôs uma transformação (robusta) ao teste de Levene, substituir a média pela mediana da amostra  $i$ . A fórmula de cálculo com recurso à mediana é particularmente robusta e potente para desvios à normalidade da variável em estudo, particularmente, para distribuições fortemente enviesadas (Maroco, 2007).

No *R*, o pacote *lawstat* disponibiliza a função *levene.test* para a determinação da estatística de teste assim como o *p-value*.

### 3.4. Controlo Estatístico do Processo

O Controlo Estatístico do Processo (CEP) tem como finalidade desenvolver e aplicar métodos estatísticos como parte da estratégia de prevenção de não conformidades, da melhoria da qualidade dos produtos e serviços e da redução de custos.

O CEP estabelece a informação sobre o comportamento do processo; a utilização da informação para detetar e caracterizar as causas que geram instabilidade no processo; a indicação de ações para corrigir e prevenir as causas de instabilidade; a melhoria contínua do processo.

A variabilidade é entendida como o conjunto de diferenças nas variáveis ou atributos presentes universalmente nos produtos e serviços resultantes de qualquer atividade. Podem ser classificadas como comuns ou aleatórias e especiais ou assinaláveis.

As causas comuns são entendidas como causas não controláveis com pouca influência a nível individual (por exemplo, vibrações, temperatura, humidade, etc.); as causas especiais são falhas ocasionais que ocorrem durante o processo com grande influência a nível individual (por exemplo, variações na matéria prima ou reagentes, erros de operação, desgaste de equipamentos, etc.)

Um processo está sob controlo estatístico quando não existem causas especiais presentes. O facto de um processo estar sob controlo estatístico não implica que o mesmo está a produzir resultados dentro de um nível de qualidade aceitável.

O objetivo é desenvolver uma estratégia de controlo para o processo que nos permite separar eventos relacionados com as causas especiais de eventos relacionados com as causas comuns. A carta de controlo é a única ferramenta estatística que consegue separar as causas aleatórias das causas especiais de variação.

Existe uma importante relação entre os dois tipos de variação que acabamos de apresentar e os tipos de ações necessárias para as reduzir. Nomeadamente, a causa especial requer uma ação local enquanto a causa comum, geralmente, requer uma ação sobre o sistema (Figuras 5 e 6). Pode ser errado optar por uma ação local (por exemplo, ajuste de um equipamento) quando uma ação sobre o sistema é necessária (por exemplo seleção de fornecedores).

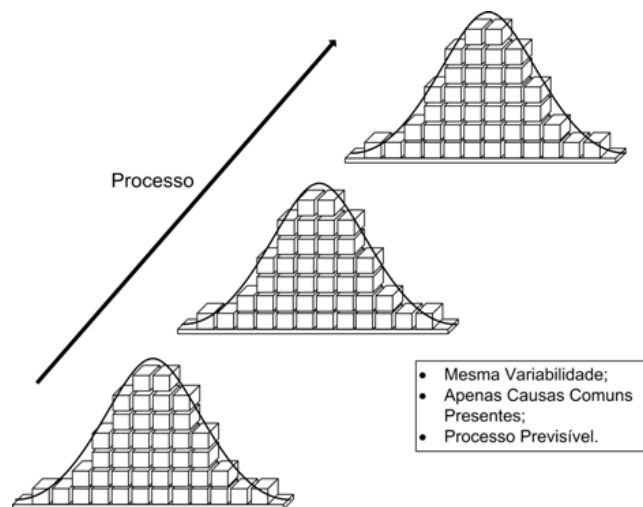


Figura 5: Processo previsível (Fonte: <http://www.portaction.com.br>, acessido em 15 de Outubro de 2013).

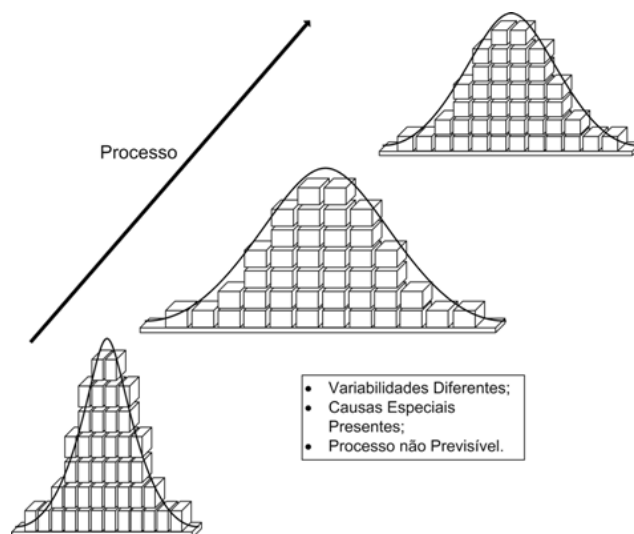


Figura 6: Processo não previsível (Fonte: <http://www.portaction.com.br>, acessido em 15 de Outubro de 2013).

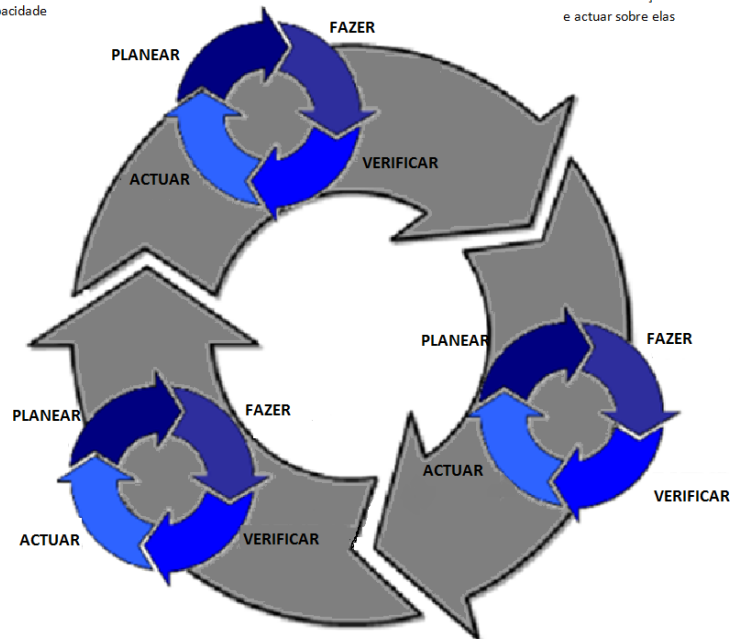
## O ciclo de melhoria e o controlo do processo

### 1. ANALISAR O PROCESSO

- O que o processo deveria estar a fazer?
- O que pode estar errado?
- O que o processo está a fazer?
- Alcançar o estado de controlo estatístico
- Determinar a capacidade

### 2. MANTER O PROCESSO

- Acompanhar o desempenho do processo
- Detectar variações devido a causas especiais e actuar sobre elas



### 3. MELHORAR O PROCESSO

- Mudar o processo para entender melhor a variação de causas comuns
- Reduzir a variação devido a causas comuns

Figura 7: O ciclo do processo e os ciclos de melhoria (Adaptado de <http://www.portaction.com.br>).

Quando se analisa um processo são colocadas algumas questões:

- O que o processo deveria estar a fazer?
- O que é esperado em cada fase do processo?
- O que pode estar errado?
- O que pode variar neste processo?
- O que já sabemos a respeito da variabilidade deste processo?
- Que parâmetros são mais sensíveis à variação?
- O que o processo está a fazer?
- Este processo está a criar resultados que necessitem de repetir trabalho?
- Este processo produz resultados que estejam em controlo estatístico?
- O processo é capaz?
- O processo é confiável?

Uma vez adquirida a compreensão do processo, devemos mantê-lo dentro de um nível apropriado de capacidade. Os processos são dinâmicos e podem mudar, logo o

desempenho do processo deve ser monitorizado, para que medidas eficazes de prevenção contra mudanças indesejáveis possam ser executadas. Por outras palavras, em qualquer instante pode ocorrer uma alteração no processo, a qual é imprevisível, uma vez que o tempo até à ocorrência dessa alteração é uma variável aleatória. Monitorizando o processo, através da recolha de amostras, é possível detetar essa alteração de modo a podermos atuar o mais rápido possível.

A mudança desejável deve também ser entendida e institucionalizada.

Assim que novos parâmetros do processo tenham sido determinados, o ciclo volta ao estado de Analisar o Processo. Uma vez que alterações foram introduzidas, a estabilidade do processo precisa de ser reconfirmada. O processo continua então a mover-se em torno do ciclo de melhoria do processo.

Pires (2007) considera que, independentemente de qual a filosofia seguida, as abordagens são consistentes no que toca à necessidade de melhoria contínua, que a gestão para a qualidade é constituída por um conjunto de atitudes onde a gestão de topo tem responsabilidade máxima e que a orientação para a gestão da qualidade de uma qualquer organização é algo que deve ser gerida num prazo alargado.

Sendo que as questões sobre a qualidade podem vir de um leque tão díspar de temas, cada qual com as suas especificações, há diversas formas de analisar problemas de qualidade. Ainda assim, para a gestão da qualidade, considera-se que existem sete ferramentas básicas, as chamadas sete ferramentas da qualidade, com as quais se poderá abordar todo o tipo de situações no que toca à gestão da qualidade (Ishikawa, 1982):

1. Fluxograma;
2. Folhas de registo e verificação;
3. Histograma;
4. Diagrama de Pareto;
5. Diagrama de Causa-e-Efeito (ou diagrama de Ishikawa);
6. Gráfico de dispersão
7. Cartas de Controlo.

As cartas de controlo são ferramentas poderosas que devem ser usadas durante todos os ciclos de melhoria do processo. Quando um estado de controlo do processo é alcançado o nível atual da capacidade do processo pode ser avaliado.

Ao melhorar o processo as cartas de controlo produzem:

- Um aumento na percentagem de produtos capazes de satisfazer os requisitos do cliente;
- Uma diminuição do retrabalho e “sucata”, diminuindo, conseqüentemente, os custos de produção;
- Um aumento a probabilidade de produtos aceitáveis;
- Informação para a melhoria do processo.

Numa perspetiva mais tradicional do CEP, nomeadamente nas técnicas desenvolvidas por Walter Shewhart, na análise de parâmetros com características contínuas utilizam-se as cartas de controlo da média e da amplitude ou desvio-padrão de um processo, no caso de se tratar de amostras de dimensão superior a um, caso contrário utilizam-se as cartas de observações individuais e da média móvel.

Uma carta de controlo tradicional consiste num gráfico onde o eixo das abcissas representa cada uma das amostras (ou das observações individuais), e o eixo das ordenadas representa os valores da estatística em estudo na carta. Nela existem três linhas horizontais paralelas: uma linha central, uma linha superior e uma linha inferior. As duas últimas representam, respetivamente, o limite superior de controlo (LSC) e o limite inferior de controlo (LIC). A linha central corresponde ao valor esperado da estatística da característica da qualidade do processo que no caso de uma carta para a média será a média do parâmetro em estudo. Um exemplo ilustrativo pode ser encontrado na Figura 8.

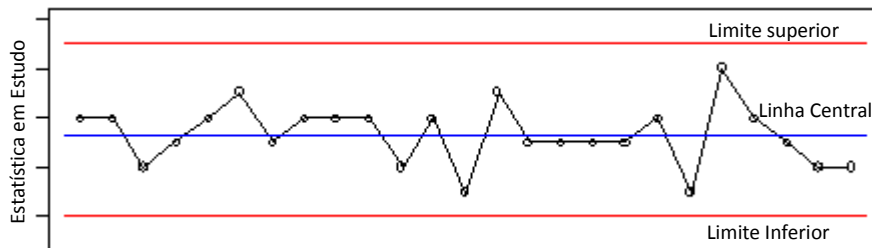


Figura 8: Exemplo de uma carta de controlo tipo.

É possível ainda dividir uma carta de controlo em três zonas (Montgomery, 2009), dentro dos limites de controlo. A zona C (ou zona 1), que se conhece como zona estável e junto à linha central, a zona B (ou zona 2), a zona de aviso e a zona A (ou zona 3), a zona de ação, junto às linhas de limite de controlo inferior e superior. As zonas descritas têm limites 1, 2 3 desvios padrão, respetivamente. A Figura 9 é um exemplo do descrito.

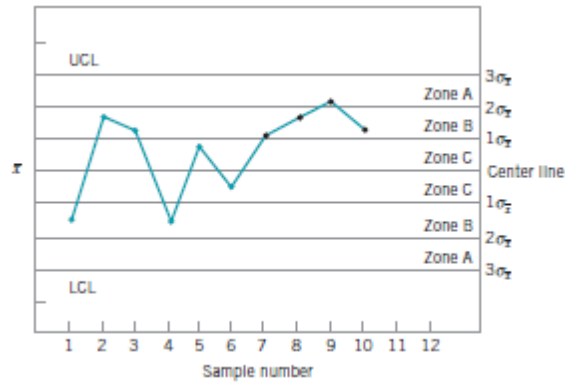


Figura 9 - As três zonas das cartas de controlo (Fonte: Montgomery, 2009).

É simples detetar a existência de uma causa especial de variação numa carta de controlo, isto porque existem regras que permitem identificar determinados padrões seguidos pelos dados na carta que apontam para a existência destas causas.

A norma ISO 8258:1991 inclui oito regras, que são as mais usadas para a deteção de causas especiais de variação nas cartas tradicionais, também conhecidas como as cartas de Shewhart. São apresentadas algumas dessas regras:

- Qualquer ponto fora dos limites de controlo;
- Seis pontos consecutivos no sentido ascendente ou descendente (Causas possíveis na carta- $R$ : variabilidade crescente ou decrescente – mau funcionamento do equipamento; Causas possíveis na carta- $\bar{X}$ : tendência crescente ou decrescente na localização do processo – desgaste de material);
- Dois pontos em três possíveis consecutivos fora das linhas que distam mais de dois desvios padrão da linha central, e do mesmo lado;
- Quatro pontos, em cinco possíveis, consecutivos fora das linhas que distam mais de um desvio padrão da linha central, e do mesmo lado;
- Oito pontos consecutivos de ambos os lados da linha central; trata-se de um acontecimento com probabilidade aproximadamente igual a  $1/128$ , sob a hipótese de aleatoriedade, e para a carta- $\bar{X}$  (Causas possíveis na carta- $R$ : maior variabilidade – mau funcionamento do equipamento, matéria-prima ou reagentes menos uniformes; menor variabilidade – há que modificar os limites de controlo; mudança de sistema de medida – novo aparelho ou analista; linha central mal calculada. Causas possíveis na carta- $\bar{X}$ : mudança na



localização do processo, mudança no sistema de medida ou linha central mal calculada).

A regra mais aplicada para deteção das causas especiais de variação é a primeira, sendo que as restantes se destinam somente a aumentar a sensibilidade destas cartas face a possíveis padrões não aleatórios causados por causas especiais de variação.

### **3.4.1. Fases do CEP**

O processo de utilização das cartas de controlo serve dois objetivos distintos, mas complementares: Estimar os parâmetros do processo em estudo e controlar o mesmo. A carta de controlo é utilizada em duas fases distintas. Uma fase inicial (designada usualmente por fase 1) em que se utiliza ou um conjunto de dados históricos ou um conjunto de dados recolhidos do processo para diagnosticar o estado do processo, verificando se está sob controlo estatístico, e estimar os parâmetros do processo. Trata-se de uma fase interactiva, onde se tenta colocar o processo num estado de controlo estatístico, procurando sinais de possíveis causas assinaláveis, detetando-as e eliminando-as, podendo os limites de controlo ser recalculados várias vezes (Infante, 2004).

Uma fase de normal funcionamento do processo (usualmente designada por fase 2), com o processo sob controlo estatístico, onde são recolhidas amostras do processo em tempo real, e a carta tem como objetivo detetar eventuais alterações surgidas na qualidade dos produtos como resultado do aparecimento de novas causas assinaláveis. Nesta fase, a distribuição sob controlo é assumida como completamente conhecida. O efeito de uma alteração no processo, como consequência do aparecimento de uma causa assinalável, traduz-se numa alteração no(s) parâmetro(s) dessa distribuição de probabilidade que modela a variabilidade aleatória do processo (Infante, 2004).

#### **3.4.1.1. Desempenho das cartas de controlo**

Nas cartas tradicionais de Shewhart é assumido que os valores em estudo seguem uma distribuição normal, com média e variância conhecidas. A performance da carta tradicional é muitas vezes medida em termos de uma variável discreta definida como Average Run Length (ARL) (Chakraborti, 2007).

O ARL (“Average Run Length”) é, talvez, a medida estatística mais utilizada para avaliar o desempenho estatístico de uma carta de controlo. É definida como o número médio de amostras que é necessário analisar até haver indicação do processo estar fora de controlo, podendo ser um falso alarme no caso de o processo estar sob controlo (Infante, 2004).

Como o número médio de amostras até um ponto sair fora dos limites de controlo (“Run Length”) segue uma distribuição geométrica então, no caso das cartas Shewhart tradicionais, o valor aproximado do ARL sob controlo é 370, uma vez que a probabilidade de um ponto se encontrar fora dos limites de controlo numa carta tradicional (“falso alarme”) é igual a 0,27%. A essa probabilidade dá-se o nome de erro tipo I ou probabilidade de falso alarme, e é representada matematicamente pelo carácter  $\alpha$ . Adotando este valor para ARL, deve-se esperar que, em média, a cada 370 pontos exista um falso alarme, isto é, se detete um ponto fora de controlo que não o é realmente (Pereira & Requeijo, 2012).

O objetivo de uma carta de controlo é o de ser mais precisa possível, ou seja, garantir um valor de ARL em controlo ( $ARL_0$ ) o maior possível e um ARL fora de controlo o menor possível ( $ARL_1$ ). O  $ARL_1$  refere-se ao tempo esperado entre um processo ficar fora de controlo e esse evento ser detetado na carta de controlo. Maximizando o  $ARL_0$  diminuir-se-á o número de falsos alarmes, enquanto, minimizando o  $ARL_1$  é possível detetar mais rapidamente eventuais alterações aos parâmetros do processo.

### 3.4.1.2. Cartas de Controlo usuais para variáveis quantitativas

As mais comuns são as cartas de médias ( $\bar{X}$ ), para controlar a média do processo de produção, e as cartas de amplitudes ( $R$ ), para controlar a variabilidade do processo de produção.

- **Cartas  $\bar{X}$  e  $R$**

Estas cartas são usualmente implementadas sob as seguintes hipóteses: modelo Normal ( $\mu, \sigma$ ) subjacente aos dados e observações independentes (Gomes et al., 2010).

Considere-se que para a determinação dos limites de controlo se recolhem  $m$  amostras, todas com a mesma dimensão  $n$ . Para a construção destas cartas determinam-se os valores da média e da amplitude de cada amostra através de

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_{ij}}{n} \quad (3.12)$$

$$R_i = X_{max} - X_{min} \quad (3.13)$$

Quando os parâmetros do processo não são conhecidos, os limites de controlo são determinados de acordo com as expressões de (3.14) a (3.17):

$$LSC_{\bar{X}} = \bar{X} + 3\hat{\sigma}_{\bar{X}} = \bar{X} + \frac{3\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} = \bar{X} + \frac{3\bar{R}}{d_2\sqrt{n}} = \bar{X} + A_2\bar{R} \quad (3.14)$$

$$LIC_{\bar{X}} = \bar{X} - 3\hat{\sigma}_{\bar{X}} = \bar{X} - \frac{3\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} = \bar{X} - \frac{3\bar{R}}{d_2\sqrt{n}} = \bar{X} - A_2\bar{R} \quad (3.15)$$

$$LSC_R = \bar{R} + 3\hat{\sigma}_R = \bar{R} + 3d_3\hat{\sigma} = \bar{R} + 3d_3\frac{\bar{R}}{d_2} = D_4\bar{R} \quad (3.16)$$

$$LIC_R = \bar{R} - 3\hat{\sigma}_R = \bar{R} - 3d_3\hat{\sigma} = \bar{R} - 3d_3\frac{\bar{R}}{d_2} = D_3\bar{R} \quad (3.17)$$

onde,

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{X}_i}{m} = LC_{\bar{X}} \quad (3.18)$$

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^m R_i}{m} = LC_R \quad (3.19)$$

$A_2, d_2, d_3, D_3$  e  $D_4$  são valores que só dependem da dimensão da amostra e estão tabelados (Apêndice 2).

Na fase 1, de implementação das cartas  $\bar{X}$  e  $R$ , deve analisar-se em primeiro lugar a carta da amplitude, dado que os limites de controlo da média se baseiam na amplitude média,  $\bar{R}$ , quando o processo está sob controlo estatístico. Para cada caso de deteção de uma anomalia deve ser conduzida uma análise do processo para determinar a causa. Esta deve ser corrigida e devem ser implementadas ações para que não se repita a ocorrência. Após a deteção e investigação de causas especiais deve-se eliminar todos os pontos fora de controlo, tanto da carta da média como da carta da amplitude, e voltar a calcular  $\bar{X}$  e  $\bar{R}$  assim como os limites das duas cartas; verificar se os pontos que não foram excluídos estão dentro dos novos limites e repetir a identificação de causas especiais sempre que necessário.

Mesmo que os pontos caiam todos dentro dos limites de controlo, se eles se comportarem de uma forma não aleatória, existe uma indicação de que o processo está fora de controlo.

A metodologia seguida no estabelecimento dos limites de controlo (fase 1) deve ser repetida periodicamente e, obrigatoriamente, sempre que se procedam a melhorias do processo ou se suspeite que houve qualquer alteração do mesmo provocada, por exemplo, pela introdução de um novo equipamento ou de novos métodos de trabalho ou por mudança de fornecedores e/ou especificações.

Para o tamanho típico das amostras 4, 5 e 6 a carta de controlo para médias não é particularmente eficaz na deteção de pequenas alterações (Montgomery, 2009).

- **Cartas  $\bar{X}$  e  $S$**

Se a dimensão da amostra for superior a 10, não é aconselhável usar a amplitude para estimar a dispersão do processo (Pereira & Requeijo, 2012).

Quando os parâmetros do processo não são conhecidos, os limites de controlo são determinados de acordo com as expressões de (3.19) a (3.24):

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{X}_i}{m} = LC_{\bar{X}} \quad (3.19)$$

$$\bar{S} = \frac{\sum_{i=1}^m S_i}{m} = LC_S \quad (3.20)$$

$$LSC_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + 3\sigma_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + \frac{3\sigma}{\sqrt{n}} = \bar{\bar{X}} + \frac{3\bar{S}}{c_4\sqrt{n}} = \bar{\bar{X}} + A_3\bar{S} \quad (3.21)$$

$$LIC_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - 3\sigma_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - \frac{3\sigma}{\sqrt{n}} = \bar{\bar{X}} - \frac{3\bar{S}}{c_4\sqrt{n}} = \bar{\bar{X}} - A_3\bar{S} \quad (3.22)$$

$$LSC_S = \bar{S} + 3\sigma_S = \bar{S} + 3\frac{\bar{S}}{c_4}\sqrt{1 - c_4^2} = B_4\bar{S} \quad (3.23)$$

$$LIC_S = \bar{S} - 3\sigma_S = \bar{S} - 3\frac{\bar{S}}{c_4}\sqrt{1 - c_4^2} = B_3\bar{S} \quad (3.24)$$

onde,

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X}_i)^2}{n-1}} \quad (3.25)$$

$A_3, c_4, B_3$  e  $B_4$  são valores que só dependem da dimensão da amostra e podem ser encontrados na tabela do Apêndice 2.

A interpretação das cartas  $\bar{X}$  e  $S$  é em tudo semelhante à das cartas  $\bar{X}$  e  $R$ .

- **Cartas X e MR**

Em situações onde a recolha de dados se cinge a observações individuais, as cartas de controlo mais indicadas serão as cartas de controlo de observações individuais  $X$  e amplitudes móveis ( $MR$ , Moving Range). Apesar destas cartas serem menos sensíveis do que as restantes cartas de controlo tradicionais, dado o facto que controlam o valor da própria característica e não uma média ou desvio padrão de uma amostra, são uma boa solução para casos em que a amostra é formada por uma única observação, como é o caso de, por exemplo, processos químicos ou medições de características com técnicas destrutivas.

Os valores dos limites de controlo da carta  $X$  encontram-se nas expressões (3.26) a (3.28), e os da carta  $MR$  nas expressões (3.29) a (3.31).

$$LSC_X = \bar{Y} + \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad (3.26)$$

$$LIC_X = \bar{Y} - \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad (3.27)$$

$$LC_X = \bar{Y} \quad (3.28)$$

$$LSC_{MR} = D_4 \overline{MR} \quad (3.29)$$

$$LSC_{MR} = D_3 \overline{MR} \quad (3.30)$$

$$LC_{MR} = \overline{MR} \quad (3.31)$$

onde,

$\overline{MR}$  – Média das amplitudes móveis;

$\bar{Y}$  – Média dos valores observado;

$d_2, D_3$  e  $D_4$  – Valores constantes tabelados (Apêndice 2).

Considerando que, no caso de a amplitude móvel ser obtida a partir de duas observações consecutivas, tem-se  $n=2$  e, portanto,  $d_2= 1,128$ ,  $D_4 = 3,267$  e  $D_3 = 0$ .

Nesta fase do estudo do processo, caso se detete um ponto fora dos limites de controlo, o procedimento a realizar será retirar essa observação do estudo, sendo que os seus parâmetros deixam de ter contribuição para a estimação dos parâmetros globais do processo, recalculando os limites de controlo.

Caso se considere que o processo está sob controlo estatístico, os parâmetros do processo da fase 1, retirados a partir destas cartas, podem ser obtidos através das expressões (3.32) e (3.33):

$$\hat{\mu} = \bar{Y} \quad (3.32)$$

$$\hat{\sigma} = \frac{\overline{MR}}{d_2} \quad (3.33)$$

### 3.4.1.3. Cartas de Controlo usuais para variáveis qualitativas

Nesta secção far-se-á uma breve descrição dos três tipos de cartas mais usuais para variáveis de tipo qualitativo, as Cartas –  $p$ , para a proporção de unidades defeituosas ou seja não conforme com as especificações, as Cartas –  $c$ , para o número de não conformes, associadas a modelos Binomial e de Poisson, respetivamente e as Cartas –  $u$ , para o número de defeitos por unidade. Algumas modificações sugeridas a este tipo de cartas, assim como informação mais detalhadas sobre cartas de controlo para variáveis qualitativas, podem ser encontradas, por exemplo, em Borror et al. (1998) , McCool e Joyner-Motley (1998), Morais e Natário (1998), Reynolds e Stoumbos (1999), Fang (2003), Khoo (2004), Wu e Luo (2004), Morais e Pacheco (2006), Chan et al. (2007), Wu e Jiau (2007) e Wu e Wang (2007).

- Carta- $p$

Seja  $X$  o número de observações não conformes em  $n$  itens analisados,  $X$  segue a distribuição Binomial  $(n, p)$ .

Na fase 1,  $\bar{p}$ , valor  $p$  médio, é usado para estimar a linha central e os limites de controlo da carta- $p$ , os quais, para amostras de dimensão constante, são definidos por:

$$\bar{p} = \sum_{i=1}^k \frac{p_i}{k} \quad (3.34)$$

$$LIC = \max \left( 0, \bar{p} - 3\sqrt{\bar{p}(1 - \bar{p})/n} \right) \quad (3.35)$$

$$LSC = \bar{p} + 3\sqrt{\bar{p}(1 - \bar{p})/n} \quad (3.36)$$

As regras de decisão habituais para deteção de situações fora de controlo, já mencionadas, podem então ser aplicadas com segurança à carta- $p$ .

- Carta- $c$

O produto manufacturado é por exemplo constituído por unidades de grande dimensão, como um rádio, em que podem existir não conformidades em inúmeros pontos, embora cada unidade só tenha alguns pontos não conformes (Gomes et al., 2010).

Considere-se a variável aleatória  $X$ , o número de não conformidades, que segue a distribuição de Poisson ( $c$ ).

Como  $E(X) = Var(X) = c$ , têm-se os seguintes limites de controlo:

$$LIC = \max \left( 0, \bar{c} - 3\sqrt{\bar{c}} \right) \quad (3.37)$$

$$LSC = \bar{c} + 3\sqrt{\bar{c}} \quad (3.38)$$

À semelhança das cartas anteriores, representam-se na carta- $c$  os valores obtidos para o número de defeitos e, se um ou mais pontos estiverem fora de controlo, as causas têm de ser investigadas e esses pontos retirados. Calculam-se então novos limites e verifica-se se os restantes pontos estão sob controlo estatístico. Se tal se confirmar, esses limites serão usados para controlar a produção futura (fase 2). Como nas anteriores cartas, estes limites devem ser periodicamente revistos.

- Carta- $u$

Frequentemente, o número de unidades que compõem os subgrupos é variável, nesses casos interessa controlar a taxa de defeitos por unidade e a carta a utilizar é a carta- $u$ . É similar à carta- $c$  no entanto esta carta deve ser utilizada quando a amostra tem a sua dimensão variável ao longo do tempo.

O valor da variável  $u$  num subgrupo que contenha  $n_i$  unidades amostrais onde sejam encontrados  $c$  defeitos, os limites de controlo da carta- $u$ , são definidos por:

$$u = \frac{c}{n_i} \quad (3.39)$$

$$LIC = \bar{u} + 3 \sqrt{\frac{\bar{u}}{n_i}} \quad (3.40)$$

$$LC = \bar{u} = \frac{c_1 + c_2 + \dots + c_k}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} \quad (3.41)$$

$$LSC = \bar{u} - 3 \sqrt{\frac{\bar{u}}{n_i}} \quad (3.42)$$

onde,

$n_i$  é o número de unidades na amostra  $i$ ,  $i = 1, \dots, k$ ;

$c_1, c_2, \dots, c_k$  representam os números de defeitos e  $n_1, n_2, \dots, n_k$  representam os tamanhos dos  $k$  subgrupos.

As regras de decisão habituais para deteção de situações fora de controlo, já mencionadas, podem então ser aplicadas à carta-  $u$ .

#### 3.4.1.4. Cartas CUSUM e EWMA

Estas cartas surgiram mais recentemente na literatura de modo a colmatar algumas das deficiências das cartas de Shewhart, no que diz respeito, por exemplo, à pouca eficácia para detetar pequenas alterações nos parâmetros do processo e à falta de robustez relativamente às hipóteses subjacentes à sua implementação, nomeadamente a independência e normalidade dos dados (Gomes et al., 2010). As cartas de Shewhart tomam em conta apenas a última informação que recebem sobre os processos, e como tal perdem sensibilidade a pequenas alterações no parâmetro do processo, situação que só é melhorada com a aplicação das regras ISO já referidas.

A carta CUSUM foi introduzida por Page (1954) e é construída através de duas semi-cartas, uma para detetar aumentos e outra para detetar diminuições da média do processo. Para esse fim são definidas variáveis que são função de determinados parâmetros que variam consoante a variação que se deseja detetar e o ARL que se espera da carta. Cada uma das semi-cartas pode ser representada no mesmo gráfico, e considera-se que o processo está fora de controlo estatístico quando a semi-carta que deteta o aumento da média é



superior a um determinado parâmetro limite, ou, segundo a mesma lógica, quando a semi-carta do decréscimo da média é menor que o simétrico desse mesmo parâmetro limite. Esta carta apresenta a vantagem de ser possível estimar o novo valor da média do processo, caso se detete que o mesmo se alterou.

A carta EWMA é essencialmente devida a Roberts (1959) e a Hunter (1986) e é construída com as mesmas premissas da carta CUSUM, sendo que os seus limites de controlo são ainda função da variância da variável a ser controlada, além de um conjunto de parâmetros semelhantes aos da carta CUSUM. A estatística criada pela carta EWMA é diferente da carta CUSUM pelo facto da mesma ser exponencialmente amortecida dando ponderações diferentes a cada observação anterior da mesma estatística.

Para controlo da dispersão dos processos, as cartas CUSUM e EWMA apresentam diversas variantes dependendo se se trata de amostras ou observações individuais, à semelhança das cartas de Shewhart tradicionais.

Tanto as cartas CUSUM como as EWMA permitem ainda uma possível alteração, que pode ser uma vantagem, que é a possibilidade das mesmas terem uma atenção especial ao processo na sua fase inicial de controlo, ou seja, podem apresentar uma variação nos limites de controlo nos instantes iniciais de análise do processo, aumentando a sua sensibilidade nesses instantes, este procedimento Fast Initial Response (ou FIR) é análogo ao proposto por Lucas e Croisier (1982). Neste estudo apresenta-se uma introdução a cada uma destas duas cartas, mas opta-se por se desenvolver apenas a carta EWMA, pois a primeira não será aplicada. Mais detalhes sobre a carta CUSUM podem ser encontrados em Hawkins e Olwell (1998), Reynolds e Stoumbos (2004) e Shu *et al.* (2008).

Define-se uma estatística  $E$  que irá controlar pequenas alterações na média do processo. A expressão da variável  $E$ , para um instante  $t$ , é a descrita pela equação:

$$E_t = (1 - \lambda)E_{t-1} + \lambda Y_t, \quad t = 1, 2, \dots \quad (3.43)$$

onde:

$E_t$  – Valor da estatística  $E$  no instante  $t$ ;

$\lambda$  – Constante de amortecimento,  $0 < \lambda \leq 1$ ;

$Y_t$  – Valor observado da característica da qualidade em estudo no instante  $t$ .

Os limites da carta de controlo EWMA são dados em função da constante de amortecimento, do valor do  $ARL_0$  desejado e da variância da característica em estudo. Os valores dos limites de controlo e da linha central destas cartas são obtidos pelas expressões,

$$LSC_E = E_0 + k\sigma_E \quad (3.44)$$

$$LIC_E = E_0 - k\sigma_E \quad (3.45)$$

$$LC_E = E_0 \quad (3.46)$$

onde:

$E_0$  – Valor inicial da estatística E, igual à média do processo;

$k$  – Valor do nível de controlo, para um determinado  $ARL_0$  e  $\lambda$ ;

$\sigma_E$  – Desvio padrão da estatística E dada pela expressão (3.47).

$$\sigma_E^2 = \sigma_Y^2 \left( \frac{\lambda}{2 - \lambda} \right) (1 - (1 - \lambda)^{2t}) \quad (3.47)$$

Para determinar os valores da constante de amortecimento e do nível de controlo, o primeiro passo necessário será definir um valor para o  $ARL_0$  que se considere aceitável, e a alteração da média que se deseje detetar. A partir desses valores, e dos ábacos presentes no Apêndice 3 (ábacos EWMA) podem ser retirados os valores de K e de  $\lambda$  a considerar.

Nas cartas CUSUM e EWMA, considera-se que um processo está sob controlo estatístico caso não hajam pontos fora dos limites de controlo.

Montgomery (2009) recomenda a carta EWMA para medições individuais, em particular para a fase II, monitorização do processo, considerando o procedimento não paramétrico, independente da distribuição dos dados.

Na presença de dados onde se verifique a existência de autocorrelação significativa, a utilização das técnicas anteriormente referidas só ocorre para os resíduos ou erros de previsão das séries de dados, desde que os mesmos não apresentem correlação significativa, ou seja, possam ser considerados ruído branco (Pereira & Requeijo, 2012).

A série dos resíduos de uma série temporal pode ser determinada de acordo com a expressão da equação,

$$e_t = Y_t - \hat{Y}_t \quad (3.48)$$

onde:

$e_t$  – Resíduo da previsão no instante  $t$ ;

$Y_t$  – Valor da característica da qualidade no instante  $t$ ;

$\hat{Y}_t$  – Valor previsto da característica da qualidade no instante  $t$ .

Desta forma é possível aplicar a estatística E da carta de controlo EWMA à série dos resíduos, sendo válidas as expressões (3.44) a (3.46), com a ressalva que o desvio padrão do processo deve ser substituído pelo desvio padrão dos resíduos ou do erro de previsão, a média do processo deve ser substituída por zero, que é o valor esperado dos resíduos ou dos erros de previsão e que  $Y_t$  deve ser substituído por  $e_t$ .

### 3.4.2. Capacidade do processo

Um processo sob controlo estatístico é distinto de um processo capaz de produzir dentro de determinadas especificações para o produto/serviço. Caso se determine que um dado processo se encontra sob controlo estatístico, mas o mesmo seja incapaz de produzir segundo especificações, é necessário a intervenção da gestão de topo de modo a que essa situação se inverta, pois a capacidade do processo é função da variação causada pelas causas comuns (Pereira & Requeijo, 2012).

Consideremos uma característica da qualidade,  $X$ , com distribuição Normal, de valor médio  $\mu$  e desvio padrão  $\sigma$ , que por abuso de linguagem usual em *Qualidade* identificamos como um *processo Normal*. Sabemos então que  $P(X \in (\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma))$  é elevada, mais precisamente igual a 0,9973. Chama-se então intervalo de tolerância ao intervalo  $(\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma)$  e capacidade do processo ao valor  $6\sigma$  (Gomes et al, 2010).

Uma qualquer especificação é geralmente definida pelo valor máximo e mínimo da tolerância,  $+T$  e  $-T$ , respetivamente (no caso das especificações bilaterais). A relação entre a variabilidade do processo (sendo a mesma descrita pelo desvio padrão, ou  $\sigma$ ) e a tolerância é a seguinte (Oakland, 2007):

- Alta precisão relativa:  $2T \gg 6\sigma$ ;
- Média precisão relativa:  $2T > 6\sigma$ ;
- Baixa precisão relativa:  $2T < 6\sigma$ .

Quer isto dizer que se considera que o processo será mais preciso quanto mais afastados estejam os  $6\sigma$  de variabilidade do processo dos limites de especificação. Esta situação é ilustrada na Figura 10.

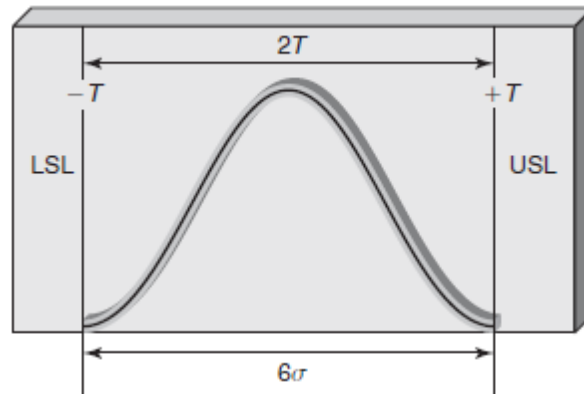


Figura 10 - Limites de especificação (Fonte: Oakland, 2007).

De modo a determinar a capacidade de um processo de produzir segundo as suas especificações, definem-se índices de capacidade que determinam o potencial de capacidade do processo. São eles o índice de capacidade potencial ( $C_p$ ) e o índice de capacidade atual ( $C_{pk}$ ).

O índice de capacidade potencial compara a variação total do processo com as tolerâncias, e é dado pela expressão:

$$C_p = \frac{LSE - LIE}{6\sigma} \quad (3.49)$$

onde,

$LSE$  – Limite Superior de Especificação;

$LIE$  – Limite Inferior de Especificação;

$\sigma$  – Desvio padrão do processo.

É habitual considerar que o processo é potencialmente capaz se o valor de  $C_p$  for igual ou superior a 1 (Montgomery, 2009).

Na Figura 11, é possível visualizar a relação entre o valor de  $C_p$ , e os limites de especificação do processo. Quando  $C_p > 1$  (a) significa que o processo utiliza menos do que 100% da tolerância;  $C_p = 1$  (b), o processo utiliza toda a faixa de tolerância (para uma distribuição normal isso implicaria cerca de 0,27% de unidades não conformes);  $C_p < 1$  (c) significa que o processo utiliza mais do que 100% do intervalo de tolerância, neste caso o

processo é muito sensível uma vez que poderá produzir um grande número de unidades não conformes. Note-se que em todos os casos assume-se que o processo é centrado no ponto médio.

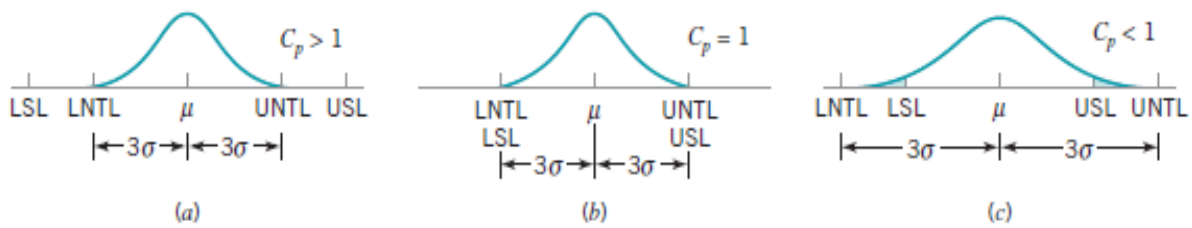


Figura 11 – Relação entre o valor de  $C_p$  e os limites de especificação (Fonte: Montgomery, 2009).

Para avaliar mais eficientemente a capacidade do processo foi introduzido, em 1986, no Japão, um segundo índice, o chamado índice de capacidade atual, designado por  $C_{pk}$  que tem em consideração não apenas a variabilidade do processo, mas também a sua localização com respeito aos limites de especificação. O  $C_{pk}$  é o mínimo de dois outros índices, que são o  $C_{pki}$  e o  $C_{pkS}$ . As suas expressões podem-se encontrar nas equações (3.50) e (3.51).

$$C_{pki} = \frac{\mu - LIE}{3\sigma} \quad (3.50)$$

$$C_{pkS} = \frac{LSE - \mu}{3\sigma} \quad (3.51)$$

No caso de especificações bilaterais, o índice  $C_{pk}$  permite a avaliação da capacidade do processo na “pior situação possível”. Neste sentido, a utilização do  $C_{pk}$  determina a estratégia “mais conservadora”. Assim, um processo com  $C_{pk}$  alto oferece garantias de um comportamento satisfatório.

O índice  $C_p$  não tem em consideração a localização da média do processo. Geralmente, quando  $C_p = C_{pk}$  o processo encontra-se centrado no ponto médio das especificações, mas quando  $C_p > C_{pk}$  o processo é não centrado (Montgomery, 2009).

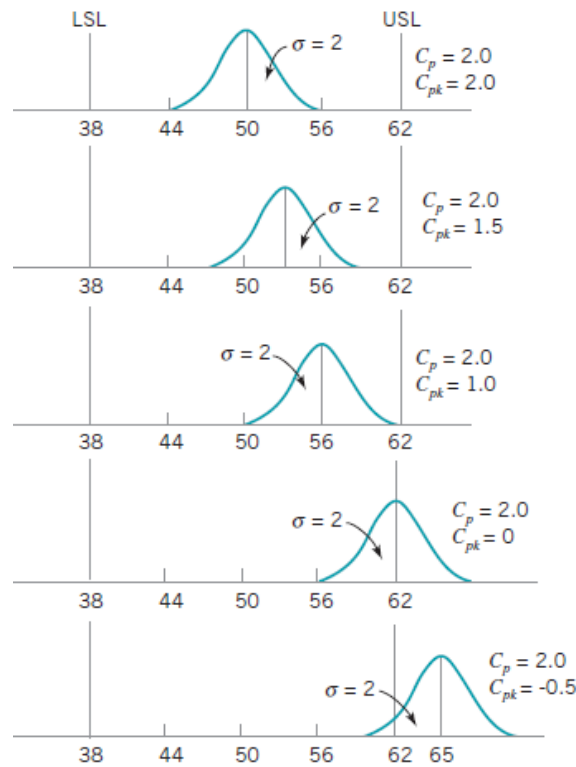


Figura 12 – Relação entre Cp e Cpk (Fonte: Montgomery, 2009).

A quantidade produzida de itens não conformes é o foco do estudo da capacidade dos processos. Quer-se produzir o máximo de itens de acordo com o especificado, tentando minimizar o número de produtos/serviços não conformes. Para calcular a proporção de não conformes pode-se utilizar, diretamente, a distribuição de probabilidades dos dados recolhidos nas amostras:

$$p = \Phi\left(\frac{LIE - \mu}{\sigma}\right) + \left(1 - \Phi\left(\frac{LSE - \mu}{\sigma}\right)\right) \quad (3.52)$$

A primeira parte da equação (3.52) representa a cauda esquerda (percentagem de defeitos abaixo do LIE) e a segunda, a cauda direita (percentagem de defeitos acima do LSE) da distribuição normal (Figura 13).

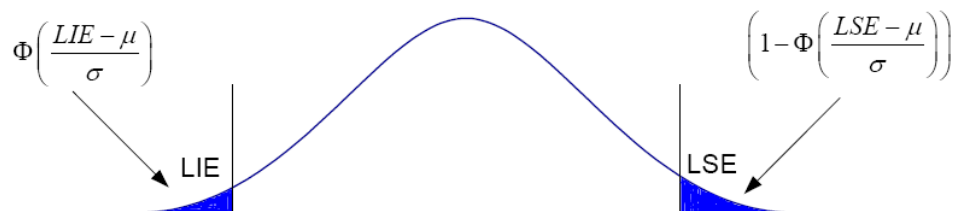


Figura 13 – Percentagem de itens defeituosos.

A vantagem da utilização dos índices  $C_p$  e  $C_{pk}$  no cálculo de itens defeituosos é que estes são adimensionais, ou seja, pode-se comparar a capacidade de processos totalmente diferentes, seja na unidade ou grandeza de medida.

Os índices  $C_p$  e  $C_{pk}$  por si só não indicam a quantidade de não conformes mas em conjunto sim! A equação (3.53) é equivalente à equação (3.52). Uma demonstração para o desenvolvimento da equação pode ser encontrado em Kotz e Lovelace (1998).

$$p = \Phi[-3(2C_p - C_{pk})] + \Phi(-3C_{pk}) \quad (3.53)$$

Na tabela 1 são apresentados alguns valores de  $C_p$  e  $C_{pk}$  e a quantidade de itens não conformes por milhão (ppm).

**Tabela 1: Relação de  $C_p$  e  $C_{pk}$  com a produção de não conformes ppm.**

$C_p/C_{pk}$	1	1.15	1.2	1.25	1.3	1.35	1.4	1.45	1.5	1.55	1.6
1	2700										
1.15	1398	561									
1.2	1363	369	318								
1.25	1353	306	207	177							
1.3	1351	287	172	114	96						
1.35	1350	282	163	95	61	51					
1.4	1350	281	160	90	51	32	27				
1.45	1350	280	159	89	49	27	17	14			
1.5	1350	280	159	88	48	26	14	8	7		
1.55	1350	280	159	88	48	26	14	7	4	3	
1.6	1350	280	159	88	48	26	13	7	4	2	2

Um outro índice eficiente para a análise do processo é o índice  $C_{pm}$  que avalia a proximidade do valor alvo do processo (Montgomery, 2009). Este índice é calculado pela expressão:

$$C_{pm} = \frac{LSE - LIE}{6\sqrt{\sigma^2 + (\mu - \mu_0)^2}} \quad (3.54)$$

onde,

$\mu_0$  – Valor alvo do processo.

Pela definição do índice  $C_{pm}$ , um aumento na variabilidade do processo faz com o denominador do índice aumente e conseqüentemente o seu valor diminuirá.

Uma vantagem do índice  $C_{pm}$  em relação ao índice  $C_p$  é que fornece uma boa ideia da capacidade do processo, tanto para os processos que se apresentam próximos ao valor nominal quanto para os que se apresentam mais afastados.

Se o processo segue uma distribuição normal e a média do processo está centrada no valor nominal de especificação, o índice  $C_{pm}$  coincide com o índice  $C_p$  (Montgomery, 2009).

Pearl et al. (1992) propôs o índice de capacidade do processo  $C_{pkm}$  de equação:

$$C_{pkm} = \frac{C_{pk}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu - \mu_0}{\sigma}\right)^2}} \quad (3.55)$$

Este índice também é conhecido como índice de capacidade do processo de terceira geração (Montgomery, 2009) e coincide com o índice  $C_{pm}$  quando o processo se encontra centrado no valor alvo.

Vännman (1995) construiu uma fórmula única da qual podem ser derivados os índices de capacidade. Os quatro índices apresentados ( $C_p$ ,  $C_{pk}$ ,  $C_{pm}$  e  $C_{pkm}$ ) poderiam ser vistos como casos particulares. A fórmula de Vännman é definida pela expressão:

$$C_p(u, v) = \frac{d - u|\mu - m|}{3\sqrt{\sigma^2 + v(\mu - \mu_0)^2}} \quad (3.56)$$

onde,

$\mu$  – Média do processo;

$\sigma$  – Desvio padrão do processo;

$d = \frac{LSE - LIE}{2}$  – Metade do intervalo de especificação;

$m = \frac{LSE + LIE}{2}$  – Ponto médio entre os limites de especificação;

$u, v \geq 0$ .

Substituindo  $u$  e  $v$  por combinações de 0 e 1 na equação 3.56, chegamos aos índices de capacidade já apresentados:  $C_p(0, 0) = C_p$  ;  $C_p(1, 0) = C_{pk}$  ;  $C_p(0, 1) = C_{pm}$  ;  $C_p(1, 1) = C_{pkm}$ .

Muitas vezes, pelo desconhecimento dos métodos de análise da capacidade de processos não-normais, assumem-se processos como sendo normalmente distribuídos e utilizam-se um ou mais índices citados anteriormente para analisar a capacidade de produção de itens não conformes. Porém essa prática pode gerar interpretações erradas



sobre a capacidade do processo, já que os índices  $Cp$ ,  $Cpk$ ,  $Cpm$  e  $Cpkm$  supõem normalidade da característica de qualidade em estudo (Somerville e Montgomery, 1996-1997). Assim é necessário procurar alternativas que utilizem as distribuições adequadas. As já apresentadas transformações de Box-Cox, em que dados que não são normalmente distribuídos são convertidos em dados que apresentam distribuição normal, têm sido utilizadas, pois são práticas e fáceis de aplicar.

Em 1989, Clements propôs um método simples de cálculo dos índices  $Cp$  e  $Cpk$  para qualquer tipo de distribuição dos dados de interesse usando a família de curvas de Pearson (Montgomery, 2009). Essa família de curvas foi publicada em 1893, pelo matemático Karl Pearson, e inclui diversas distribuições, sendo elas a normal, a lognormal, a t-student, a  $F$ , a beta e a gama.

O índice  $Cp$  de Clements é definido pela expressão:

$$Cp' = \frac{LSE - LIE}{F_{99,865} - F_{0,135}} \quad (3.57)$$

onde,

$F_{\alpha}$  – Percentil na  $\alpha$ -ésima posição do processo.

Mas como o índice  $Cp'$  considera apenas a dispersão do processo e não leva em conta a sua posição em relação aos limites de especificação, este pode levar a uma interpretação errada da capacidade do processo. Considerando-se também a posição do processo, tem-se o índice  $Cpk'$  de Clements, que é definido pela expressão:

$$Cpk' = \min \left( \frac{M - LIE}{M - F_{0,135}}, \frac{LSE - M}{F_{99,865} - M} \right) \quad (3.58)$$

onde,

$M$  – Mediana do processo.

Quando a distribuição dos dados é normal, a distância entre a mediana e cada um dos limites de especificação é igual a  $3\sigma$ . Assim, o índice  $Cp'$  de Clements reduz-se ao índice  $Cp$  tradicional. Nesta situação, o índice  $Cpk'$  de Clements também se reduz ao índice  $Cpk$  tradicional.

Posteriormente Pearn e Kotz (1992) e Pearn e Chen (1997), baseados no método de Clements, propuseram uma generalização da formulação única mostrada na expressão

(3.56), da qual se obteriam quatro índices para dados com distribuição não normal. Essa generalização é dada pela expressão

$$\begin{aligned}
 Cp'(u, v) &= \\
 &= (1 - u) \times \frac{LSE - LIE}{6 \sqrt{\left[\frac{F_{99,865} - F_{0,135}}{6}\right]^2 + v(M - \mu_0)^2}} + u \times \\
 &\times \min \left\{ \frac{LSE - M}{3 \sqrt{\left[\frac{F_{99,865} - M}{3}\right]^2 + v(M - \mu_0)^2}}, \frac{M - LIE}{3 \sqrt{\left[\frac{M - F_{0,135}}{3}\right]^2 + v(M - \mu_0)^2}} \right\}
 \end{aligned} \tag{3.59}$$

Substituindo  $(u, v)$  pelas diferentes combinações de 0 e 1, obtêm-se os quatro índices equivalentes aos índices para distribuições normais, que podem ser interpretados da mesma forma, porém atendendo a qualquer distribuição, não se restringindo apenas à normal.

Pearn e Chen (1997), fazendo uso da formulação apresentada pela equação 3.56, propuseram uma generalização que atende a casos em que a normalidade não seja verificada:

$$C_{Np}(u, v) = \frac{d - u|M - m|}{3 \sqrt{\left[\frac{F_{99,865} - F_{0,135}}{6}\right]^2 + v(M - \mu_0)^2}} \tag{3.60}$$

Análogo ao método anterior, substituindo  $(u, v)$  pelas combinações de 0 e 1, obtemos os quatro índices equivalentes aos índices para distribuições normais, que podem ser interpretados da mesma forma.

Outro método foi proposto por Chen e Ding (2001) e considera, no cálculo, a variabilidade do processo, a distância entre a média do processo e o valor nominal e a proporção de itens não conformes, obtendo-se o índice  $S_{pmk}$  que atende a qualquer distribuição de dados e considera, no seu cálculo, a variabilidade do processo, a distância da média do processo em relação ao valor nominal e a proporção de não conformes. Esse índice é dado pela equação:

$$S_{pmk} = \frac{\Phi^{-1} \left( \frac{1 + F(LSE) - F(LIE)}{2} \right)}{3\sqrt{1 + \left( \frac{\mu - \mu_0}{\sigma} \right)^2}} \quad (3.61)$$

onde,

$F(x)$  - função de distribuição acumulada do processo.

A interpretação do índice  $S_{pmk}$  é a mesma dos demais índices apresentados.

Assim, quando os dados seguem distribuição normal devem usar-se os índices de capacidade para processos normais, nomeadamente,  $C_p$ ,  $C_{pk}$ ,  $C_{pm}$  ou  $C_{pkm}$ . Quando os dados não seguem distribuição normal, devem-se usar os índices de capacidade de processos não-normais, nomeadamente,  $C_{p'}$ ,  $C_{pk'}$ ,  $C_{Np}$  ou  $S_{pmk}$ .

### 3.5. Análise dos Sistemas de Medição

Ao iniciarmos uma análise nos sistemas de medição de uma organização, é útil identificarmos as prioridades para os quais os sistemas de medição devem, inicialmente, focar. A variação total (ou final) é baseada na combinação da variação do processo e do sistema de medição

$$\sigma_{total} = \sqrt{\sigma_{processo}^2 + \sigma_{MSA}^2} \quad (3.62)$$

Quando o CEP é aplicado para controlar o processo, e a carta de controlo indica que o processo está sob controlo estatístico (estável) e a variabilidade total é aceitável, o sistema de medição pode ser considerado aceitável para o uso e não requer uma re-análise separada. Se uma condição está fora de controlo ou uma não conformidade for detetada, devemos primeiro analisar o sistema de medição.

O principal ponto para a análise do sistema de medição consiste em interpretarmos o sistema de medição como um processo. Desta forma, é importante destacar que não estamos a avaliar simplesmente os equipamentos, mas o processo no qual utilizamos os equipamentos, o método e as pessoas para obtermos o resultado da medição.

Define-se Sistema de Medição como um conjunto de instrumentos ou dispositivos de medição, padrões, operações, métodos, *software*, pessoal, ambiente e premissas utilizadas para quantificar a unidade de medição ou corrigir a avaliação de uma característica.

GUM (2008) define Medição como o conjunto de operações cujo objetivo é determinar o valor de uma grandeza. Estas operações podem ser realizadas automaticamente.

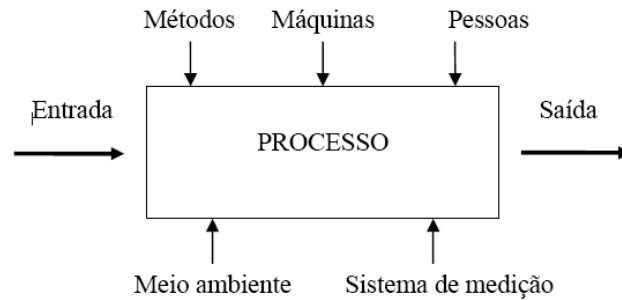


Figura 14 – Representação genérica de um processo ou sistema.

O objetivo de uma medição é determinar o valor de uma grandeza a ser medida. Esta medição começa com uma apropriada especificação da grandeza, do método e procedimento de medição. Um sistema de medição ideal produziria somente medições “corretas” cada vez que fosse utilizado. No entanto, os sistemas de medição com tal propriedade não existem. O erro de medição é definido como mostra a Figura 15.

Qualquer medição tem imperfeições que dão origem a erros no resultado da medição. Tradicionalmente, um erro é visto como tendo duas componentes: uma aleatória e outra sistemática.

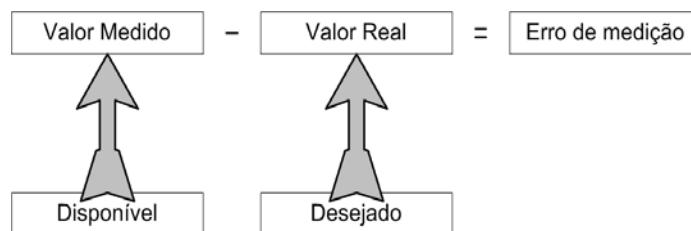


Figura 15 – Definição de erro de medição (Fonte: <http://www.portaction.com.br> acessado em 01 de Novembro de 2013).

O erro aleatório é aquele que ocorre de forma inesperada e com a intensidade que danifica as nossas medições. Este erro representa as pequenas variações que ocorrem em medidas repetidas de uma grandeza. Estas variações têm como causa, alterações ambientais ou espaciais, variação devido ao equipamento de medição, interferência elétrica entre

outras. Embora não seja possível compensar o erro aleatório, este pode geralmente ser reduzido se aumentarmos o número de observações ou se melhorarmos a tecnologia do sistema de medição (melhor ambiente, novos equipamentos ou formação dos técnicos). Interpretamos o erro aleatório como uma variável aleatória com média zero.

O erro sistemático é aquele que ocorre em todas as medições mais ou menos com a mesma intensidade. Assim como o erro aleatório, o erro sistemático não pode ser eliminado, porém pode ser reduzido.

Abaixo apresenta-se o diagrama de Ishikawa (espinha de peixe) para descrever as principais componentes do erro de medição (Figura 16):

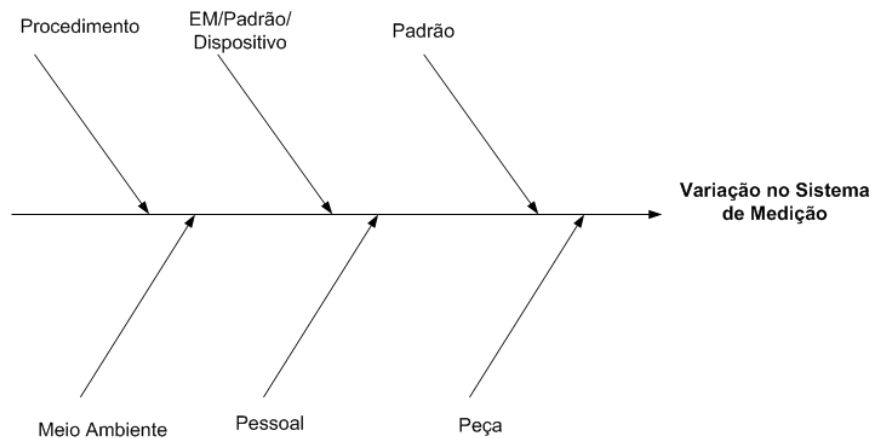


Figura 16 – Diagrama de Ishikawa genérico.

Um sistema de “má qualidade” poderá mascarar a variação real do processo ou produto conduzindo a conclusões erradas. Um bom sistema de medição é essencial para assegurar a avaliação do desempenho de um produto/processo. A capacidade do sistema de medição é um requisito básico para a melhoria da qualidade (Montgomery e Runger, 2003; Hamada e Weerahandi, 2000; Aiag, 2002).

Apresentam-se algumas propriedades que definem um bom sistema de medição:

- O sistema de medição deve estar sob controlo estatístico. Isto significa que sob condições de repetibilidade, as variações do sistema de medição são devidas a causas comuns e não a causas especiais;
- Para o controlo do produto, a variabilidade do sistema de medição deve ser pequena comparada com limites de especificação. Deve-se comparar a variabilidade do sistema de medição com as tolerâncias do produto;

- Para o controlo do processo, a variabilidade do sistema de medição deve demonstrar uma resolução efetiva e pequena comparada com a variação do processo de manufatura. Deve-se comparar a variabilidade do sistema de medição com 6-sigma da variação do processo e/ou variação total.

A Figura 17 apresenta um resumo da avaliação do erro de medição:

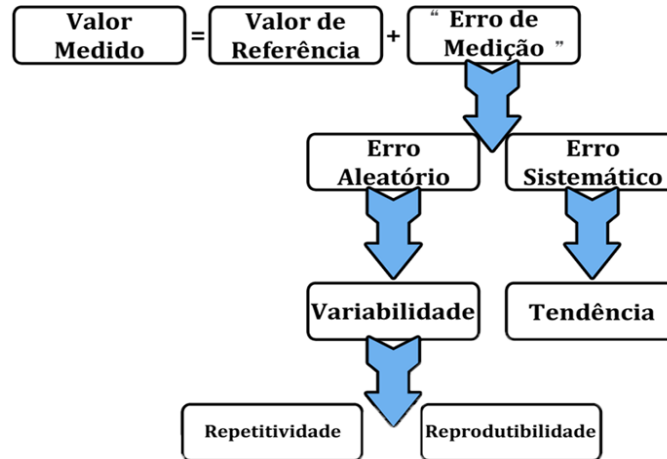


Figura 17 – Avaliação do erro de medição (Fonte: <http://www.portaaction.com.br> acessado em 01 de Novembro de 2013).

Um sistema de medição deve ser avaliado e monitorizado para assegurar o correto funcionamento. A capacidade de um sistema de medição deve ser avaliada através de estudos chamados de curto prazo. Os tipos de estudos de curto prazo são tendência, repetibilidade e reprodutibilidade (Burdick, Borrer e Montgomery, 2003; Aiag, 2002).

### 3.5.1. Estudos de repetibilidade e reprodutibilidade

O estudo de Repetibilidade e Reprodutibilidade (*R&R*) é um método de análise de sistemas de medição. Tanto a repetibilidade quanto a reprodutibilidade é mensurada em função da dispersão dos valores medidos por um sistema de medição. A combinação dos dois fatores permite calcular a variabilidade de um sistema de medição e dá origem ao estudo de *R&R*. O estudo de *R&R* é um método quantitativo, com abordagem estatística. A repetibilidade caracteriza o erro aleatório, de causas comuns, dentro do sistema de medição. A reprodutibilidade refere-se à variação da média, entre sistemas de medição. O objetivo do estudo *R&R* é determinar se a variabilidade do sistema de medição é relativamente menor que a variabilidade do processo monitorizado (Burdick, Borrer e Montgomery, 2003; Aiag, 2002).

Nos estudos de *R&R*, o instrumento de medição é usado para medir, repetidas vezes, as amostras de um produto. As medições podem ser feitas em diferentes períodos de tempo, por diferentes operadores e com diferentes ajustes do processo. A repetibilidade refere-se à variabilidade característica do instrumento de medição, e decorre da sua capacidade de fornecer leituras muito próximas, em repetidas vezes, sob as mesmas condições. Um sistema de medição possui repetibilidade se nenhuma causa especial estiver presente no resultado das medições. Isto é, não existe diferença significativa entre as diferentes medidas do equipamento ou do mesmo operador (VIM, 2008).

A reprodutibilidade refere-se à capacidade de diferentes avaliadores produzirem resultados consistentes, quando utilizam os mesmos equipamentos e procedimentos. Refere-se à capacidade de um sistema de medição apresentar os mesmos resultados a partir de mudanças nas condições de medição. A reprodutibilidade reflete a variabilidade provocada pela mudança de operadores, período de tempo, ou ajustes dos processos. Um sistema de medição possui reprodutibilidade se não houver diferença significativa entre as medidas feitas por diferentes operadores (VIM, 2008).

Aiag (2002) apresenta três métodos de análise para estudos de *R&R*. O primeiro é o Método da Amplitude, também denominado estudo de curto prazo. Neste método não é possível decompor a variabilidade em repetibilidade e reprodutibilidade, sendo um método usado para detetar causas assinaláveis.

O segundo é o Método da Média e da Amplitude, também denominado estudo formal. Neste método é possível quantificar os componentes de repetibilidade e reprodutibilidade das variabilidades. O estudo formal não avalia a interação entre os dois componentes; o método pode ser usado para detetar tanto causas assinaláveis quanto de capacidade do sistema de medição.

O terceiro método é o da Análise e Variância (ANOVA), sendo este o método mais usado para a análise de estudos de *R&R*. Usando a ANOVA, a variabilidade pode ser decomposta em repetibilidade e reprodutibilidade, sendo possível também avaliar a interação entre os dois componentes. A ANOVA permite estimativas mais precisas da variabilidade do sistema através do cálculo do erro aleatório, obtido com as repetições. O erro de medição é composto pela dispersão do instrumento, pelo efeito do operador e pelo erro aleatório, devido às replicações (Aiag, 2002).

Na ANOVA os resíduos devem ser normais, independentes e homocedásticos (ter idêntica variância) para os diferentes níveis dos fatores. Esta afirmação pode ser verificada através da análise dos resíduos. O resíduo é determinado pela diferença entre um valor observado da característica de qualidade e o valor estimado pelo modelo estatístico adotado. A normalidade pode ser verificada através do gráfico dos resíduos em papel de probabilidade normal e por um teste (Shapiro-Wilk). A homogeneidade das variâncias pode ser verificada através do gráfico de resíduos *versus* valores estimados e por um teste (Levene). A independência pode ser verificada através do gráfico de resíduos *versus* ordem temporal de recolha dos dados (Montgomery e Runger, 2003). Desvios moderados à normalidade não implicam uma séria violação do pressuposto (Montgomery, 2001).

A experiência para o estudo de R&R utiliza a ANOVA de dois fatores. O primeiro fator é a Peça ou Amostra (P) e o outro o Avaliador ou Operador (A).

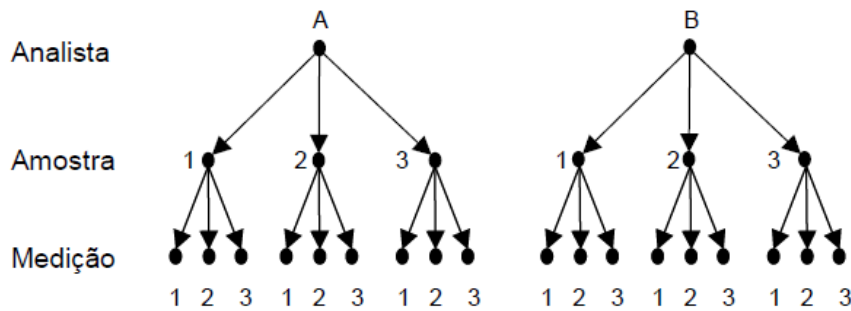


Figura 18 – Modelo clássico – factores com efeitos fixos (Fonte: Domenech, [www.midomenech.com.br](http://www.midomenech.com.br)).

A Tabela 2 apresenta um arranjo típico para os dados de uma experiência que envolva dois factores (Montgomery e Runger, 2003).

**Tabela 2: Arranjo geral das variáveis de resposta para a ANOVA dois fatores (Adaptado de Montgomery e Runger, 2003).**

		Fator Peça/Amostra			
		1	2	...	J
Fator Avaliador/Analista	1	$x_{111}, x_{112}, \dots, x_{11K}$	$x_{121}, x_{122}, \dots, x_{12K}$		$x_{1J1}, x_{1J2}, \dots, x_{1JK}$
	2	$x_{211}, x_{212}, \dots, x_{21K}$	$x_{221}, x_{222}, \dots, x_{22K}$		$x_{2J1}, x_{2J2}, \dots, x_{2JK}$
	:				
	I	$x_{I11}, x_{I12}, \dots, x_{I1K}$	$x_{I21}, x_{I22}, \dots, x_{I2K}$		$x_{IJ1}, x_{IJ2}, \dots, x_{IJK}$



O modelo estatístico para a variável de resposta é dado pela equação (3.63). O modelo clássico considera fatores com efeitos fixos. O efeito é considerado fixo quando os níveis incluem as possibilidades do fator; isto é, todos os avaliadores que operam o sistema são incluídos e cada avaliador avalia as mesmas peças padronizadas. Quando os avaliadores ou as peças são amostras escolhidas aleatoriamente de uma população maior, os efeitos são ditos aleatórios (Montgomery e Runger, 2003).

$$x_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}, \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, I \\ j = 1, 2, \dots, J \\ k = 1, 2, \dots, K \end{cases} \quad (3.63)$$

onde:

$\mu$  – Média global dos dados;

$\tau_i$  – Efeito do  $i$ -ésimo avaliador/analista;

$\beta_j$  – Efeito da  $j$ -ésima peça/amostra;

$(\tau\beta)_{ij}$  – Efeito da interação entre o avaliador/analista  $i$  e a peça/amostra  $j$ ;

$\varepsilon_{ijk}$  – Erro aleatório normalmente distribuído, com média nula e dado pela expressão (3.64).

$$\varepsilon_{ijk} = x_{ijk} - \bar{x}_{ij} \quad (3.64)$$

onde:

$\bar{x}_{ij}$  – Valor esperado para a característica de qualidade.

A ANOVA testa se os efeitos dos fatores e da interação são iguais a zero, isto é:

$$H_0: \tau_i = 0, i = 1, 2, \dots, I \Leftrightarrow \text{todos os níveis do fator } \tau \text{ têm igual média} \quad (3.65)$$

$H_1$ : Nem todos os níveis do fator  $\tau$  têm igual média

$$H_0: \beta_j = 0, j = 1, 2, \dots, J \Leftrightarrow \text{todos os níveis do fator } \beta \text{ têm igual média} \quad (3.66)$$

$H_1$ : Nem todos os níveis do fator  $\beta$  têm igual média

$$H_0: (\tau\beta)_{ij} = 0, i = 1, \dots, I \text{ e } j = 1, \dots, J \Leftrightarrow \text{Não há interação entre os fatores } \tau \text{ e } \beta \quad (3.67)$$

$H_1$ : Existe interacção entre o fator  $\tau$  e  $\beta$

As médias quadráticas são dadas por:

$$MQA = \frac{JK \sum_{i=1}^I (\bar{x}_{i..} - \bar{x}_{...})^2}{I - 1} \quad (3.68)$$

$$MQP = \frac{IK \sum_{j=1}^J (\bar{x}_{.j.} - \bar{x}_{...})^2}{J - 1} \quad (3.69)$$

$$MQAP = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (\bar{x}_{ij.} - \bar{x}_{i..} - \bar{x}_{.j.} + \bar{x}_{...})^2}{(I - 1)(J - 1)} \quad (3.70)$$

$$MQR = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (x_{ijk} - \bar{x}_{ij.})^2}{IJ(K - 1)} \quad (3.71)$$

Se as hipóteses nulas, formuladas nas equações (3.65) a (3.67), forem verdadeiras então as médias quadradas expressas nas equações (3.68) a (3.71) são estimadores não tendenciosos da variância do sistema de medição. A Tabela 3 mostra as estimativas dos componentes da variância de cada fonte de variação (Montgomery e Runger, 2003; Aiag, 2002).

**Tabela 3: Componentes da variabilidade de um sistema de medição (Fonte: Montgomery e Runger, 2003; Aiag, 2002).**

Fonte de Variação	Estimativa de Variância
Equipamento	$\tau^2 = MQR$
Avaliador/Analista	$\omega^2 = \frac{MQA - MQAP}{IK}$
Interação $P \times A$	$\gamma^2 = \frac{MQAP - MQR}{K}$
Peça/amostra	$\sigma^2 = \frac{MQP - MQAP}{JK}$

A tabela ANOVA para o modelo da equação (3.63) é apresentada na Tabela 4. O Teste  $F$  determina se os efeitos do avaliador/analista, da peça/amostra e da interação são significativos.

**Tabela 4: Tabela da ANOVA dois fatores (Fonte: Montgomery e Runger, 2003).**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Gl	Média Quadrática	$F_{CAL}$	$F_{TAB}$
Avaliadores	$JK \sum_{i=1}^I (\bar{x}_{i..} - \bar{x}_{...})^2$	$(I - 1)$	$\frac{JK \sum_{i=1}^I (\bar{x}_{i..} - \bar{x}_{...})^2}{I - 1}$	$\frac{MQA}{MQR}$	$F_{\alpha, (I-1), IJ(K-1)}$
Peças	$IK \sum_{j=1}^J (\bar{x}_{.j.} - \bar{x}_{...})^2$	$(J - 1)$	$\frac{IK \sum_{j=1}^J (\bar{x}_{.j.} - \bar{x}_{...})^2}{J - 1}$	$\frac{MQP}{MQR}$	$F_{\alpha, (J-1), IJ(K-1)}$
Avaliadores × Peças	$K \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (\bar{x}_{ij.} - \bar{x}_{i..} - \bar{x}_{.j.} - \bar{x}_{...})^2$	$(I - 1)(J - 1)$	$\frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (\bar{x}_{ij.} - \bar{x}_{i..} - \bar{x}_{.j.} - \bar{x}_{...})^2}{(I - 1)(J - 1)}$	$\frac{MQAP}{MQR}$	$F_{\alpha, (I-1)(J-1), IJ(K-1)}$
Resíduos	$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (x_{ijk} - \bar{x}_{ij.})^2$	$IJ(K - 1)$	$\frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (x_{ijk} - \bar{x}_{ij.})^2}{IJ(K - 1)}$		
Total	$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (x_{ijk} - \bar{x}_{...})^2$	$(IJK - 1)$			

A decomposição da variabilidade de um sistema de medição pode ser vista na Tabela 5. A repetibilidade ou variação do equipamento (ou método) é denominada *VE*. A reprodutibilidade ou variação dos avaliadores (ou operadores) é denominada *VA*. A variação do sistema de medição é avaliada pelo cálculo do *R&R*. A variação total do estudo é denominada *VT*. *VP* é a variação da peça ou processo (ou amostra). Após o cálculo da variabilidade de cada fator que compõe o estudo, pode-se comparar a variabilidade de cada fator com a variabilidade total do sistema de medição.

As componentes da variação do sistema de medição são representadas pelo desvio padrão 5,15 sigma. O desvio padrão é usado porque é mais fácil interpretá-lo do que a variância. O fator 5,15 sigma corresponde ao número de desvios padrão entre os limites de um intervalo de confiança de 99% de uma população normal. O fator 6 sigma pode ser usado para aumentar a cobertura da variação total para 99,73% (Aiag, 2002).

**Tabela 5: Componentes da variabilidade de um sistema de medição (Fonte: Aiag, 2002).**

Fonte de Variação	Desvio Padrão 5,15 sigma
Repetibilidade	$VE = 5,15 \times \sqrt{MQR}$
Reprodutibilidade	$VA = 5,15 \times \sqrt{\frac{MQA - MQAP}{IK}}$
Interação $P \times A$	$VAP = 5,15 \times \sqrt{\frac{MQAP - MQR}{K}}$

Peça/Amostra	$VP = 5,15 \times \sqrt{\frac{MQP - MQAP}{JK}}$
R&R	$R\&R = \sqrt{(VE)^2 + (VA)^2 + (VAP)^2}$
Total	$VT = \sqrt{(R\&R)^2 + (VP)^2}$

Os valores dessas percentagens devem ser usados para determinar se o sistema de medição é aceitável ou não. A soma das percentagens de cada componente da variação total não totaliza 100%. No caso de ocorrer um valor negativo sob a raiz quadrada, a variação do fator correspondente deve ser considerada nula.

A Tabela 6 apresenta a contribuição de cada fonte de variação do sistema de medição (Aiag, 2002).

**Tabela 6: Percentagem de contribuição para a variância de um sistema de medição (Fonte: Aiag, 2002).**

Fonte de Variação	Variância	Percentagem de Contribuição
Repetibilidade	$\tau^2 = MQR$	$100 \times \frac{\tau^2}{VT^2}$
Reprodutibilidade	$\omega^2 = \frac{MQA - MQAP}{IK}$	$100 \times \frac{\omega^2}{VT^2}$
Interação $P \times A$	$\gamma^2 = \frac{MQAP - MQR}{K}$	$100 \times \frac{\gamma^2}{VT^2}$
Peça/Amostra	$\sigma^2 = \frac{MQP - MQAP}{JK}$	$100 \times \frac{\sigma^2}{VT^2}$
R&R	$R\&R^2 = \tau^2 + \omega^2 + \gamma^2$	$100 \times \frac{R\&R^2}{VT^2}$
Total	$VT^2 = R\&R^2 + \sigma^2$	

Em geral, a interação não deve ser significativa. Caso isso ocorra, deve-se verificar se houve falhas no planeamento e execução das experiências. No caso de interação não significativa, é recomendável unificar as somas de quadrados. A unificação consiste em somar a soma de quadrados da interação *SQAP* à soma de quadrados dos resíduos *SQR*. Da mesma forma, devem-se somar os graus de liberdade para a nova formulação. A adição das somas de quadrados e o novo número de graus de liberdade geram novos valores para as médias quadráticas e o novo número de graus de liberdade geram novos valores para as médias quadráticas e aos correspondentes valores calculados de *F* (Aiag, 2002).

Para um sistema de medição cujo propósito é analisar um processo, uma regra geral para aceitar um sistema de medição é definido na Tabela 7.

**Tabela 7: Critérios para a análise do R&R (Adaptado de Aiag, 2002).**

<i>R&amp;R</i>	Decisão	Comentários
$R\&R < 10\%$	Aceitável	Recomendável, especialmente útil quando tentamos ordenar ou classificar peças ou quando for requerido um controlo apertado do processo.
$10\% \leq R\&R \leq 30\%$	Aceitável para algumas aplicações	A decisão deve ser baseada primeiro, por exemplo, na importância da aplicação da medição, custo do dispositivo de medição, custo do retrabalho ou reparo. O sistema de medição deve ser aprovado pelo cliente.
$R\&R > 30\%$	Inaceitável	Todos os esforços devem ser tomados para melhorar o sistema de medição. Esta condição pode ser resolvida através de uma estratégia apropriada para a medição; por exemplo, utilizar a média de diversas medições da mesma característica da mesma peça a fim de reduzir a variabilidade da medida final.

Diferentes critérios podem ser usados para a avaliação da capacidade do sistema de medição. Os mais usados são: (i) Índice de Capacidade de Medição ( $ICM_1$ ) que representa a percentagem de variabilidade do processo; (ii) Índice de Capacidade de Medição ( $ICM_2$ ) que representa a percentagem da amplitude da especificação do processo; (iii) Razão Sinal-Ruído (*SNR*) ou número de categorias distintas (*ndc*).

Os indicadores de capacidade dos sistemas de medição são calculados da seguinte forma:

$$ICM_1 = \%R\&R \quad (3.72)$$

$$ICM_2 = \frac{R\&R}{LSE - LIE} \quad (3.73)$$

$$ndc = \sqrt{2} \times \frac{VP}{R\&R} \quad (3.74)$$

O  $ICM_1$  indica a distorção da variação do processo devido ao sistema de medição; o  $ICM_2$  mostra a habilidade do instrumento de classificar os produtos frente às especificações; o  $ndc$  reflecte a capacidade do sistema de medição de discriminar categorias dentro da variação do processo. A Tabela 8 apresenta critérios de decisão recomendados para avaliação de um sistema de medição (Burdick, Borror e Montgomery, 2005; Aiag, 2002).

**Tabela 8: Critérios de aceitação para a capacidade de sistemas de medição (SM) (Adaptado de Burdick, Borror e Montgomery, 2005; Aiag, 2002).**

Critérios	Decisão	Observação
$ICM_1 \leq 0,1$	SM Aprovado	
$0,1 < ICM_1 \leq 0,3$	SM pode ser Aprovado	Depende da capacidade do processo e dos custos de seleção do produto
$ICM_1 > 0,3$	SM Reprovado	
$ndc \leq 2$	SM Reprovado	
$2 < ndc < 5$	SM pode ser Aprovado	Depende da capacidade do processo e dos custos de seleção do produto
$ndc \geq 5$	SM Aprovado	

### 3.5.2. Modelo da ANOVA sem operador/analista

Na ANOVA a um fator (ANOVA *one-way*) o comportamento da variável de medida é, supostamente, influenciado apenas por um fator (uma variável independente) cujos  $k$  níveis foram aplicados em  $k$  amostras. Nesta situação estamos interessados em testar se  $k=2$  médias populacionais são iguais ou não.

O modelo de um fator aleatório é muito idêntico ao modelo da ANOVA com um efeito fixo.

$$x_{ij} = \mu_i + \alpha_i + \varepsilon_{ij}, \quad \begin{cases} i = 1, \dots, I \\ j = 1, \dots, J \end{cases} \quad (3.75)$$

onde:

$\mu_i = \mu + \alpha_i$  - efeito de se ter seleccionado aleatoriamente o  $i$ -ésimo nível;

$\alpha_i$  - Efeito do  $i$  - ésimo nível do fator peça;

$\varepsilon_{ij}$  - Erro aleatório normalmente distribuído, com média nula.

Assumimos ainda que os erros são mutuamente independentes. Para o efeito  $\alpha_i$  assumimos que tem distribuição Normal com média zero e variância  $\sigma_p^2$ , assumimos também que os efeitos são mutuamente independentes.

Assim, obtém-se a tabela da ANOVA (Tabela 9):

**Tabela 9: Tabela da ANOVA a um fator (Fonte: Aiag, 2002).**

Fator	Soma de Quadrados	GI	Média Quadrática	F
Peça/Amostra	$SQP$	$(I - 1)$	$MQP = \frac{SQP}{I - 1}$	$F^* = \frac{MQP}{MQR}$
Repetibilidade	$SQR$	$I(J - 1)$	$MQR = \frac{SQR}{I(J - 1)}$	

O teste de hipótese, que testa o efeito do fator Amostra, é definido por:

$$H_0: \sigma_p^2 = 0 \Leftrightarrow \text{fator } \alpha \text{ não tem efeito sobre as observações} \quad (3.76)$$

$$H_1: \sigma_p^2 > 0 \Leftrightarrow \text{fator } \alpha \text{ tem efeito sobre as observações}$$

cuja estatística de teste é dada por  $F^* = MQP/MQR$ . A regra de decisão, ao nível de significância  $\alpha$  é:

Se  $F^* \leq F[1 - \alpha; I - 1; I(J - 1)]$ , não rejeitamos  $H_0$ .

Se  $F^* > F[1 - \alpha; I - 1; I(J - 1)]$ , rejeitamos  $H_0$ .

O cálculo da percentagem de contribuição para a variância do sistema de medição é feito através das equações (3.77) a (3.80):

$$VR = \hat{\sigma}_R = \sqrt{MQR} \quad (3.77)$$

$$R\&R = \sqrt{\hat{\sigma}_R^2} = \sqrt{VR} \quad (3.78)$$

$$VP = \hat{\sigma}_P = \sqrt{\frac{MQP - MQR}{J}} \quad (3.79)$$

$$VT = \sqrt{R\&R^2 + VP^2} \quad (3.80)$$

A Tabela 10 apresenta a contribuição de cada fonte de variação do sistema de medição (sem interação).

**Tabela 10: Percentagem de contribuição para a variância de um sistema de medição (Fonte: Aiag, 2002).**

Fonte de Variação	Variância	% de Contribuição
Repetibilidade	$(VR)^2$	$100 \times \frac{(VR)^2}{VT^2}$
Amostra	$(VP)^2$	$100 \times \frac{(VP)^2}{VT^2}$
<i>R&amp;R</i>	$R\&R^2$	$100 \times \frac{R\&R^2}{VT^2}$
Total	$(VT)^2$	

Os critérios para análise do *R&R* já foram apresentados na secção anterior.

### 3.5.3. *R&R* não replicável (Modelo Hierárquico)

Um sistema de medição diz-se não replicável quando os níveis do fator inferior são diferentes para cada nível do fator superior (Figura 19). O modelo hierárquico é recomendado quando as análises são feitas, por exemplo, em amostra destrutiva, ou seja, quando a mesma amostra não pode ser analisada por avaliadores ou operadores distintos.



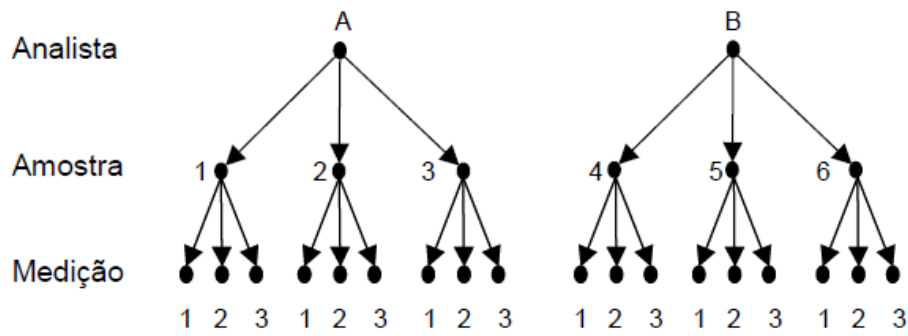


Figura 19 – Modelo hierárquico com os fatores Operador e Amostra (Fonte: Domenech, [www.midomenech.com.br](http://www.midomenech.com.br)).

A primeira medida a tomar antes de se efetuar o estudo *R&R* não replicável é garantir que todas as condições que englobam o teste sejam definidas, padronizadas e controladas, isto é, os operadores devem ter a mesma qualificação, as condições ambientais devem estar bem definidas, as instruções de trabalho devem ser detalhadas e operacionalmente definidas, os equipamentos devem ser calibrados e receber a manutenção adequada, etc.

Uma vez que a peça/amostra não pode ser reavaliada devido à sua destruição ou a alterações na sua estrutura, diversas peças/amostras semelhantes (homogéneas) devem ser recolhidas para o estudo e deve ser feita a suposição de que as peças/amostras são idênticas. Aos conjuntos de peças/amostras homogéneas dá-se o nome de lotes.

No modelo definido para sistemas de medição replicáveis, todas as combinações de níveis entre fatores (peça/amostra e avaliador/técnico/analista) estão bem definidas. Neste caso, temos o cruzamento entre todos os níveis de todos os fatores.

Por outro lado, no modelo definido para sistemas de medição não replicáveis, os níveis do fator lote ocorrem em combinação com os níveis do fator avaliador/técnico/analista, por exemplo, a peça/amostra 1-1 foi medida apenas pelo operador A. Tais arranjos são denominados hierárquicos (nested).

Denotamos por  $x_{ijk}$  o valor da medida da  $k$ -ésima parte, do operador/analista  $i$  para a peça/amostra  $j$

$$x_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_{j(i)} + \varepsilon_{(ij)k}, \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, I \\ j = 1, 2, \dots, J \\ k = 1, 2, \dots, K \end{cases} \quad (3.81)$$

onde:

$\mu$  – média populacional;

$\alpha_i$  – Efeito do  $i$  - ésimo operador (assumimos  $\alpha_i$  tem distribuição normal com média nula e variância  $\sigma_\alpha^2$ );

$\beta_{j(i)}$  – Efeito do  $j$  - ésimo lote hierarquizado sob o  $i$  – ésimo operador;

$\varepsilon_{(ij)k}$  – Erro aleatório associado a cada observação, hierarquizado em relação aos operadores e lotes, normalmente distribuído, com média nula.

Neste caso, a tabela da ANOVA (Tabela 11) fica com a seguinte forma:

**Tabela 11: Tabela da ANOVA (Fonte: Aiag, 2002).**

Fator	Soma de Quadrados	gl	Média Quadrática	F
Operador	$SQA$	$(I - 1)$	$MQO = \frac{SQO}{I - 1}$	$\frac{MQO}{MQR}$
Lote Hierárquico ao Operador	$SQB(A)$	$I(J - 1)$	$MQL(O) = \frac{SQB(A)}{I(J - 1)}$	$\frac{MQL(O)}{MQR}$
Repetibilidade	$SQR$	$IJ(K - 1)$	$MQR = \frac{SQR}{IJ(K - 1)}$	
Total	$SQT$	$(IJK - 1)$		

São formuladas duas hipóteses.

O teste de hipótese para o efeito do lote hierarquizado ao operador, é definido por:

$$H_0: \beta_{j(i)} = 0 \quad \forall i, j \tag{3.81}$$

$$H_1: \exists i, j \text{ tal que } \beta_{j(i)} \neq 0$$

cuja estatística de teste é dada por  $F^* = MQL(O)/MQR$ .

O teste de hipótese, que testa o efeito do operador/analista, é definido por:

$$H_0 = \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_I = 0 \tag{3.82}$$

$$H_1: \exists i \text{ tal que } \alpha_i \neq 0$$

cuja estatística de teste é dada por  $F^* = MQO/MQR$ .

Os cálculos dos componentes da variância estão definidos nas equações:

$$VR = \hat{\sigma}_R = \sqrt{MQR} \quad (3.83)$$

$$VO = \sqrt{\frac{MQO - MQL(O)}{JK}} \quad (3.84)$$

$$VP = \sqrt{\frac{MQL(O) - MQR}{K}} \quad (3.85)$$

$$R\&R = \sqrt{VE^2 + VO^2} \quad (3.86)$$

$$VT = \sqrt{R\&R^2 + VP^2} \quad (3.87)$$

A Tabela 12 apresenta a contribuição de cada fonte de variação do sistema de medição não replicável.

**Tabela 12: Percentagem de contribuição para a variância de um sistema de medição não replicável (Fonte: Aiag, 2002).**

Fonte de Variação	Variância	% Contribuição
Repetibilidade	$(VR)^2$	$100 \times \frac{(VR)^2}{VT^2}$
Reprodutibilidade	$(VO)^2$	$100 \times \frac{(VO)^2}{VT^2}$
Peça	$(VP)^2$	$100 \times \frac{(VP)^2}{VT^2}$
R&R	$R\&R^2$	$100 \times \frac{R\&R^2}{VT^2}$

Os critérios para análise do R&R já foram apresentados na secção 3.5.1.

### 3.6. Processo e técnica analítica

Neste trabalho são abordados quatro métodos de análise de concentração nutrientes em águas costeiras e de transição, nomeadamente determinação de nitrito, nitrito+nitrato, fósforo reativo e sílica reativa.

### 3.6.1. Processo de Análise de Amostras Laboratoriais

As amostras podem chegar à Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho (QP) de três formas distintas: entregues diretamente pelo cliente, provenientes de projetos específicos com amostragem efetuada por técnicos da QP ou provenientes de projetos com calendarização periódica de colheita. (PG.REL.10 v.03 Ensaio Físico-químicos).

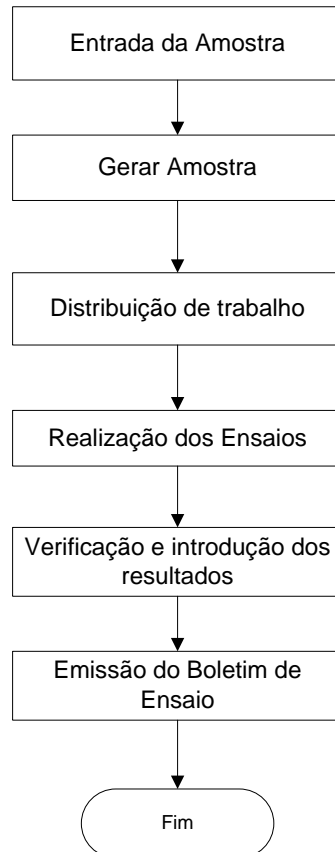


Figura 20 – Fluxograma do processo Ensaio Físico-químicos (Adaptado de PG.REL.10 v03 Ensaio Físico-químicos).

Quando as amostras não são analisadas de imediato ou num prazo de 24 horas, as mesmas são preservadas até à altura da análise por conservação no frio, a temperatura igual ou inferior a  $-20^{\circ}\text{C}$ . O prazo de conservação não deverá exceder os 35 dias no caso da determinação de nitrito, nitrato+nitrito e fósforo reativo (Borges, 2014) ou os 30 dias no caso da determinação da sílica reativa (ISO, 2003). Antes da análise devem-se deixar as amostras atingir a temperatura ambiente, não sendo necessária outra preparação prévia.

O equipamento utilizado para a determinação de nutrientes é o Autoanalisador de Fluxo Segmentado SKALAR San<sup>plus</sup>, composto por amostrador, módulo químico, sistema de

deteção fotométrica contendo filtros de leitura e de correção e sistema de aquisição e registo de dados.

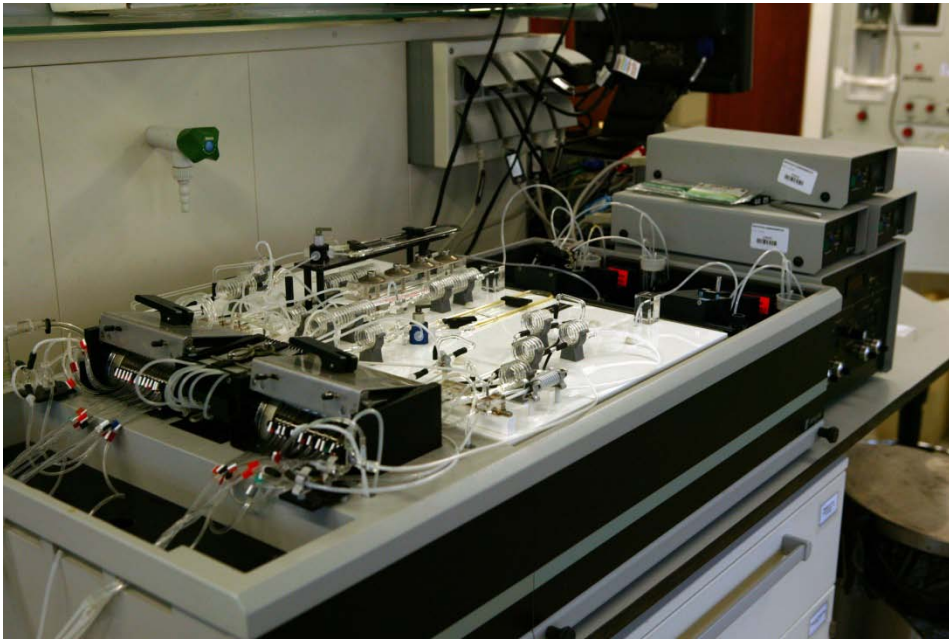


Figura 21 – Autoanalisador de Fluxo Segmentado SKALAR San<sup>plus</sup>.

### 3.6.2. Técnica Analítica

Os métodos utilizados para a determinação de nutrientes são métodos colorimétricos, isto é, são métodos que utilizam a intensidade da cor para determinar a concentração de determinado nutriente presente na solução. A maioria dos métodos utilizados em bioquímica envolve a determinação espectrofotométrica de compostos corados obtidos pela reação entre o composto a ser analisado e o reagente, originando um produto colorido. Trata-se de métodos muito específicos e muito sensíveis. A espectrofotometria, medida de absorção ou transmissão de luz, é uma das técnicas analíticas amplamente utilizadas em laboratórios. Por meio da espectrofotometria, os nutrientes desconhecidos de uma solução podem ser identificados pelos seus espectros característicos.

#### Determinação de nitrito

O método Skalar 461-031, descreve a determinação do nitrito em amostras de água por espectrometria de absorção molecular usando a técnica de análise de fluxo segmentado. O método de análise aplica-se à determinação do nitrito em amostras de água superficial

oceânica, costeira e de transição na gama de concentrações entre 0,100  $\mu\text{mol/L}$  e 5,000  $\mu\text{mol/L}$ . Concentrações mais elevadas são determinadas por diluição apropriada da amostra. O método baseia-se na reação do nitrito com duas aminas aromáticas de modo a formar um composto azoico fortemente corado, de cor púrpura avermelhada (Borges, 2014).

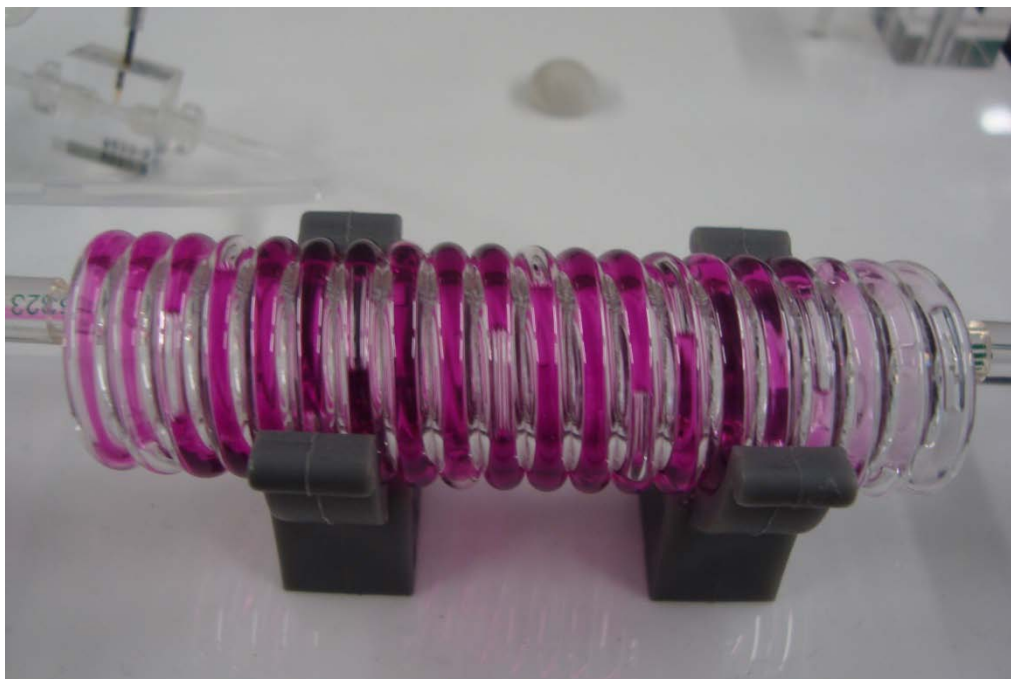


Figura 22 – Detalhe do autoanalisador de Fluxo Segmentado SKALAR San<sup>plus</sup>.

### Determinação de nitrato+nitrito

O método Skalar 461-031, descreve a determinação do nitrato+nitrito em amostras de água por espectrometria de absorção molecular usando a técnica de análise de fluxo segmentado e para a determinação do nitrito+nitrato por cálculo da diferença entre os teores em nitrato+nitrito e nitrito. O método de análise aplica-se à determinação do nitrato+nitrito e nitrato em amostras de água superficial oceânica, costeira e de transição na gama de concentrações entre 0,50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 25,00  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Concentrações mais elevadas de nitrato+nitrito são determinadas por diluição apropriada da amostra. O método de determinação do nitrato+nitrito baseia-se na redução do nitrato a nitrito por contacto com cádmio coperizado seguido da reação do nitrito com duas aminas aromáticas de modo a formar um composto azoico fortemente corado, de cor púrpura avermelhada (Borges, 2014).

### Determinação de fósforo reativo

O método Skalar 503-010w/r, descreve a determinação do fósforo reativo em amostras de água por espectrometria de absorção molecular usando a técnica de análise de fluxo segmentado. O método de análise aplica-se à determinação do fósforo reativo em amostras de água superficial oceânica, costeira e de transição na gama de concentrações entre  $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O presente método pode sobrestimar a presença de orto-fosfato na amostra ao dar resposta a polifosfatos e a fósforo orgânico hidrolisável em meio ácido, razão pela qual o fosfato determinado por esta técnica é denominado fósforo reativo. O método baseia-se na formação de um complexo de antimónio, fósforo e molibdénio que é de seguida reduzido a um outro complexo corado de cor azul, o azul de molibdénio (Borges, 2014).

### Determinação de sílica reativa

O método Skalar 563-051, descreve a determinação da sílica reativa em amostras de água por espectrometria de absorção molecular usando a técnica de análise de fluxo segmentado. O método de análise aplica-se à determinação da sílica reativa em amostras de água superficial oceânica, costeira e de transição na gama de concentrações entre  $0,30 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $15,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O presente método pode sobrestimar a presença de monossilicatos na amostra ao dar resposta ao seu dímero, razão pela qual a sílica determinada por esta técnica é denominada por sílica reativa. O método baseia-se na formação de um complexo de sílica e molibdénio, que é de seguida reduzido a um outro complexo corado de cor azul (Borges, 2014).

### **3.6.3. Aceitação e controlo de qualidade**

O laboratório tem definido procedimentos que estabelecem as medidas a tomar quando são observados valores que não cumprem os critérios de Controlo de Qualidade definidos para os métodos de determinação de nutrientes.

Estes procedimentos são aplicáveis a todos os pontos estabelecidos nas Matrizes de Controlo de Qualidade definidas para os métodos de determinação de nutrientes (Nitrito, Nitrato+Nitrito, Fósforo Reativo e Sílica Reativa, de acordo com as Normas Técnicas NT.LB.01 a NT.LB.05, respetivamente). Os procedimentos definem, para cada um dos pontos do

controlo de qualidade, o modo de proceder e os parâmetros de aceitação/rejeição quando são observados, de forma não sistemática, valores que não cumprem o definido.

O processo de controlo pode ser subdividido em três grandes grupos:

- Análise de materiais de referência que engloba a análise de Materiais de Referência Certificados (MRC) e/ou a participação em Ensaios de Comparação Interlaboratorial (ECI) de modo a avaliar a exatidão dos resultados fornecidos pelo laboratório para cada método de ensaio. A análise dos MRCs consiste na análise de amostras cujo valor de incerteza associada é conhecida, devendo o valor obtido estar contido num intervalo, geralmente definido em certificado;
- Análise de replicados de amostras que pretende avaliar a precisão dos resultados fornecidos. Para cada método de ensaio encontra-se estabelecido o limite de repetibilidade, isto é, o valor máximo (absoluto ou relativo) admitido para diferenças entre replicados de amostras;
- Análise independente de materiais de calibração/padronização que pretende verificar que o processo analítico se mantém sob controlo estatístico e contempla vários pontos:
  - Controlo da calibração: consiste na análise de um Material de Referência (MR) de concentração conhecida. A origem deste MR de controlo deve ser independente da do padrão de calibração. Em condições de rotina a análise deste MR deve ser efetuada a cada lote de amostras analisado. O resultado da calibração é indicado pelo coeficiente de correlação da reta que deve ter o valor mínimo de 0,9990, qualquer que seja o método de ensaio;
  - Brancos: trata-se da leitura de água ultrapura como amostra. Como critério de aceitação foi definido que o valor do branco, em módulo, não deverá ser superior ao limite de deteção do respetivo método;
  - Ensaio de recuperação: consiste na análise de uma amostra fortificada com um padrão de concentração conhecida, devendo a relação entre os valores da amostra fortificada e a amostra nativa estar contida no intervalo 90% - 110%.



## 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos através da aplicação das diferentes técnicas estatísticas e a sua respetiva discussão, passando pela análise da qualidade dos resultados obtidos e a sua aplicabilidade.

Para a determinação de cada analito, foram efetuados três estudos: análise da variabilidade interna do laboratório, análise da variabilidade interna entre analistas do laboratório e análise da variabilidade externa do laboratório.

Para uma visualização geral do comportamento dos dados, foi realizada uma análise preliminar destes utilizando *software* apropriado, Excel, R e Minitab. Na análise exploratória calcularam-se as principais medidas de localização (média, mediana e alguns quantis de interesse), medidas de dispersão (máximo, mínimo, desvio-padrão, coeficiente de variação e desvio inter-quartis quando há muitos *outliers*) e as medidas de assimetria e curtose.

### 4.1. Análise da variabilidade interna do laboratório

Uma das práticas usadas, no Laboratório de Química e Poluição do Meio Marinho, como controlo de qualidade é a análise de replicados. Os replicados são efetuados, no mínimo, em 5% das amostras realizadas.

Com vista a avaliar se a distribuição das duas medições da mesma amostra difere, foi aplicado o teste não paramétrico de Wilcoxon (amostras emparelhadas onde a distribuição normal não se verifica). Este teste permite formular hipóteses sobre a distribuição  $F(X)$ .

As hipóteses estatísticas podem escrever-se como:

$$H_0: F(X_1) = F(X_2) \text{ vs } H_1: F(X_1) \neq F(X_2).$$

Aplicou-se também o teste de Levene com o objetivo de estudar a variabilidade interna do laboratório.

Vamos apresentar um método para estimar a variabilidade associada ao sistema de medição. Neste caso, consideramos que o operador não influencia a medição, facto que nos leva a considerar apenas um operador.

A variação das medidas obtidas por um único analista, utilizando o mesmo método, ao medir repetidas vezes um mesmo analito de uma única amostra dá-se o nome de repetibilidade, tal como referido na secção anterior.

O estudo da repetibilidade foi efetuado com análise de plano cruzado com várias amostras e apenas um analista. Os Indicadores de Capacidade de Medição (ICM) são obtidos através do valor de %R&R; valores < 10% estamos na presença de sistemas de medição aceitáveis.

A distribuição normal é um pressuposto dos métodos utilizados na análise dos sistemas de medição. Quando a normalidade é assumida, sem que ela exista, o método MSA pode superestimar o erro do sistema de medição. A fim de evitar este erro, o primeiro passo a ser realizado é verificar a normalidade dos dados, que no nosso caso será a amplitude das medições. A normalidade deverá ser testada através de um teste de hipóteses para examinar se as observações seguem ou não uma distribuição normal.

Os cálculos, para a determinação do valor da repetibilidade, são realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA).

#### 4.1.1. Nitrito (NO<sub>2</sub>)

A tabela apresentada no Apêndice 1A representa as quantidades de NO<sub>2</sub> em 85 amostras de água salina determinadas em duplicado, recolhidas entre 2011 e 2013:

Pelo teste não paramétrico de Wilcoxon, podemos concluir que as concentrações de NO<sub>2</sub> não sofreram alterações estatisticamente significativas nas duas medições (Mediana X1 = 0,242 e Mediana X2 = 0,255;  $p = 0,612$ ). A Figura 23 ilustra a distribuição nas duas medições.

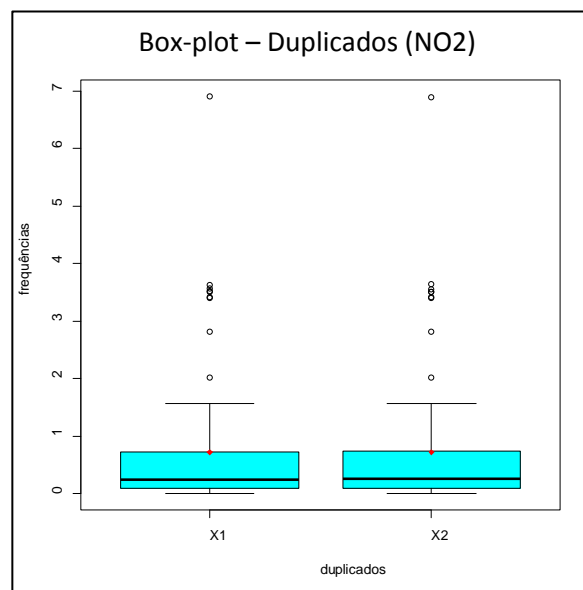


Figura 23 – Box-plot da frequência de concentrações de NO<sub>2</sub>, em medições distintas.

O teste de Levene permite estudar a variabilidade interna do laboratório. Obtivemos a estatística de teste  $W = 3,8528 \times 10^{-5}$  ( $p = 0,995 > \alpha = 0,05$ ) donde não rejeitamos a hipótese de igualdade das variâncias. A figura 24 apresenta os intervalos de confiança para o desvio-padrão dos valores duplicados.

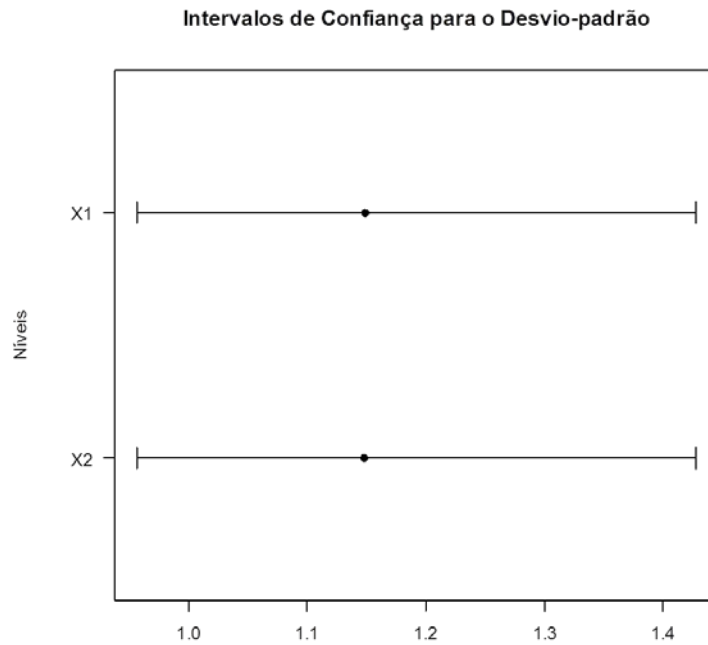


Figura 24 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos valores duplicados na determinação de NO<sub>2</sub>.

A figura seguinte (Figura 25) mostra o histograma dos dados em análise:

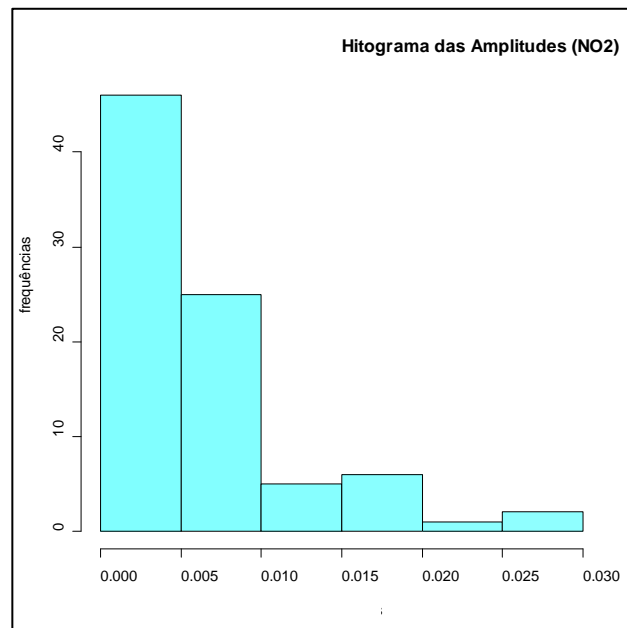
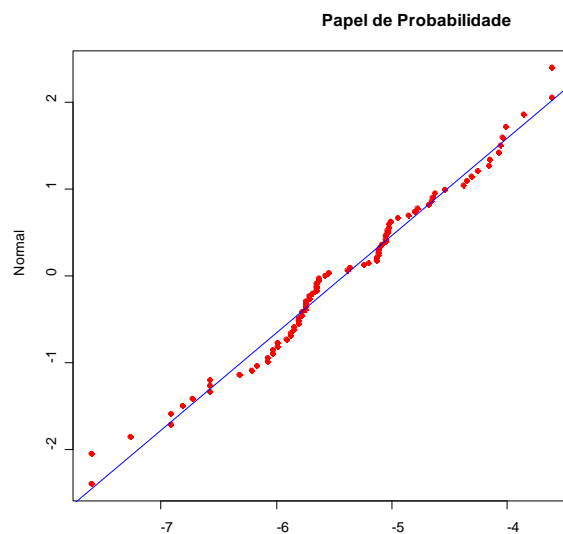


Figura 25 – Histograma das amplitudes dos duplicados na determinação de NO<sub>2</sub>.

A hipótese de que os dados seguem a distribuição normal foi testada através do teste não paramétrico de Shapiro-Wilk; a hipótese de normalidade foi rejeitada ao nível de significância de 5% ( $p = 1,52 \times 10^{-9} < 0,05$ ).

Procedeu-se à transformação dos dados. O valor  $\lambda$  mais indicado é 0 ou seja a transformação logarítmica. Após determinado o valor para a aplicação do método Box-Cox procedeu-se a transformação dos dados e a posterior análise da sua normalidade. A Figura 26 corresponde à representação gráfica das probabilidades da Distribuição Normal para os dados transformados.



**Figura 26 – Papel de Probabilidade - Distribuição Normal (ln (NO2))**

Tendo analisado a normalidade dos dados (logaritmo da amplitude), podemos avaliar a estabilidade do sistema, isto é, vamos verificar se os resultados se encontram sob controlo estatístico.

A figura seguinte (Figura 27) apresenta a carta de controlo de valores individuais onde podemos verificar que todos os ln(amplitudes) estão dentro dos limites de controlo. Assim, concluímos que o sistema de medição está estável relativamente às amplitudes entre duplicados.

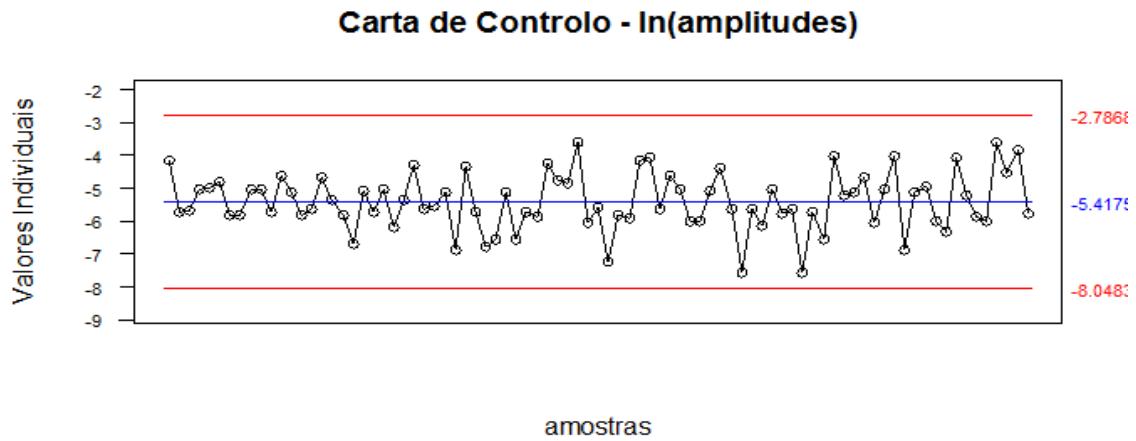


Figura 27 – Carta de Controlo para os valores individuais dos dados ln(amplitudes).

Os cálculos, para a determinação do valor da repetibilidade, foram realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA) e são apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15:

**Tabela 13 – Tabela da ANOVA para os dados transformados ln(NO2)**

ANOVA	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Pr(>F)
Amostras	84	411,719	4,901	153,995	0,000
Repetitividade	85	2,705	0,032		

Verificamos que o fator Amostra teve influência significativa no estudo com  $p < 0,05$ , o sistema de medição é capaz de detetar a variação natural existente entre amostras.

**Tabela 14 – Tabela com os componentes de variação para os dados transformados ln(NO2)**

TABELA DE CONTRIBUIÇÃO		
	Variâncias	Contribuição (%)
Repetitividade	0,032	1,290
Amostras	2,435	98,710
Repetitividade e reprodutibilidade	0,032	1,290
Total	2,467	100

A tabela de contribuição mostra que 1,29% da variação total observada é consequência do sistema de medição (repetibilidade). A maior parte da variação foi devida às amostras analisadas, 98,70%

**Tabela 15 – Tabela da Variação Total para os dados transformados ln(NO2)**

VARIAÇÃO TOTAL		
	Desvio padrão	Variação total (%)
Repetitividade	0,178	11,359
Amostras	1,560	99,353
Repetitividade e reprodutibilidade	0,178	11,359
Total	1,571	100

O Índice de Capacidade de Medição que representa a percentagem de variabilidade do processo apresenta um valor igual a 11,36%, pelo que o sistema de medição pode ser aprovado, mas necessitamos de outro indicador.

O *ndc* foi estimado como sendo igual a 12, logo este sistema de medição é capaz de distinguir a diferença natural existente entre as amostras.

Face aos resultados apresentados, estamos na presença de um sistema de medição aceitável.

#### 4.1.2. Nitrato + Nitrito (NOx)

A tabela apresentada no Apêndice 1B representa as quantidades de NOx em 105 amostras de água salina determinadas em duplicado, recolhidas entre 2011 e 2013.

As concentrações de NOx não sofreram alterações estatisticamente significativas nas duas medições (Mediana X1 = 5,92 e Mediana X2 = 5,83;  $p = 0,097 > \alpha = 0,05$ ). A Figura 28 ilustra a distribuição nas duas medições.

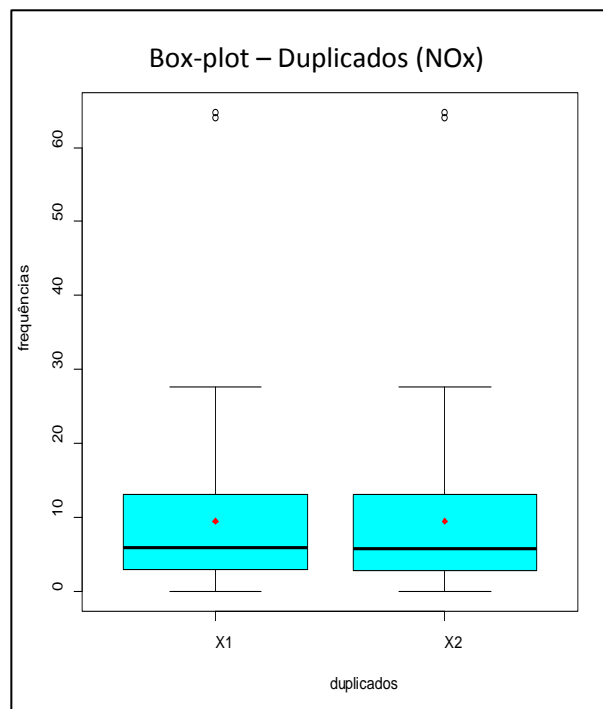


Figura 28 – Box-plot da frequência de concentrações de NOx, em medições distintas.

Através do teste de Levene concluímos que as variâncias entre medidas são iguais, obtivemos a estatística de teste  $W = 0,000226$  ( $p = 0,988 > \alpha = 0,05$ ).

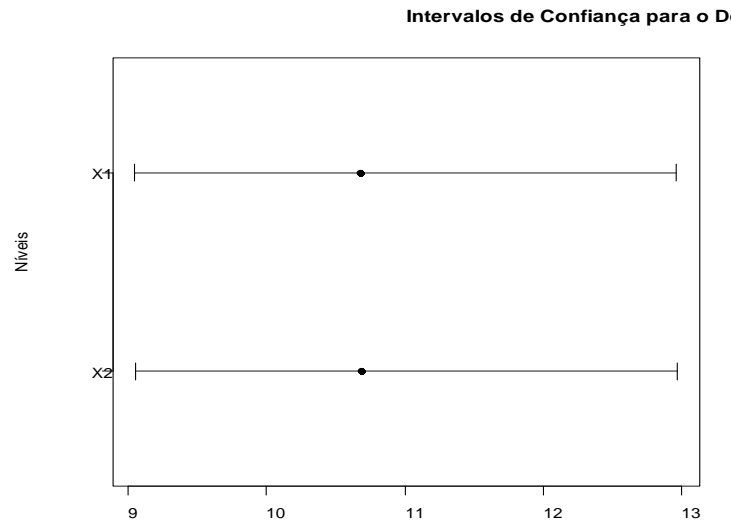


Figura 29 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos valores duplicados na determinação de NOx.

A hipótese de que os dados referentes às amplitudes seguem a distribuição normal foi novamente testada através do teste não paramétrico de Shapiro-Wilk; sendo a hipótese de normalidade rejeitada ao nível de significância de 5%.

A figura seguinte (Figura 30) mostra o histograma dos dados em análise:

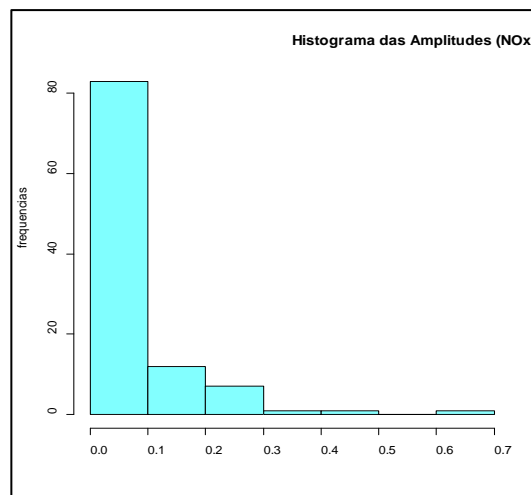


Figura 30 – Histograma das amplitudes dos duplicados na determinação de NOx.

Procedeu-se à transformação dos dados. O valor  $\lambda$  mais indicado é 0 ou seja a transformação logarítmica. Após determinado o valor para a aplicação do método Box-Cox procedeu-se a transformação dos dados e a posterior análise da sua normalidade. A Figura

31 corresponde à representação gráfica das probabilidades da Distribuição Normal para os dados transformados.

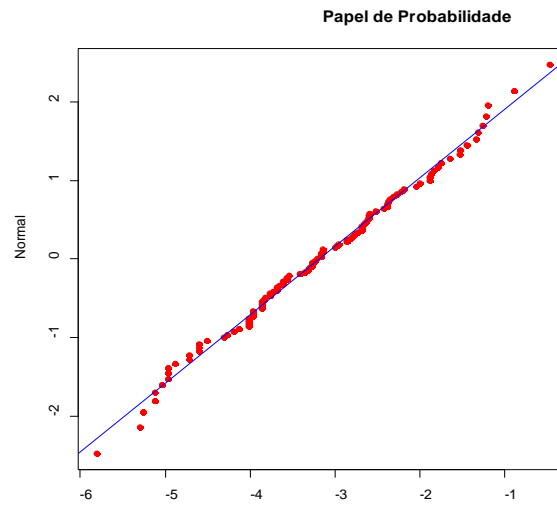


Figura 31 – Papel de Probabilidade - Distribuição Normal (ln(NOx)).

Com um nível de significância de 5% podemos concluir que a distribuição da variável é Normal, uma vez que  $p = 0,7165 > \alpha = 0,05$ .

Tendo verificado a normalidade dos dados (logaritmo da amplitude), podemos avaliar a estabilidade do sistema. A Figura 32 apresenta a carta de controlo de valores individuais onde podemos verificar que todos os ln(amplitudes) estão dentro dos limites de controlo, donde concluímos que o sistema de medição está estável relativamente às amplitudes entre duplicados.

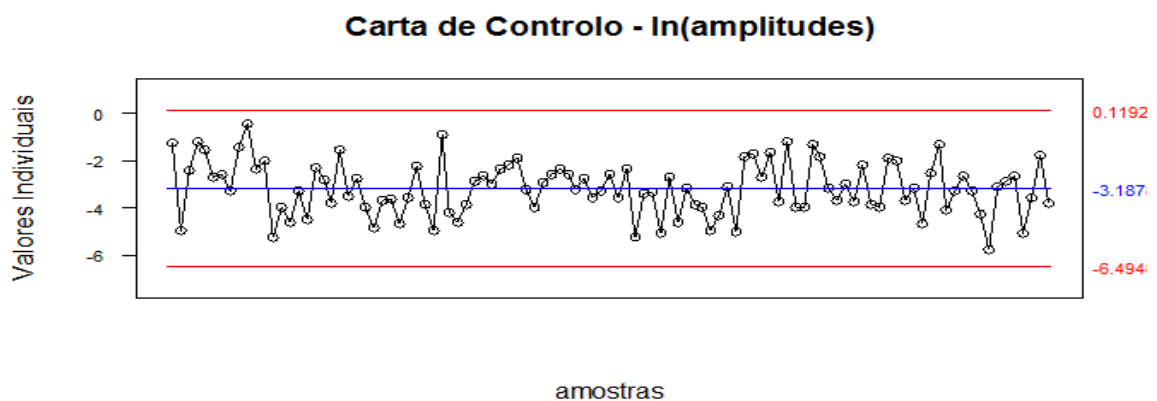


Figura 32 – Carta de Controlo para os valores individuais dos dados ln(amplitudes).



Os cálculos, para a determinação do valor da repetibilidade, foram realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA) e são apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18:

**Tabela 16 – Tabela da ANOVA para os dados transformados  $\ln(\text{NO}_x)$**

ANOVA	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Pr(>F)
Amostra	104	568,984	5,471	224,204	0,000
Repetibilidade	105	2,562	0,024		

Verificamos que o fator Amostra teve influência significativa no estudo com  $p < 0,05$ , o sistema de medição é capaz de detetar a variação natural existente entre amostras.

**Tabela 17 – Tabela com os componentes de variação para os dados transformados  $\ln(\text{NO}_x)$**

TABELA DE CONTRIBUIÇÃO		
	Variâncias	Contribuição (%)
Repetibilidade	0,024	0,888
Amostra	2,723	99,112
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,024	0,888
Total	2,748	100

A tabela de contribuição mostra que 0,89% da variação total observada é consequência do sistema de medição (repetibilidade). A maior parte da variação foi devida às amostras analisadas, 99,11%

**Tabela 18 – Tabela da Variação Total para os dados transformados  $\ln(\text{NO}_x)$**

VARIÇÃO TOTAL		
	Desvio padrão	Varição total (%)
Repetibilidade	0,156	9,424
Amostra	1,650	99,555
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,156	9,424
Total	1,658	100

O Índice de Capacidade de Medição que representa a percentagem de variabilidade do processo apresenta um valor igual a 9,42%.

O  $ndc$  foi estimado como sendo igual a 14, logo este sistema de medição é capaz de distinguir a diferença natural existente entre as amostras.

Face aos resultados apresentados, estamos na presença de um sistema de medição aceitável.

#### 4.1.3. Fósforo Reativo (PO<sub>4</sub>)

A tabela apresentada no Apêndice 1C representa as quantidades de PO<sub>4</sub> em 95 amostras de água salina determinadas em duplicado, recolhidas entre 2011 e 2013.

As concentrações de PO<sub>4</sub> não sofreram alterações estatisticamente significativas nas duas medições (Mediana X<sub>1</sub> = 0,51 = Mediana X<sub>2</sub>;  $p = 0,623 > \alpha = 0,05$ ). A Figura 33 ilustra a distribuição nas duas medições.

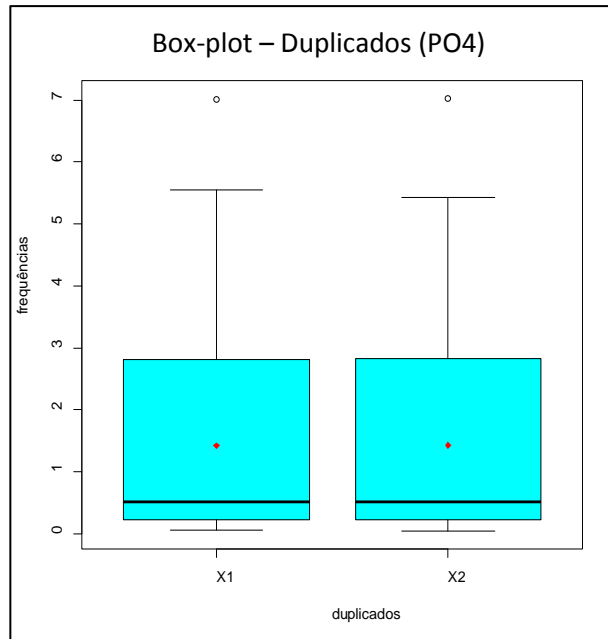


Figura 33 – Box-plot da frequência de concentrações de PO<sub>4</sub>, em medições distintas.

Aplicando, novamente o teste de Levene concluímos que as variâncias entre medidas são iguais, obtivemos a estatística de teste  $W = 0,001034$  ( $p = 0,974 > \alpha = 0,05$ ).

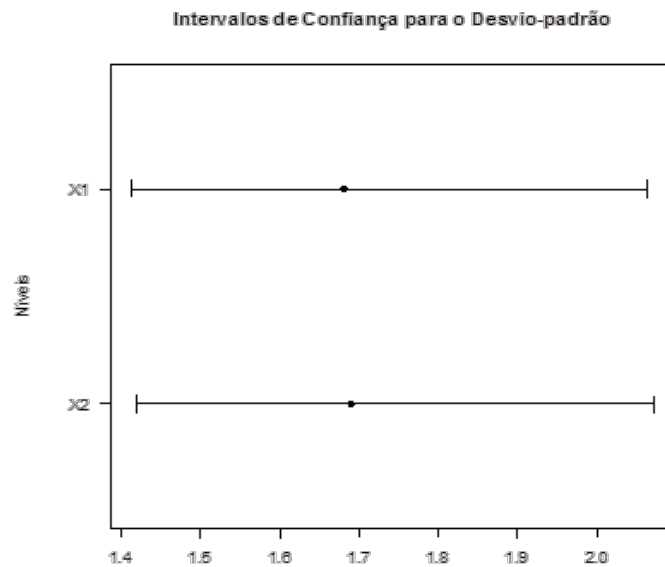


Figura 34 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos valores duplicados na determinação de PO<sub>4</sub>.

A Figura 35 mostra o histograma dos dados em análise:

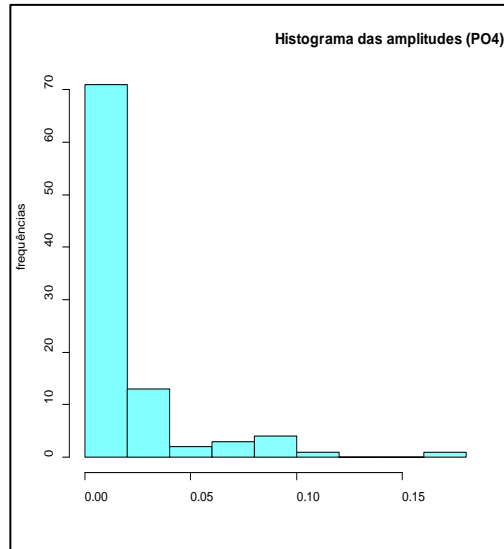


Figura 35 – Histograma das amplitudes dos duplicados na determinação de PO4.

A hipótese de que os dados seguem a distribuição normal foi testada através do teste não paramétrico de Shapiro-Wilk; a hipótese de normalidade foi rejeitada ao nível de significância de 5%. Também nestes dados a transformação indicada foi a logarítmica. A Figura 36 atesta a normalidade dos dados transformados.

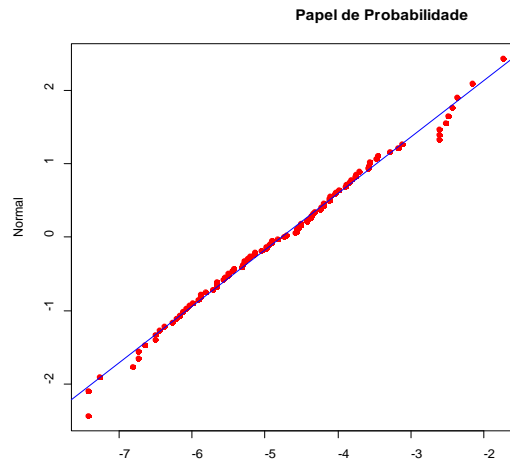


Figura 36 – Papel de Probabilidade - Distribuição Normal (ln(PO4)).

Com um nível de significância de 5% podemos concluir que a distribuição da variável é Normal, uma vez que  $p = 0,6124 > \alpha = 0,05$ .

Tendo analisado a normalidade dos dados (logaritmo da amplitude), podemos avaliar a estabilidade do sistema.

A Figura 37 apresenta a carta de controlo de valores individuais onde podemos verificar que todos os  $\ln(\text{amplitudes})$  estão dentro dos limites de controlo, donde concluímos que o sistema de medição está estável relativamente às amplitudes entre duplicados.

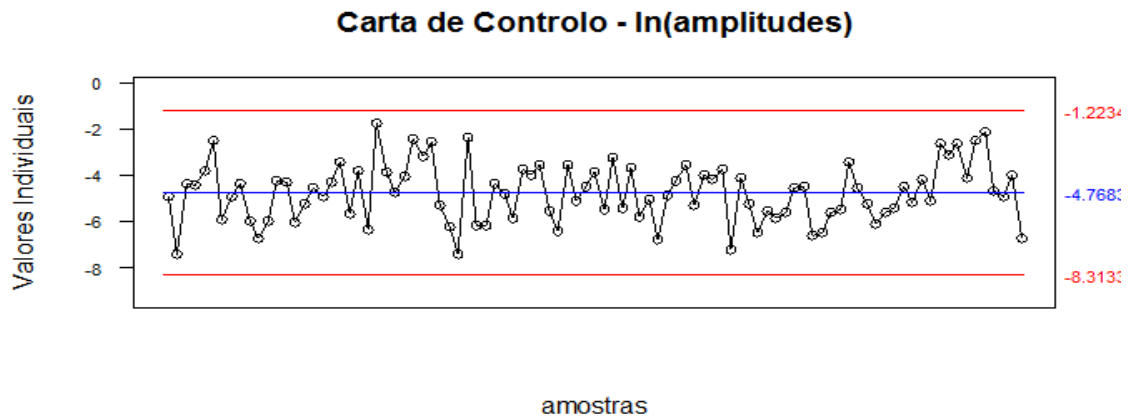


Figura 37 – Carta de Controlo para os valores individuais dos dados  $\ln(\text{amplitudes})$ .

Os cálculos, para a determinação do valor da repetibilidade, foram realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA) e são apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21:

**Tabela 19 – Tabela da ANOVA para os dados transformados  $\ln(\text{PO}_4)$**

ANOVA					
	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Pr(>F)
Amostras	94	332,160	3,534	1828,633	0,000
Repetibilidade	95	0,184	0,002		

Verificamos que o fator Amostra teve influência significativa no estudo com  $p < 0,05$ , o sistema de medição é capaz de detetar a variação natural existente entre amostras.

**Tabela 20 – Tabela com os componentes de variação para os dados transformados  $\ln(\text{PO}_4)$**

TABELA DE CONTRIBUIÇÃO		
	Variâncias	Contribuição (%)
Repetibilidade	0,002	0,109
Amostras	1,766	99,891
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,002	0,109
Total	1,768	100

A tabela de contribuição mostra que 0,11% da variação total observada é consequência do sistema de medição (repetibilidade). A maior parte da variação foi devida às amostras analisadas, 99,89%.

**Tabela 21 – Tabela da Variação Total para os dados transformados  $\ln(\text{PO}_4)$**

<b>VARIAÇÃO TOTAL</b>		
	<i>Desvio padrão</i>	<i>Variação total (%)</i>
Repetibilidade	0,044	3,306
Amostras	1,329	99,945
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,044	3,306
Total	1,330	100

O Índice de Capacidade de Medição que representa a percentagem de variabilidade do processo apresenta um valor igual a 3,31%.

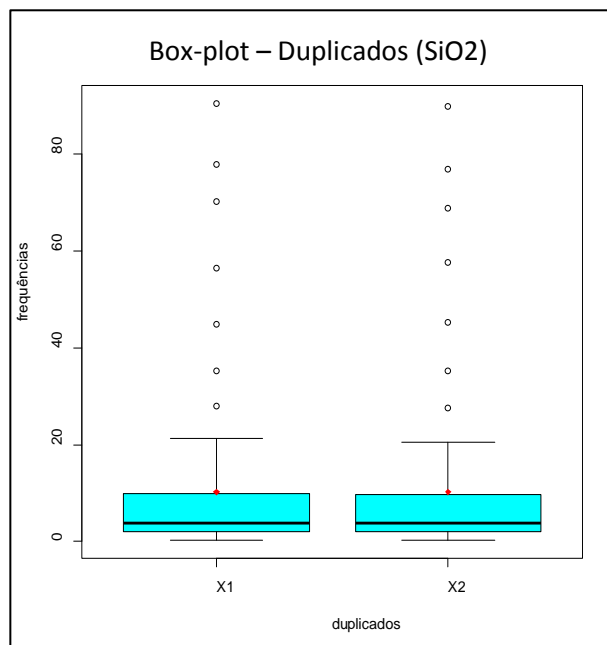
O *ndc* foi estimado como sendo igual a 42, logo este sistema de medição é capaz de distinguir a diferença natural existente entre as amostras.

Face aos resultados apresentados, continuamos estamos na presença de um sistema de medição aceitável.

#### 4.1.4. Sílica Reativa ( $\text{SiO}_2$ )

A tabela apresentada no Apêndice 1D representa as quantidades de  $\text{SiO}_2$  em 76 amostras de água salina determinadas em duplicado, recolhidas entre 2011 e 2013:

As concentrações de  $\text{SiO}_2$  sofreram alterações estatisticamente significativas nas duas medições (Mediana  $X_1 = 3,84$  e Mediana  $X_2 = 3,82$ ;  $p = 0,021 < \alpha = 0,05$ ). A Figura 38 ilustra a distribuição nas duas medições.



**Figura 38 – Box-plot da frequência de concentrações de  $\text{SiO}_2$ , em medições distintas.**

Com o teste de Levene concluímos que as variâncias entre medidas são iguais, obtivemos a estatística de teste  $W = 8,304 \times 10^{-5}$  ( $p = 0,993 > \alpha = 0,05$ ).

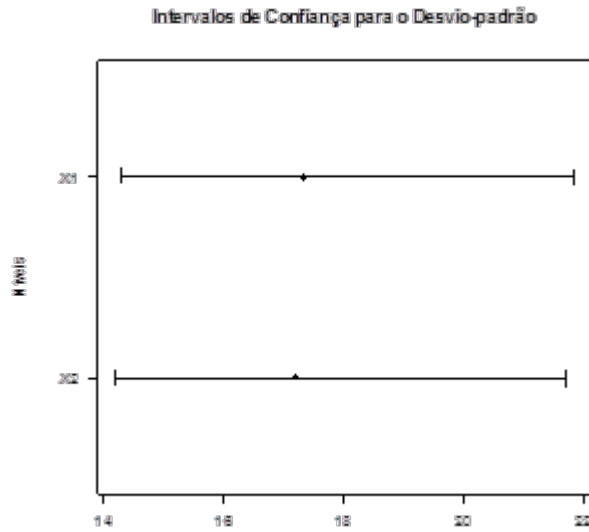


Figura 39 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos valores duplicados na determinação de SiO<sub>2</sub>.

A Figura 40 apresenta o histograma dos dados em análise:

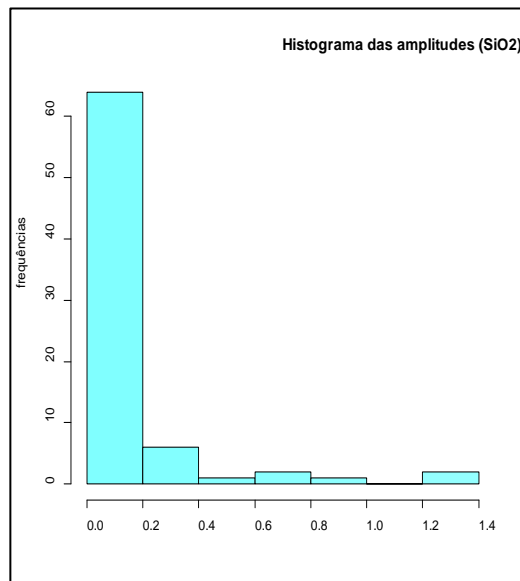


Figura 40 – Histograma das amplitudes dos duplicados na determinação de SiO<sub>2</sub>.

A hipótese de que os dados seguem a distribuição normal foi testada através do teste não paramétrico de Shapiro-Wilk; a hipótese de normalidade foi rejeitada ao nível de significância de 5%. Também nestes dados a transformação indicada foi a logarítmica. A

Figura 41 apresenta a normalidade da distribuição dos dados transformados, pelo teste de Shapiro-Wilk.

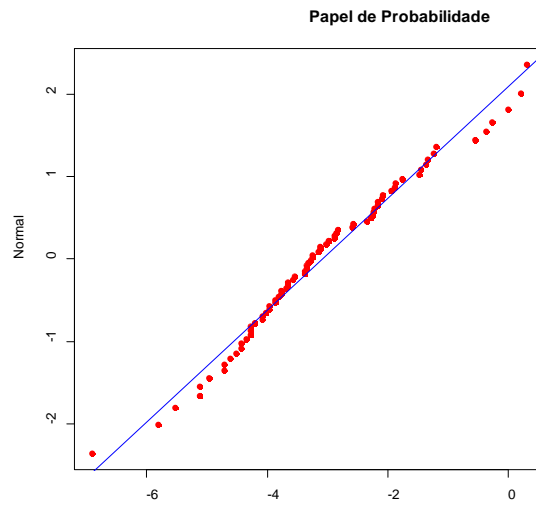


Figura 41 – Papel de Probabilidade - Distribuição Normal (ln(SiO<sub>2</sub>)).

Com um nível de significância de 5% podemos concluir que a distribuição da variável é Normal, uma vez que  $p = 0,4238 > \alpha = 0,05$ .

Tendo analisado a normalidade dos dados (logaritmo da amplitude), podemos avaliar a estabilidade do sistema.

A Figura 42 apresenta a carta de controlo de valores individuais onde podemos verificar que todos os ln(amplitudes) estão dentro dos limites de controlo, donde concluímos que o sistema de medição está estável relativamente às amplitudes entre duplicados.

### Carta de Controlo - ln(amplitudes)

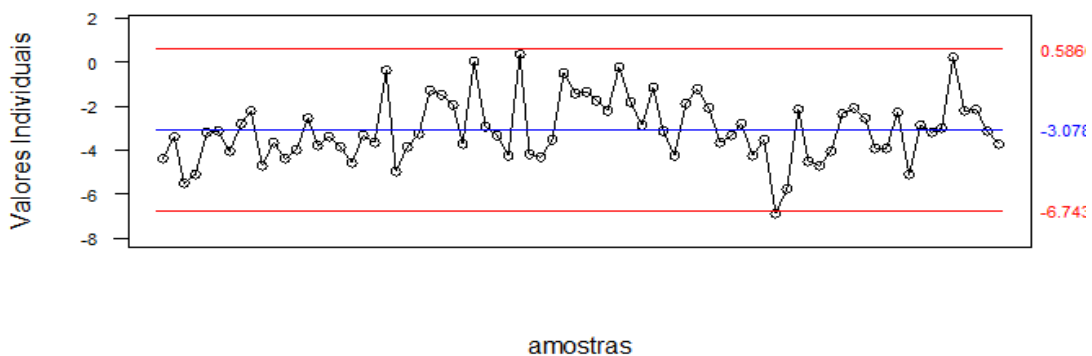


Figura 42 – Carta de Controlo para os valores individuais dos dados ln(amplitudes).

Os cálculos, para a determinação do valor da repetibilidade, foram realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA) e são apresentados nas Tabelas 22, 23 e 24:

**Tabela 22 – Tabela da ANOVA para os dados transformados  $\ln(\text{SiO}_2)$**

<b>ANOVA</b>					
	<b>G.L.</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>Estatística F</b>	<b>Pr(&gt;F)</b>
Amostras	75	237,339	3,165	2649,040	0,000
Repetibilidade	76	0,091	0,001		

Verificamos que o fator Amostra teve influência significativa no estudo com  $p < 0,05$ , o sistema de medição é capaz de detetar a variação natural existente existente entre amostras.

A tabela de contribuição mostra que 0,08% da variação total observada é consequência do sistema de medição (repetibilidade). A maior parte da variação foi devida às amostras analisadas, 99,92%.

**Tabela 23 – Tabela com os componentes de variação para os dados transformados  $\ln(\text{SiO}_2)$**

<b>TABELA DE CONTRIBUIÇÃO</b>		
	<b>Variâncias</b>	<b>Contribuição (%)</b>
Repetibilidade	0,001	0,075
Amostras	1,582	99,925
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,001	0,075
Total	1,583	100

O Índice de Capacidade de Medição que representa a percentagem de variabilidade do processo apresenta um valor igual a 2,75%.

**Tabela 24 – Tabela da Variação Total para os dados transformados  $\ln(\text{SiO}_2)$**

<b>VARIAÇÃO TOTAL</b>		
	<b>Desvio padrão</b>	<b>Variação total (%)</b>
Repetibilidade	0,035	2,747
Amostras	1,258	99,962
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,035	2,747
Total	1,258	100

O *ndc* foi estimado como sendo igual a 51, logo este sistema de medição é capaz de distinguir a diferença natural existente entre as amostras.

Face aos resultados apresentados, continuamos na presença de um sistema de medição aceitável.

## 4.2. Análise da Variabilidade Interna entre Analistas do Laboratório

Como já foi apresentado atrás, a repetibilidade é conhecida como a variabilidade de “um único avaliador/técnico/analista”. A repetibilidade é a variação das medições obtidas



com o instrumento/técnica de medição usada várias vezes por um avaliador/ analista. Representa a variação inerente à técnica de análise.

A reprodutibilidade é conhecida como a variabilidade “entre avaliadores”, ou seja, a reprodutibilidade é tipicamente definida como a variação das medições feitas por diferentes avaliadores, utilizando o mesmo instrumento/técnica de medição.

O *R&R* do dispositivo de medição é uma estimativa da variação combinada da repetibilidade e da reprodutibilidade. Dito de outra forma, o *R&R* é a variância resultante da soma das variâncias dentro do sistema e entre sistemas.

Os Indicadores de Capacidade de Medição (ICM) são obtidos através do valor de %*R&R*; valores < 10% estamos na presença de sistemas de medição aceitáveis.

O objetivo da análise aqui apresentada é avaliar a estabilidade do sistema de medição não replicável. Os sistemas de medição não replicáveis são aqueles cujas leituras não podem ser repetidas em cada amostra, são os sistemas onde as amostras sofrem alterações durante o ensaio ou são destruídas.

O plano hierárquico é recomendado quando os níveis do fator inferior são diferentes para cada nível do fator superior, esta situação acontece quando estamos na presença de amostras que não podem ser realizadas pelos mesmos analistas. Para isso recomenda-se que as amostras usadas sejam as mais aproximadas possíveis.

Para esta avaliação, o laboratório, de Química e Poluição do Meio Marinho, proporcionou a recolha de 30 amostras semelhantes de água salina tendo sido analisadas 15 amostras em duplicado por cada analista. A recolha foi efetuada na Praia do Tamariz – Estoril em 21 de março de 2014. As amostras não foram analisadas de imediato tendo por isso sido preservadas até à altura da análise no frio, a temperatura igual ou inferior a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

As condições de realização das análises estão bem definidas, padronizadas e controladas – os analistas são similarmente qualificados e treinados, as instruções de trabalho estão detalhadas e operacionalmente definidas, os equipamentos estão calibrados e recebem a manutenção adequada. Na análise da secção anterior (4.1) foi verificado que o processo é estável.

Na Figura 43, apresentamos o esquema hierárquico aplicado ao nosso sistema de medição não replicável.

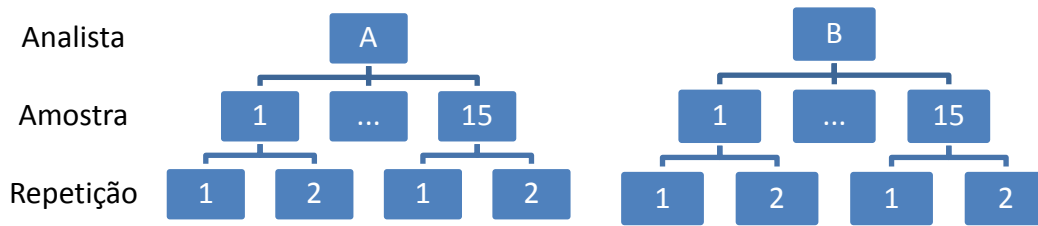


Figura 43 – Plano hierárquico com os fatores Analista e Amostra para validar o método de determinação de nutrientes.

Por convenção, a variação de 99% tem sido usada para representar a variação “total” do erro de medição, representada pelo fator multiplicador 5,15 (onde o desvio padrão de  $R&R$  é multiplicado por 5,15 para representar a variação total de 99%). Assim, calculamos também a variação total do erro de medição.

A distribuição normal é um pressuposto dos métodos utilizados na análise dos sistemas de medição. A fim de evitar a superestimação do erro, o primeiro passo a ser realizado é verificar a normalidade dos dados, que no nosso caso será a amplitude das medições. A normalidade deverá ser testada através de um teste de hipótese para examinar se as observações seguem ou não uma distribuição normal.

Para o teste de normalidade, as hipóteses são,

$H_0$ : dados seguem uma distribuição normal

$H_1$ : dados não seguem uma distribuição normal.

Os cálculos, para a determinação do valor da repetibilidade, são realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA). Como referimos anteriormente, além do pressuposto da normalidade dos dados, também temos de verificar o pressuposto da homogeneidade das variâncias. Para testar a homogeneidade das variâncias o teste de Levene é um dos mais potentes. As hipóteses a testar são:

$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2$  vs  $H_1: \exists i, j: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2$  ( $i \neq j; i, j = 1, \dots, k$ ).

#### 4.2.1. Nitrito (NO<sub>2</sub>)

A tabela com os dados, do plano hierárquico utilizado para a determinação da concentração de NO<sub>2</sub>, encontra-se no Apêndice 1E. Cada analista fez a análise de amostras diferentes, por esse motivo pode-se esperar que as amostras apresentem diferenças.

A hipótese de que os dados seguem a distribuição normal foi testada através do teste não paramétrico de Shapiro-Wilk; a hipótese de normalidade não foi rejeitada ao nível de significância de 5% ( $p = 0,1168$ ).

A Figura 44 ilustra a análise da normalidade.

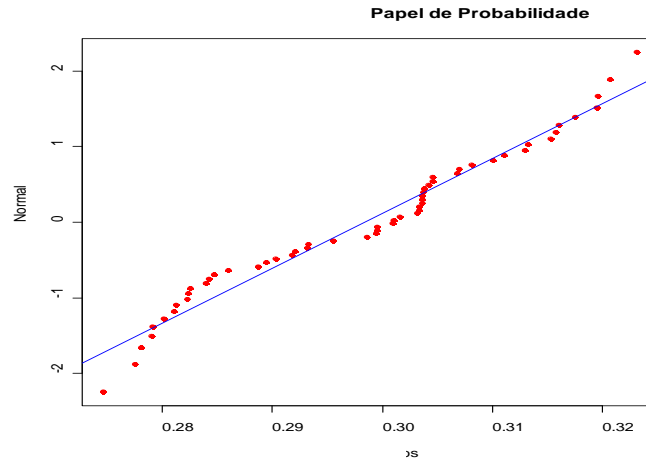


Figura 44 – Análise gráfica da normalidade (NO2).

Os cálculos para avaliação do sistema de medição foram realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA):

Tabela 25 – Tabela da ANOVA para as concentrações de NO2

ANOVA					
	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Pr(>F)
Analistas	1	0,00202	0,00202	7,22700	0,01236
Amostras/Analistas	26	0,00725	0,00028	29,93558	0,00000
Repetibilidade	28	0,00026	0,00001		

Verificamos que o fator Amostra teve influência significativa no estudo com  $p < 0,05$ , o sistema de medição é capaz de detetar a variação natural existente entre as amostras. Verificamos também que os analistas tiveram influência significativa nos resultados apresentados,  $p\text{-value} < 0,05$ , podemos concluir que existem diferenças entre analistas.

A tabela de contribuição (Tabela 26) mostra-nos que, apenas 4,52% da variação total observada é consequência do sistema de medição (repetibilidade). Os analistas tiveram, aproximadamente, 30% de contribuição na variação do sistema de medição (reprodutibilidade). A maior parte da variação deveu-se às amostras analisadas 65,39%.

Tabela 26 – Tabela com os componentes de variação para as concentrações de NO2

TABELA DE CONTRIBUIÇÃO		
	Variâncias	Contribuição (%)
Repetibilidade	9,32109E-06	4,520
Reprodutibilidade	6,20548E-05	30,090
Analistas	6,20548E-05	30,090
Amostras	0,000134856	65,390
Repetibilidade e reprodutibilidade	7,13759E-05	34,610
Total	0,000206232	100

O índice *R&R* apresenta um valor de 58,83% (Tabela 27). O *ndc* foi estimado como sendo igual a 1.

Tabela 27 – Tabela da variação total para as concentrações de NO<sub>2</sub>

VARIÇÃO TOTAL		
	Desvio padrão	Varição total (%)
Repetibilidade	0,003	21,260
Reprodutibilidade	0,008	54,854
Analistas	0,008	54,854
Amostras	0,012	80,864
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,008	58,830
Total	0,014	100

O output do *software* apresenta, além das tabelas descritas acima, uma análise gráfica que passamos a descrever e a analisar.

O gráfico de amplitude (Figura 45) apresenta uma carta de controlo para as amplitudes das medições dos diferentes analistas.

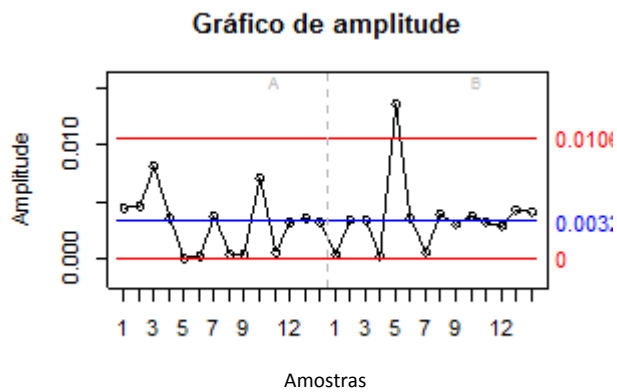


Figura 45 – Gráfico de amplitude (NO<sub>2</sub>).

Pelo gráfico anterior, podemos ver que os analistas não têm variação similar. O analista B apresenta um ponto fora dos limites de controlo.

Na carta de controlo  $\bar{X}$  (Figura 46) as linhas de controlo refletem a repetibilidade do sistema de medição, enquanto os pontos refletem a variabilidade entre resultados.

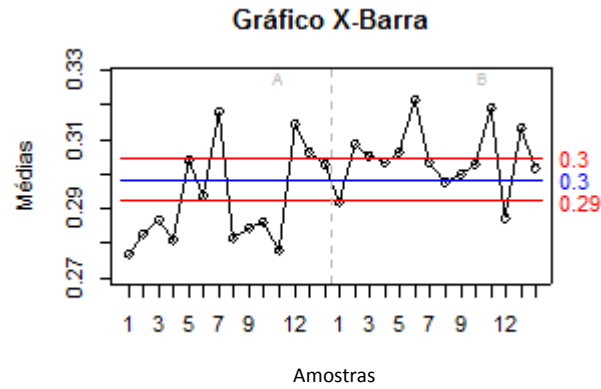


Figura 46 – Gráfico X-Barra (NO2).

Quando analisamos o gráfico verificamos mais uma vez que os resultados diferem entre analistas.

O gráfico por peça (Figura 47) avalia a consistência do sistema de medição em relação às amostras; as amostras são distintas, portanto, o sistema de medição deve identificá-las. Assim, as medições não devem estar alinhadas.

No gráfico por operador (Figura 48) comparam-se as medições efetuadas pelos dois analistas. E no gráfico de interações (Figura 48) verifica-se se a existência ou ausência de interação entre analistas e resultados.

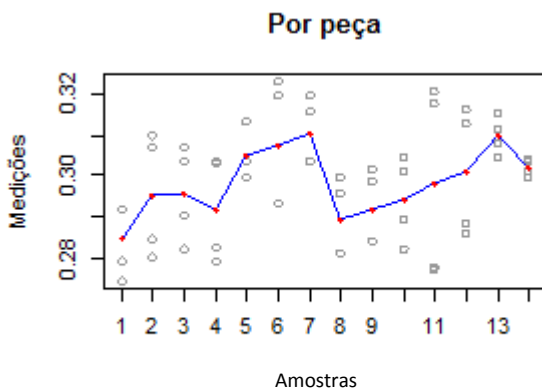


Figura 47 – Variabilidade das amostras (NO2).

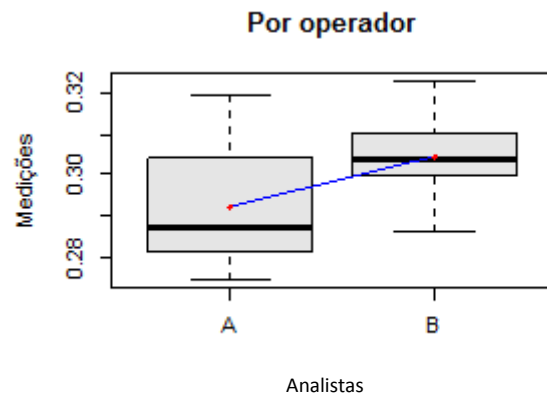


Figura 48 – Gráfico box-plot dos resultados por analista (NO2).

Como os analistas estão a medir a concentração de NO2 nas “mesmas amostras”, as medições deveriam ser similares, mas neste caso apresentam diferenças.

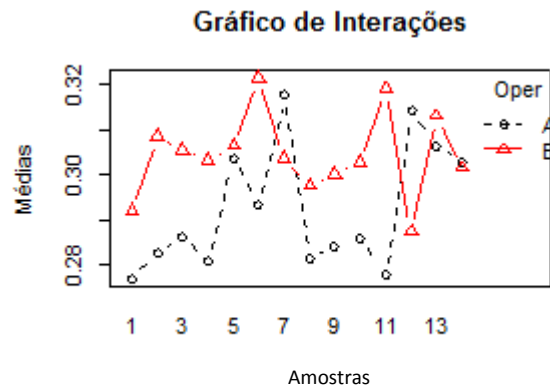


Figura 49 – Gráfico de interações (NO2).

Verificamos que há interação entre os analistas e as amostras, uma vez que as medições das amostras variam de acordo com o analista.

Pela análise efectuada, o sistema de medição é inadequado ( $\%R\&R > 10\%$ ). A componente de reprodutibilidade é elevada, pelo facto de recorrermos a amostras diferentes, mesmo que os analistas sejam idênticos.

Multiplicando o desvio padrão da variação total de  $R\&R$  ( $0,0084 \mu\text{mol/L}$ ) por 5,15 obtemos a variação total do erro de medição de  $\pm 0,0433 \mu\text{mol/L}$ .

#### 4.2.2. Nitrato + Nitrito (NOx)

A tabela do Apêndice 1F contém os dados de um plano hierárquico utilizado para a determinação da concentração de NOx. Cada analista fez a análise de amostras diferentes, por esse motivo é de esperar que as amostras apresentem diferenças.

A hipótese de que os dados seguem a distribuição foi testada através do teste não paramétrico de Shapiro-Wilk; a hipótese de normalidade foi rejeitada ao nível de significância de 5%. Após determinado o valor para a aplicação do método Box-Cox, O valor  $\lambda$  mais indicado é -2,5, procedeu-se a transformação dos dados e a posterior análise da sua normalidade. A Figura 49 ilustra a análise da normalidade dos dados transformados.

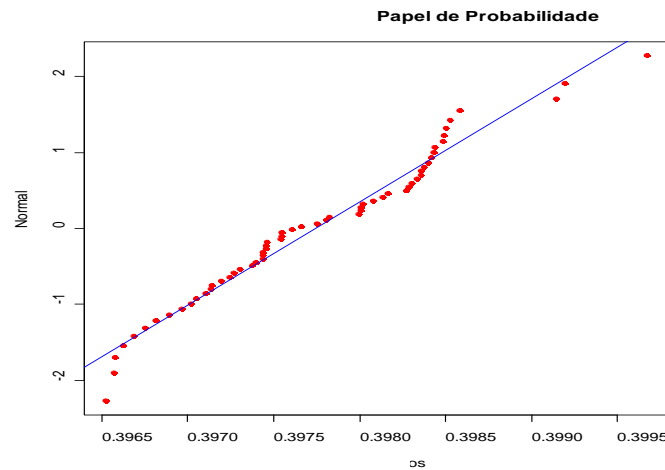


Figura 50 – Análise gráfica da normalidade (NOx).

Com um nível de significância de 5% podemos concluir que a distribuição das concentrações de NOx segue a distribuição Normal, uma vez que  $p = 0,1230$ .

Os cálculos para avaliação do sistema de medição foram realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA):

Tabela 28 – Tabela da ANOVA para as concentrações de NOx

ANOVA					
	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Pr(>F)
Analistas	1	8,49457E-07	8,49457E-07	0,912	0,348
Amostras/Analistas	28	2,60689E-05	9,31032E-07	10,525	3,52916E-09
Repetibilidade	30	2,65378E-06	8,84592E-08		

Verificamos que o fator Amostra teve influência significativa no estudo com  $p < 0,05$ , isto é, sistema de medição é capaz de detetar a variação natural existente entre as amostras. Verificamos também que os analistas não tiveram influência significativa nos resultados apresentados,  $p = 0,348$ , podemos concluir que não existe diferença entre analistas.

A tabela de contribuição (Tabela 29) mostra-nos que, apenas 4,52% da variação total observada é consequência do sistema de medição (repetibilidade). Os analistas tiveram, aproximadamente, 17,35% de contribuição na variação do sistema de medição (reprodutibilidade). A maior parte da variação deveu-se às amostras analisadas 82,64%.

Tabela 29 – Tabela com os componentes de variação para as concentrações de NOx

<b>TABELA DE CONTRIBUIÇÃO</b>		
	<i>Variâncias</i>	<i>Contribuição (%)</i>
Repetibilidade	8,84592E-08	17,354
Reprodutibilidade	0	0
Analistas	0	0
Amostras	4,21286E-07	82,646
Repetibilidade e reprodutibilidade	8,84592E-08	17,354
Total	5,09746E-07	100

O índice *R&R* apresenta um valor de 41,66% (Tabela 30). O *ndc* foi estimado como sendo igual a 3.

Tabela 30 – Tabela da variação total para as concentrações de NOx

<b>VARIAÇÃO TOTAL</b>		
	<i>Desvio padrão</i>	<i>Varição total (%)</i>
Repetibilidade	0,00030	41,658
Reprodutibilidade	0	0
Analistas	0	0
Amostras	0,00065	90,910
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,00030	41,658
Total	0,00071	100

A análise gráfica (Figura 51) permite-nos verificar que os analistas apresentam diferenças nas amplitudes das suas medições.

As amostras são distintas e essa diferença é identificada pelo sistema de medição, isto é, as medições não estão alinhadas (gráfico por peça).

No gráfico por operador comparam-se as medições efetuadas pelos dois analistas; no gráfico de interações verifica-se se a existência de interação entre analistas e resultados.



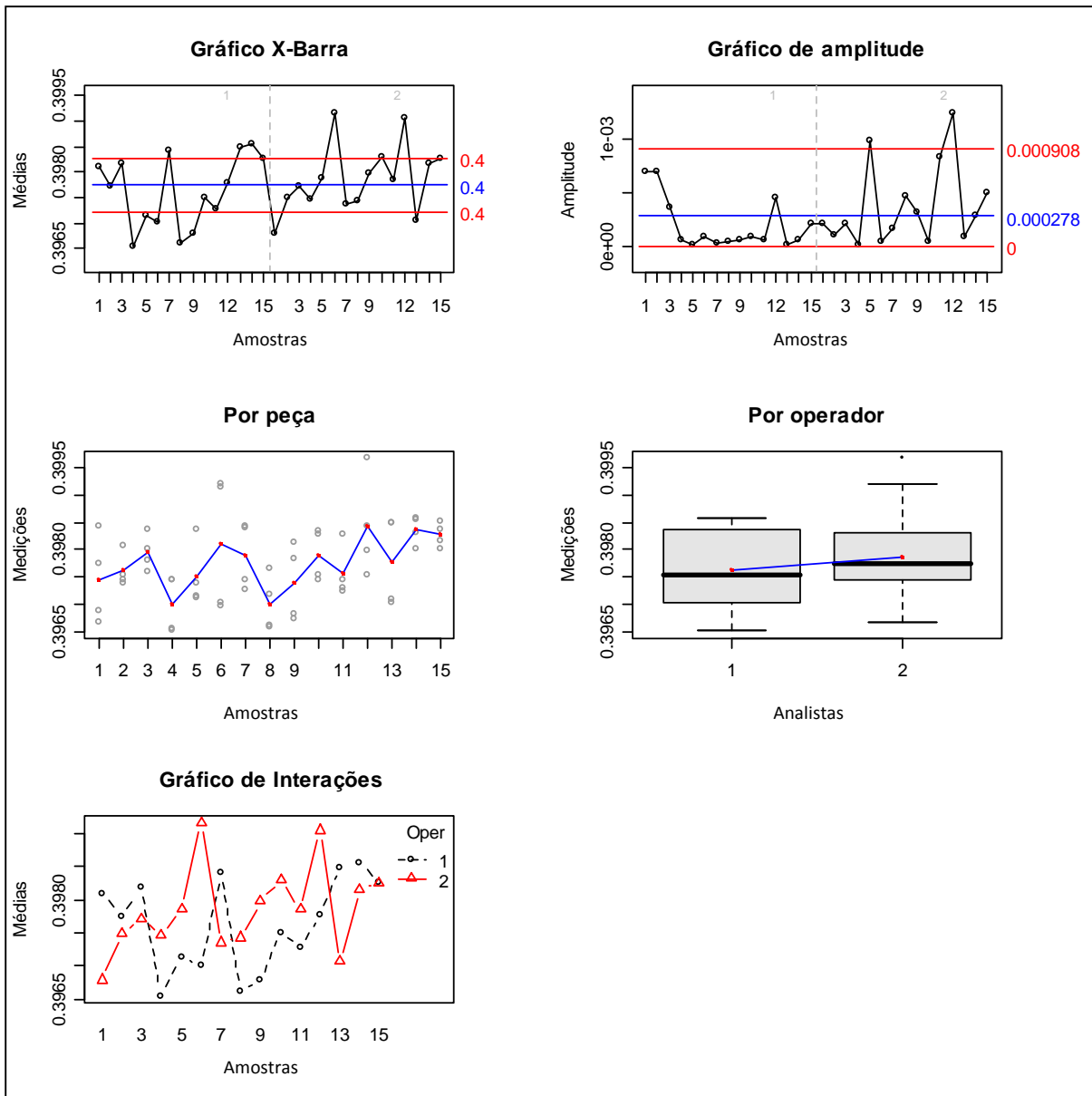


Figura 51 – Análise gráfica do modelo hierárquico dos dados de NOx

Obtemos a variação total do erro de medição de  $\pm 1,55 \times 10^{-3} \mu\text{mol/L}$ .

#### 4.2.3. Fósforo Reativo (PO4)

A tabela com os dados de um plano hierárquico utilizado para a determinação da concentração de PO4 apresenta-se do Apêndice 1G. Cada analista fez a análise de amostras diferentes, por esse motivo pode-se esperar que as amostras apresentem diferenças.

A hipótese de que os dados seguem a distribuição normal foi testada através do teste não paramétrico de Shapiro-Wilk; a hipótese de normalidade foi rejeitada ao nível de significância de 5%. Após determinado o valor para a aplicação do método Box-Cox, o valor

$\lambda$  encontrado foi -2,5, procedeu-se a transformação dos dados e a posterior análise da sua normalidade. A Figura 52 mostra a análise dos dados transformados.

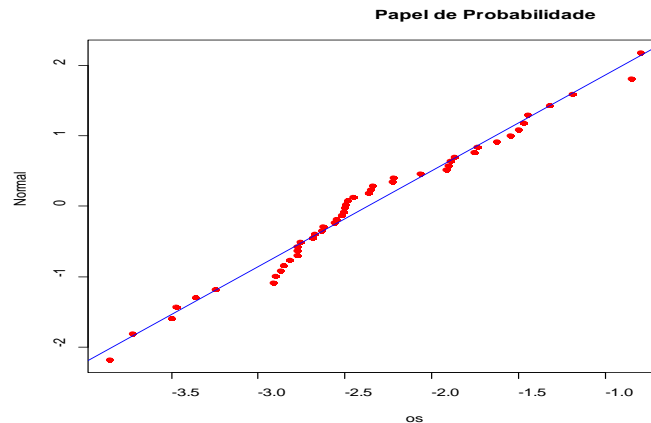


Figura 52 – Análise gráfica da normalidade, dos dados transformados (PO4).

Com uma probabilidade de erro e 5% podemos concluir que a distribuição das concentrações transformadas de PO4 segue a distribuição Normal ( $p = 0,4590$ ).

Os cálculos para avaliação do sistema de medição foram realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA):

Tabela 31 – Tabela da ANOVA para as concentrações de PO4 (transformados)

ANOVA	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Pr(>F)
Analistas	1	1,335	1,335	1,406	0,248
Amostras/Analistas	22	20,894	0,950	19,225	0,000
Repetibilidade	24	1,186	0,049		

Verificamos que o fator Amostra teve influência significativa no estudo com  $p < 0,05$ , isto é, o sistema de medição é capaz de detetar a variação natural existente entre as amostras. Verificamos também que os analistas não tiveram influência significativa nos resultados apresentados,  $p = 0,248$ , podemos concluir que não existe diferença entre os analistas.

A tabela de contribuição (Tabela 32) mostra-nos que, apenas 9,58% da variação total observada é consequência do sistema de medição (repetibilidade). Os analistas tiveram, aproximadamente, 3,11% de contribuição na variação do sistema de medição (reprodutibilidade). A maior parte da variação deveu-se às amostras analisadas 87,31%.

Tabela 32 – Tabela com os componentes de variação para as concentrações de PO4 (transformados)

<b>TABELA DE CONTRIBUIÇÃO</b>		
	<b>Variâncias</b>	<b>Contribuição (%)</b>
Repetibilidade	0,049	9,581
Reprodutibilidade	0,016	3,113
Analistas	0,016	3,113
Amostras	0,450	87,306
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,065	12,694
Total	0,516	100

O índice *R&R* apresenta um valor de 35,63% (Tabela 33). O *ndc* foi estimado como sendo igual a 3.

Tabela 33 – Tabela da variação total para as concentrações de PO4 (transformados)

<b>VARIAÇÃO TOTAL</b>		
	<b>Desvio padrão</b>	<b>Variação total (%)</b>
Repetibilidade	0,222	30,953
Reprodutibilidade	0,127	17,643
Analistas	0,127	17,643
Amostras	0,671	93,438
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,256	35,628
Total	0,718	100

A análise gráfica (Figura 53) permite-nos verificar que os analistas apresentam poucas diferenças nas amplitudes das suas medições.

As amostras são distintas e essa diferença é identificada pelo sistema de medição, isto é, as medições não estão alinhadas (gráfico por peça).

No gráfico por operador comparam-se as medições efetuadas pelos dois analistas; no gráfico de interações verifica-se se a existência de interação entre analistas e resultados.

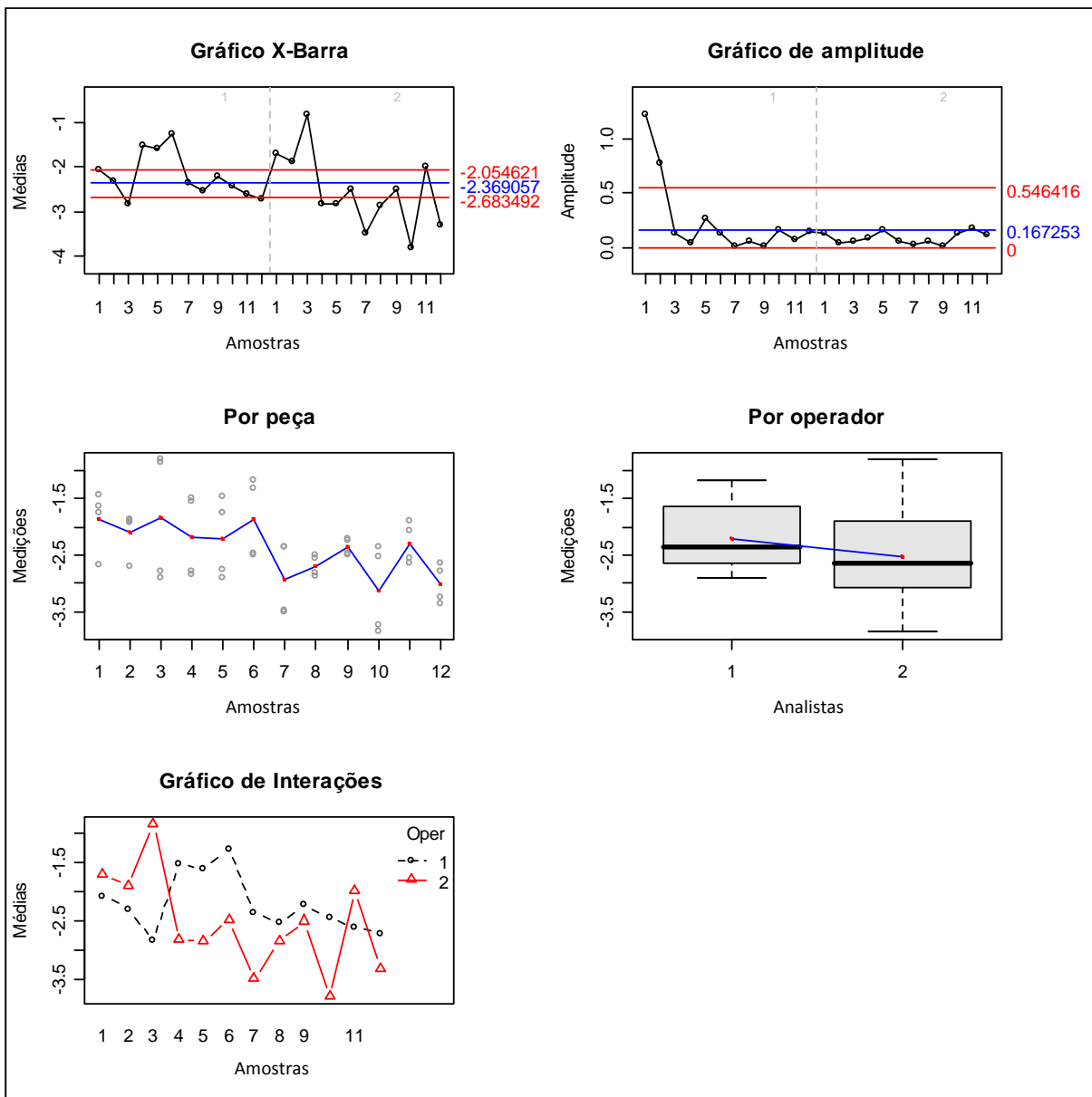


Figura 53 – Análise gráfica do modelo hierárquico dos dados de PO4

Obtemos a variação total do erro de medição de  $\pm 0,0906 \mu\text{mol/L}$ .

#### 4.2.4. Sílica Reativa (SiO<sub>2</sub>)

A tabela dos dados do plano hierárquico utilizado para a determinação da concentração de PO<sub>4</sub> encontra-se no Apêndice 1H. Cada analista fez a análise de amostras diferentes, por esse motivo pode-se esperar que as amostras apresentem diferenças.

A hipótese de que os dados seguem a distribuição normal foi testada através do teste não paramétrico de Shapiro-Wilk; a hipótese de normalidade foi rejeitada ao nível de

significância de 5%. Após determinado o valor para a aplicação do método Box-Cox, O valor  $\lambda$  encontrado foi -2,5, procedeu-se a transformação dos dados e a posterior análise da sua normalidade. A Figura 53 mostra a análise dos dados transformados.

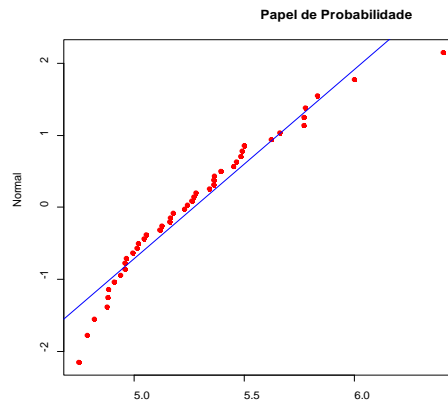


Figura 54 – Análise gráfica da normalidade, dos dados transformados (SiO<sub>2</sub>).

Com um nível de significância de 5% podemos concluir que a distribuição das concentrações transformadas de SiO<sub>2</sub> segue a distribuição Normal ( $p = 0,5914$ ).

Os cálculos para avaliação do sistema de medição foram realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA):

Tabela 34 – Tabela da ANOVA para as concentrações de SiO<sub>2</sub> (transformados)

ANOVA					
	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Pr(>F)
Analistas	1	1,08415E-06	1,08415E-06	0,682	0,419
Amostras/Analistas	20	3,18058E-05	1,59029E-06	3,430	0,003
Repetibilidade	22	1,01992E-05	4,63598E-07		

Verificamos que o fator Amostra teve influência significativa no estudo com  $p < 0,05$ . Verificamos também que os analistas não tiveram influência significativa nos resultados apresentados,  $p = 0,419$ , podemos concluir que não existe diferença entre os analistas.

A tabela de contribuição (Tabela 35) mostra-nos que 45,14% da variação total observada é consequência do sistema de medição (repetibilidade). Os analistas não tiveram contribuição na variação do sistema de medição (reprodutibilidade). A maior parte da variação deveu-se às amostras analisadas 54,86%.

**Tabela 35 – Tabela com os componentes de variação para as concentrações de SiO<sub>2</sub> (transformados)**

<b>TABELA DE CONTRIBUIÇÃO</b>		
	<b>Variâncias</b>	<b>Contribuição (%)</b>
Repetibilidade	4,63598E-07	45,144
Reprodutibilidade	0	0
Analistas	0	0
Amostras	5,63345E-07	54,856
Repetibilidade e reprodutibilidade	4,63598E-07	45,144
Total	1,02694E-06	100

O índice *R&R* apresenta um valor de 67,19% (Tabela 36). O *ndc* foi estimado como sendo igual a 1.

**Tabela 36 – Tabela da variação total para as concentrações de SiO<sub>2</sub> (transformados)**

<b>VARIAÇÃO TOTAL</b>		
	<b>Desvio padrão</b>	<b>Varição total (%)</b>
Repetibilidade	0,001	67,189
Reprodutibilidade	0	0
Analistas	0	0
Amostras	0,001	74,065
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,001	67,189
Total	0,001	100

A análise gráfica (Figura 55) permite-nos verificar que os analistas apresentam poucas diferenças nas amplitudes das suas medições.

As amostras são distintas e essa diferença é identificada pelo sistema de medição, isto é, as medições não estão alinhadas (gráfico por peça).

No gráfico por operador comparam-se as medições efetuadas pelos dois analistas; no gráfico de interações verifica-se se a existência de interação entre analistas e resultados.

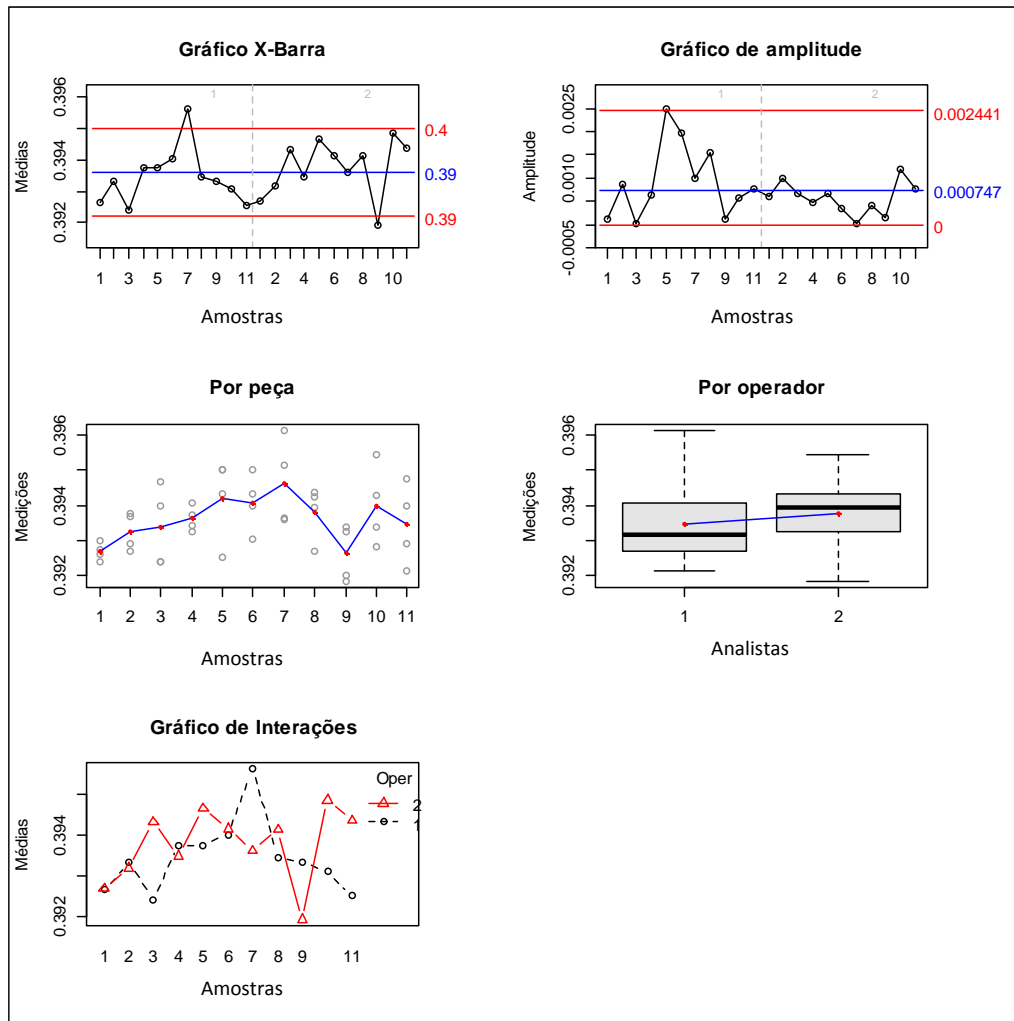


Figura 55 – Análise gráfica do modelo hierárquico dos dados de SiO<sub>2</sub>

Temos a variação total do erro de medição de  $\pm 3,502 \times 10^{-3} \mu\text{mol/L}$ .

### 4.3. Análise da Variabilidade Externa do Laboratório

O presente estudo consiste em analisar a capacidade da análise de determinação de nutrientes em águas salinas. Os dados aqui tratados foram obtidos nos ensaios de comparação interlaboratorial Quasimeme no período de Abril de 2010 a Abril de 2013.

O objetivo é fazer um estudo *R&R* para determinar se existem diferenças significativas entre os resultados obtidos pelo IH e um laboratório de referência, para tal foram estudados os resultados obtidos pelo IH e pelo Quasimeme, nos Ensaios de Comparação Interlaboratorial na determinação de Nitrito. Os resultados encontram-se tabelados no Apêndice 11.

Um estudo de análise da variabilidade externa passa por três grandes fases:

- análise estatística preliminar;
- determinação do índice *R&R* e análise de tendências;
- avaliação da capacidade do processo.

A distribuição normal é um pressuposto dos métodos utilizados na análise dos sistemas de medição. Assim, a normalidade deverá ser testada através de um teste de hipótese para examinar se as observações seguem ou não uma distribuição normal.

Os cálculos, para a determinação do valor da repetibilidade e reprodutibilidade, são realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA), como mencionado anteriormente, além do pressuposto da normalidade dos dados, também temos de verificar o pressuposto da homogeneidade das variâncias. Para testar a homogeneidade das variâncias aplicamos o teste de Levene.

#### 4.3.1. Análise estatística preliminar

A Figura 56 apresenta o histograma dos resultados z-score:

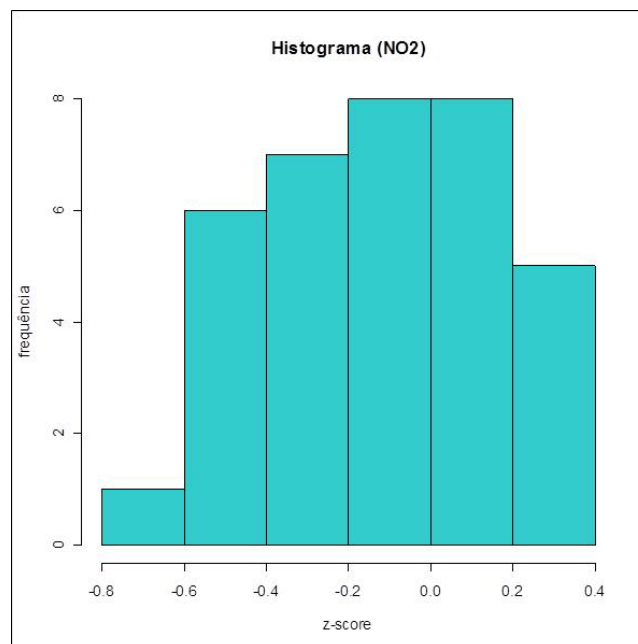


Figura 56 – Histograma dos resultados z-score do analito Nitrito.

A hipótese de que os dados seguem a distribuição normal foi confirmada através do teste não paramétrico de Shapiro-Wilk; a hipótese de normalidade foi aceite ao nível de significância de 5% ( $W = 0,97$  com  $p = 0,6687 > 0,05$ ).



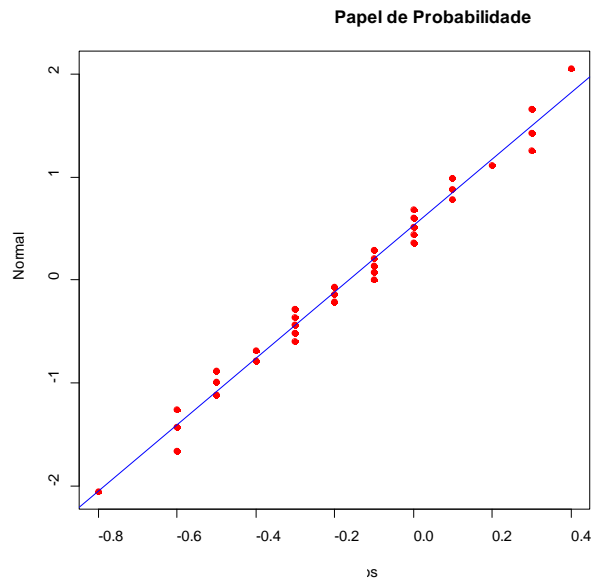


Figura 57 – Análise gráfica da normalidade (z-score).

Foram ainda encontradas as principais estatísticas descritivas:

Tabela 37 – Principais estatísticas descritivas.

<i>Estatísticas Descritivas</i>	
Média	-0,16
Mediana	-0,1
Moda	-0,3
Desvio-padrão	0,30
Variância da amostra	0,09
Curtose	-0,57
Assimetria	-0,08
Intervalo	1,2
Mínimo	-0,8
Máximo	0,4
Soma	-5,7
N	35

Para avaliar a igualdade das medições dos dois laboratórios recorreu-se ao teste não paramétrico de Wilcoxon.

Podemos afirmar que não existe diferença significativa na distribuição das concentrações encontradas pelos dois laboratórios ( $W = 600$ ;  $p = 0,89 > 0,05$ ). Esta conclusão é verificada pela Figura 58.

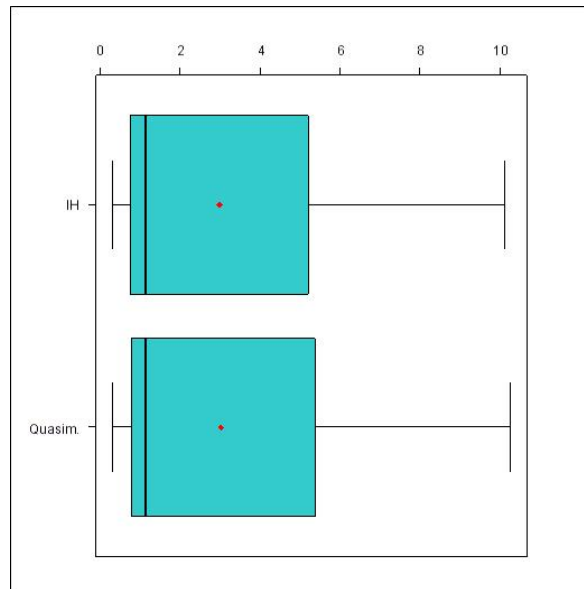


Figura 58 – Box-plot das concentrações de NO2 encontradas nos ECI.

Através do teste de Levene podemos concluir que as variâncias populacionais estimadas são homogêneas ( $ET = 0,002$ ;  $p = 0,96 > 0,05$ ).

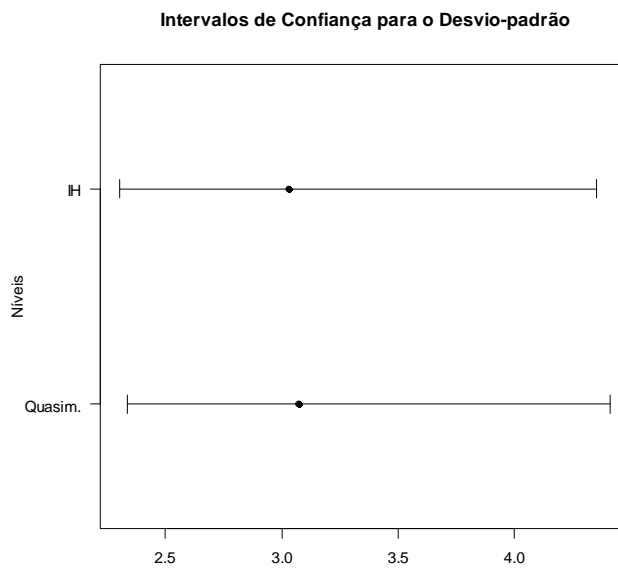


Figura 59 – Intervalos de confiança para o desvio-padrão dos resultados das análises de NO2 em ECI.

Foi também determinado o coeficiente de correlação entre os valores de Nitrito obtidos no IH e os valores de referência. A Figura 60 mostra a existência de correlação direta quase perfeita, com coeficiente de correlação igual a 0,99.

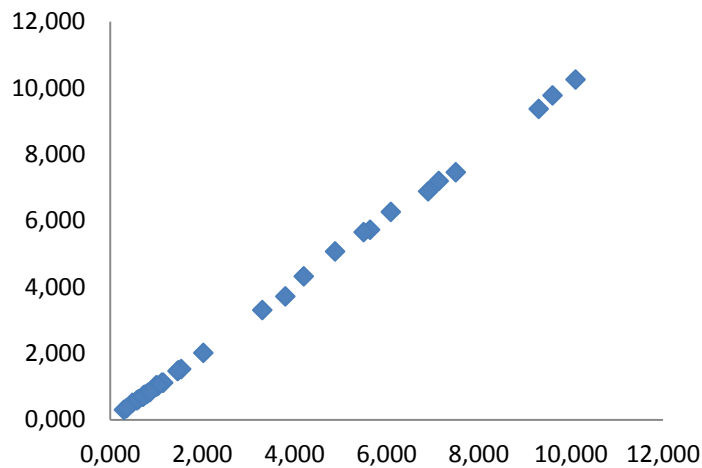


Figura 60 – Correlação entre os valores obtidos pelo IH e Quasimeme.

#### 4.3.2. Determinação do índice R&R e Análise de tendências

Após a verificação da normalidade dos dados, podemos avaliar a estabilidade do sistema, ou seja, vamos verificar se os resultados se encontram sob controlo estatístico.

A Figura 60 apresenta a carta de controlo para valores individuais onde podemos verificar a existência de dois valores fora dos limites de controlo, as amostras 10 e 17, no entanto não foram encontradas causas especiais para estas amostras.

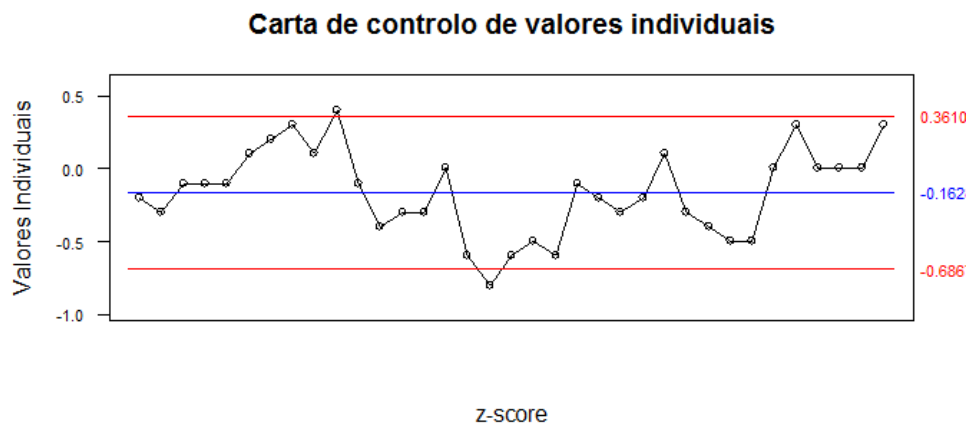


Figura 61 – Carta de controlo para valores individuais dos z-scores (NO2).

Os cálculos para avaliação do sistema de medição foram realizados através do Método da Análise de Variância (ANOVA):

**Tabela 38 – Tabela da ANOVA (2 fatores) para os z-scores de NO2**

ANOVA					
	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Pr(>F)
Amostras	34	1267,2534	37,2722	7872,0972	0
Laboratórios	1	0,04689	0,0469	9,9023	0,0034
Interação	34	0,1609	0,0047	6,29E+27	0
Repetibilidade	70	5,27E-29	7,53E-31		

O fator amostra teve influência significativa no estudo ( $p < 0,001$ ), portanto, o sistema de medição é capaz de detetar a variação natural existente entre amostras.

Observa-se, ainda, que o fator Laboratórios teve influência significativa nos resultados apresentados ( $p = 0,0034 < 0,05$ ).

As Tabelas 39 e 40 apresentam, respectivamente, a contribuição na variação do sistema de medição e o índice *R&R*.

**Tabela 39 – Tabela de Contribuição para os z-scores de NO2**

	Variâncias	Contribuição (%)
Repetibilidade	7,53E-31	8,08E-30
Reprodutibilidade	0,0029	0,0318
Laboratorios	0,0006	0,0064
Interação	0,0024	0,0254
Amostras	9,3169	99,9681
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,0029	0,0318
Total	9,3198	100

Os laboratórios tiveram contribuição muito pequena na variação do sistema de medição (0,0064%). A maior parte da variação deveu-se às amostras analisadas (99,97%).

**Tabela 40 – Tabela da Variação Total para os z-scores de NO2**

	Desvio padrão	Variação total (%)
Repetibilidade	8,68E-16	2,84E-14
Reprodutibilidade	0,0545	1,7849
Laboratorios	0,0245	0,8038
Interação	0,0487	1,5938
Amostras	3,0524	99,9841
Repetibilidade e reprodutibilidade	0,0544	1,7849
Total	3,0528	100

O índice *R&R* apresenta um valor igual a 1,78% o que nos indica que estamos na presença de um sistema de medição aceitável.

### 4.3.3. Avaliação da capacidade do processo

Pela avaliação anterior, o sistema de medição é aceitável então podemos continuar o nosso estudo com a avaliação da capacidade do processo.

Para verificar se o processo é capaz de atender às especificações recorreu-se ao cálculo dos índices de capacidade do processo do sistema de determinação do analito nitrito.

Os valores de z-score têm como limites de especificação -2 e 2.

Para a análise de capacidade do processo existem pré requisitos a serem atendidos, nomeadamente, o processo deve estar sob controlo estatístico de qualidade.

A Figura 62 apresenta os índices de capacidade do processo para distribuições normais. O resultado foi um processo capaz com índice Cpk de 3,5 evidenciando a capacidade deste processo para os limites estabelecidos.

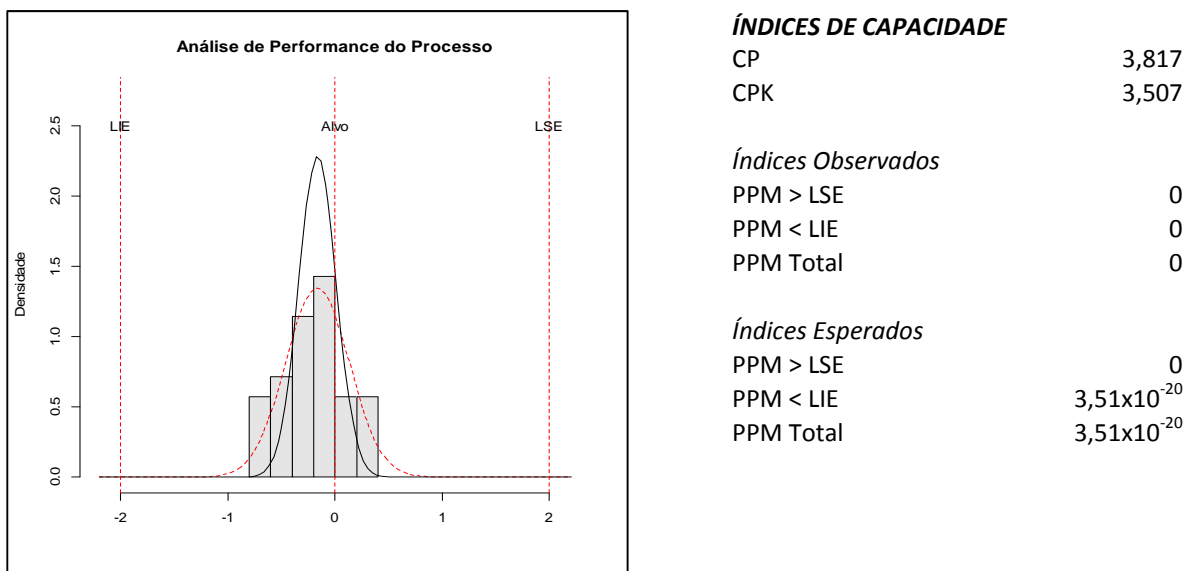


Figura 62 – Análise de capacidade do processo.

Um processo diz-se seis-sigma quando há 6 desvios-padrão entre o alvo e os limites de especificação. Pela figura anterior verificamos estar na presença de um o processo seis-sigma, o  $C_p = 3,817$ .

Após os resultados obtidos, e como  $C_p > C_{pk}$ , interessa saber se o sistema de medição apresenta alguma tendência. O gráfico de tendência (Figura 63) mostra que muitos pontos têm tendência fora dos limites de confiança.

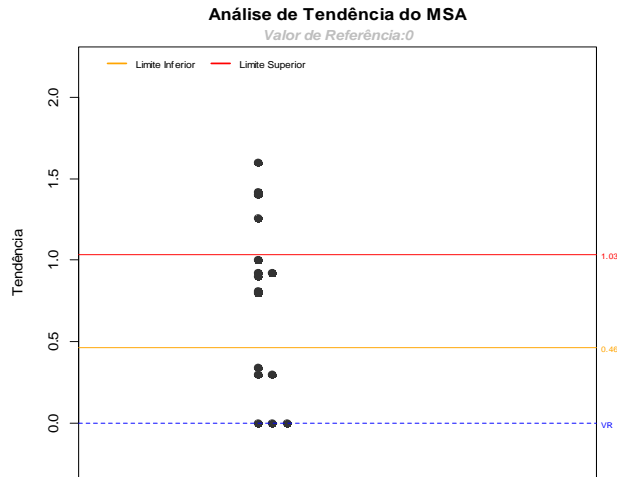


Figura 63 – Gráfico de tendência do sistema de medição.

A tendência é considerada significativa ao nível 0,95 pois o valor zero encontra-se fora dos limites do intervalo de confiança. Estamos então na presença de uma oportunidade de melhoria.

#### 4.3.2. Fase II – Monitorização do processo

Após se verificar se o processo se encontra sob controlo estatístico e apresenta capacidade para produzir de acordo com a sua especificação, prosseguiu-se para a Fase II do controlo estatístico do processo.

Representou-se a carta de controlo de valores individuais na Fase II do processo (Figura 64). Foram representados os valores de z-score obtidos em 2014.

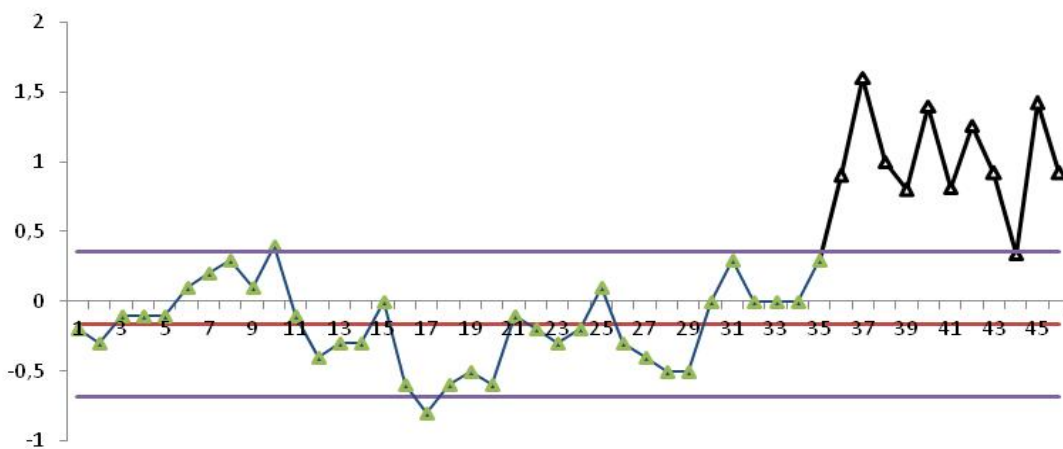


Figura 64 – Carta de controlo de valores individuais na fase II.

Os valores obtidos encontram-se fora de controlo estatístico, no entanto, não foram identificadas as possíveis causas uma vez que estes se encontram dentro das especificações.

Para a Fase I, construímos também a carta de controlo EWMA:

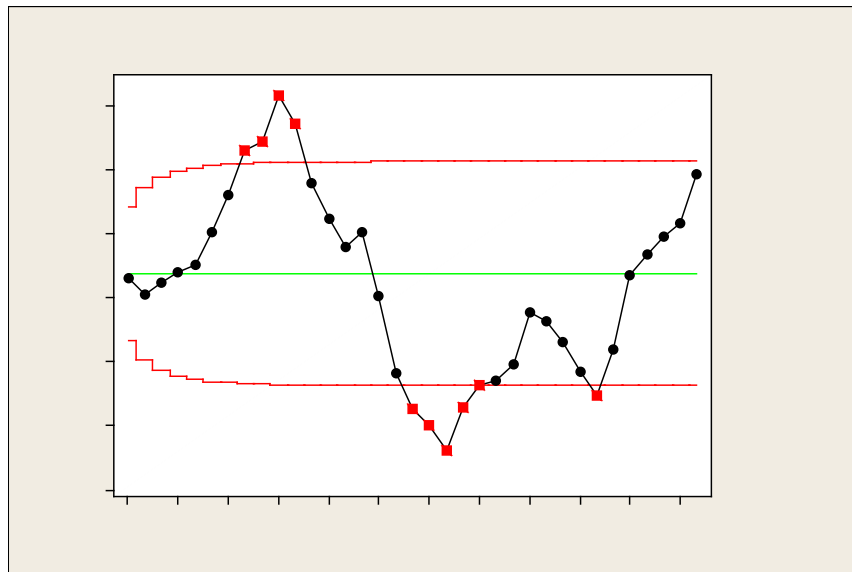


Figura 65 – Carta EWMA para os valores z-score (NO2).

Observamos que existem evidências de que o processo analisado se encontra fora de controlo estatístico. As amostras 8, 9, 10 e 11 apresentam-se acima dos limites de controlo; as amostras 18, 19, 20, 21, 22 e 29 encontram-se abaixo dos limites de controlo. Também podemos verificar a existência de tendência, uma vez que os pontos apresentam-se durante alguns períodos acima ou abaixo dos limites de controlo.

#### 4.4. Estudo de Autocorrelação entre os resultados dos ECI

Nesta secção verificam-se as hipóteses de independência da variável z-score (dados apresentados na tabela do Apêndice 1I). Posteriormente, procede-se à estimação do modelo ARIMA (p,d,q), aplicando-se posteriormente a carta EWMA para os resíduos de z-score com o objetivo de verificar se o processo está, ou não, sob controlo estatístico.

A função de autocorrelação amostral avalia se a distribuição de probabilidade dos valores z-score se comportam como variável aleatória independente. As Figuras 66 e 67 representam, respetivamente, a função de autocorrelação e a função de autocorrelação parcial dos valores z-score:

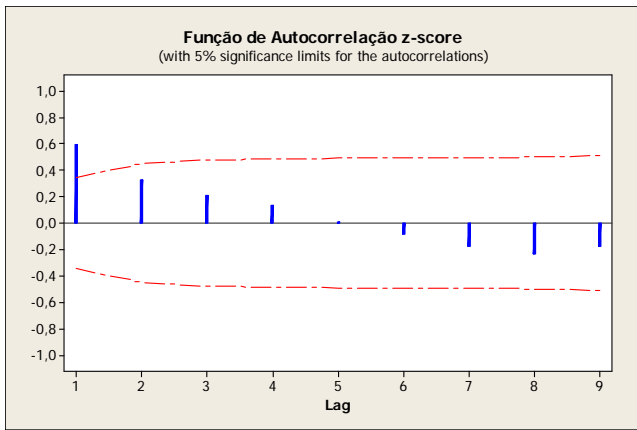


Figura 66 – Função de Autocorrelação dos z-scores.

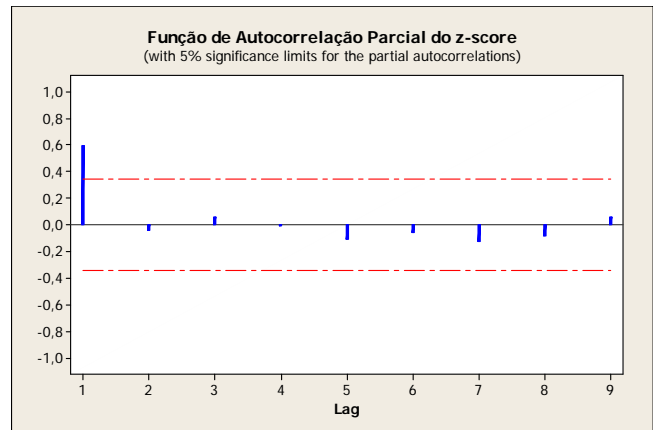


Figura 67 – Função de Autocorrelação Parcial dos z-scores.

Uma das suposições que se faz a respeito de uma série temporal é a de que ela é estacionária, ou seja, que se desenvolve no tempo aleatoriamente em redor de uma média constante. Observando o comportamento da nossa série (Figura 68), esta tem uma forma não estacionária sugerindo uma diferenciação dos dados.

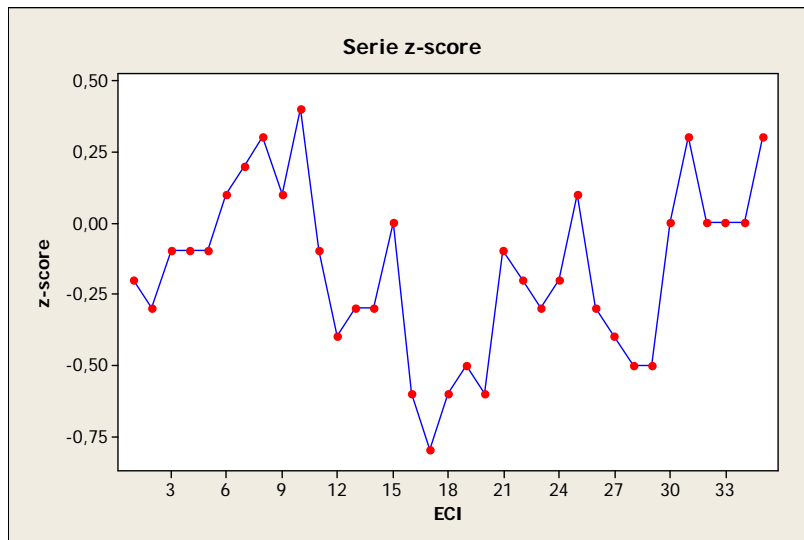


Figura 68 – Função de Autocorrelação Parcial dos z-scores.

Após várias tentativas, o melhor modelo encontrado para a série dos z-scores foi um modelo do tipo ARIMA (1, 1, 1). Logo o modelo ajustado, da série temporal, que mais se adequa ao comportamento dos z-scores pode ser escrito na forma:

$$X_t - 0,6211X_{t-1} = -0,9554e_{t-1}$$

A Figura 69 evidencia o comportamento dos resíduos provenientes do modelo encontrado, cuja função de autocorrelação conduz à hipótese de erro tipo “ruído branco”.

A hipótese de que os resíduos seguem distribuição normal foi verificada através do teste não-paramétrico de Shapiro-Wilks ( $p = 0,417 > \alpha = 0,05$ ) (Figura 69).



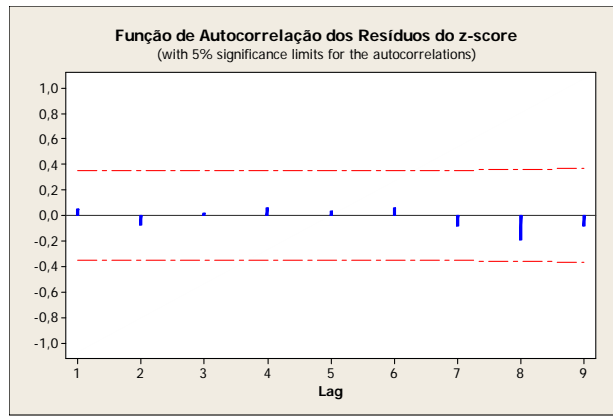


Figura 69 – Função de Autocorrelação dos Resíduos do Modelo ARIMA (1, 1, 1).

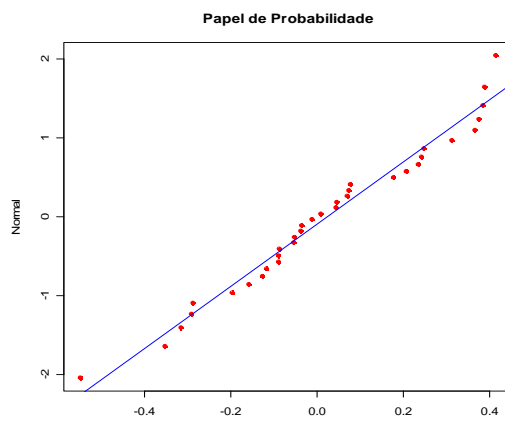


Figura 70 – Análise gráfica da normalidade.

Obtidas as estimativas anteriores, utilizou-se o vetor de resíduos para construir a carta de controlo EWMA, com o objetivo de monitorizar o processo (Figura 70). Podemos verificar que todos os pontos se encontram dentro dos limites de controlo, indicando um processo sob controlo estatístico.

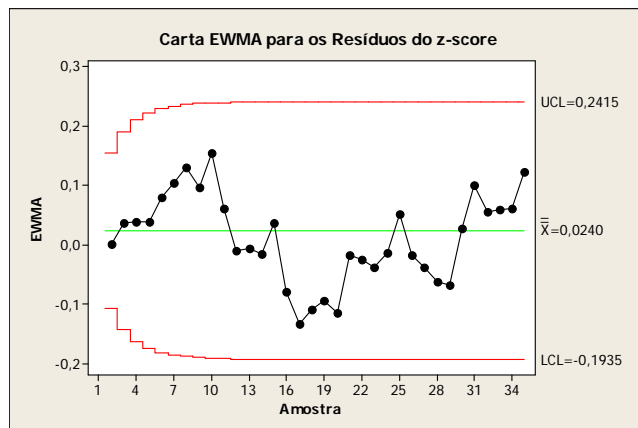


Figura 71 – Carta EWMA dos resíduos.



## 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O objetivo deste estudo era analisar dados de ensaios de comparação interlaboratorial realizados no Instituto Hidrográfico relativos à determinação de nutrientes em águas salinas.

Para esse efeito foram aplicadas técnicas estatísticas oriundas de procedimentos laboratoriais, cartas de controlo e estudo da capacidade dos processos. Também se avaliou um sistema de medição não replicável através de estudos de repetibilidade e reprodutibilidade.

A análise iniciou-se com o estudo da variabilidade interna do laboratório com a avaliação da repetibilidade (variação das medidas obtidas por um único analista, utilizando o mesmo método, ao medir repetidas vezes o mesmo analito).

Após a verificação da normalidade dos dados e de que estávamos na presença de um sistema de medição estável, concluímos esta na presença de sistemas de medição aceitáveis.

Os resultados encontrados no estudo da variabilidade interna podem ser resumidos na tabela seguinte (Tabela 41):

**Tabela 41 – Tabela dos valores de ICM obtidos**

Método de Determinação	Índice de Capacidade de Medição (ICM)	<i>ndc</i>	Decisão
Nitrito	11,36%	12	Sistema Aceitável
Nitrito + Nitrato	9,42%	14	Sistema Aceitável
Fósforo Reativo	3,31%	42	Sistema Aceitável
Sílica Reativa	2,75%	51	Sistema Aceitável

A análise da variabilidade interna entre analistas foi efetuada através do estudo da reprodutibilidade (variabilidade entre analistas/avaliadores). Foi também calculado o valor do índice de  $R\%R$ . Neste caso recorreu-se ao plano hierárquico uma vez que os analistas analisaram amostras “diferentes”.

Os resultados encontrados no estudo da variabilidade interna entre analistas podem ser resumidos na tabela seguinte (Tabela 42):

**Tabela 42 – Tabela dos valores de R&R obtidos**

Método de Determinação	R&R	ndc	Decisão	Variação total de erro de medição
Nitrito	58,83%	1	Sistema não Aceitável	$\pm 0,0433 \mu\text{mol/L}$
Nitrito + Nitrato	41,66%	3	Sistema não Aceitável	$\pm 1,55 \times 10^{-3} \mu\text{mol/L}$
Fósforo Reativo	35,63%	3	Sistema não Aceitável	$\pm 0,0906 \mu\text{mol/L}$
Sílica Reativa	67,19%	1	Sistema não Aceitável	$\pm 3,502 \times 10^{-3} \mu\text{mol/L}$

Verificámos que em ambos os casos o fator Amostra teve influência significativa no resultado das análises.

A variabilidade externa do laboratório foi estudada recorrendo aos dados obtidos nos ensaios de comparação interlaboratorial, z-score, para a determinação do analito nitrito. Este estudo passou por três fases: análise estatística preliminar, determinação do índice R&R e análise de tendências e a avaliação da capacidade do processo.

A hipótese da igualdade das medições dos dois laboratórios foi verificada pelo teste não-paramétrico de Wilcoxon. O índice R&R apresentou um valor igual a 1,78% o que nos indica que estamos na presença de um sistema de medição aceitável. Através da análise da carta de controlo, foi possível ver que o processo não se encontra sob controlo estatístico, uma vez que ocorreram dois pontos fora de controlo, no entanto não foram encontradas causas especiais para esses resultados. Foram calculados os índices de capacidade do processo para distribuições normais. O resultado foi um processo seis-sigma com índice Cpk de 3,5.

Foi possível a construção de cartas de controlo para verificar a aplicabilidade do controlo estatístico ao processo. A carta EWMA apontou que o processo está fora de controlo estatístico. Constatou-se que esta carta possui um bom desempenho na deteção de instabilidades em processos com pequenos desvios de serem apontados pelas cartas tradicionalmente utilizadas, como as cartas Shewhart.

Verificaram-se as hipóteses de independência da variável z-score. Posteriormente, procede-se à estimação do modelo ARIMA (1,1,1), aplicando-se posteriormente a carta EWMA para os resíduos dos z-scores e verificou-se que o processo está sob controlo estatístico.

Deste modo será possível tentar implementar novamente o controlo estatístico, recorrendo às cartas EWMA, além disso, sugere-se a aplicação de modelos ARIMA (p, d, q) para a obtenção de resultados positivos que vão ao encontro da política da qualidade da organização e consequentes requisitos do cliente.

O índice *R&R* é dinâmico e como tal requer a sua revisão, ou seja efetuar o seu cálculo em intervalos periódicos. Apesar de não garantir a exatidão, a sua aplicação é muito útil no controlo da qualidade dos resultados analíticos e na validação de resultados. É desejável associar este índice a diferentes tipos de equipamentos, duplicados ou repetições, operadores e metodologias aplicadas às medições.

Do exemplo da aplicação dos índices de capacidade do processo (CEP), observou-se que se trata de uma ferramenta necessária, tanto na melhoria como na validação dos processos analíticos. Dessa forma, pode-se afirmar que no âmbito das análises laboratoriais, o CEP é uma ferramenta de aplicação simples, capaz de permitir uma maior compreensão do processo, possibilitando muitas vezes rápidas ações de controlo, rica nos resultados que pode apresentar sobre o comportamento do processo e apta a ser aplicada em vários processos analíticos.



## **APÊNDICES**





**APÊNDICE 1 A – Dados duplicados referentes à determinação de NO<sub>2</sub> (µmol/L)**

<b>Amostra</b>	<b>Dupl 1 (X1)</b>	<b>Dupl 2 (X2)</b>	<b>Amplitude</b>
<b>1</b>	0,673	0,688	0,016
<b>2</b>	0,235	0,238	0,003
<b>3</b>	0,356	0,352	0,003
<b>4</b>	0,142	0,135	0,006
<b>5</b>	0,280	0,273	0,007
<b>6</b>	1,088	1,096	0,008
<b>7</b>	0,718	0,721	0,003
<b>8</b>	0,046	0,049	0,003
<b>9</b>	0,087	0,081	0,007
<b>10</b>	0,065	0,058	0,007
<b>11</b>	0,856	0,853	0,003
<b>12</b>	0,023	0,032	0,010
<b>13</b>	0,047	0,041	0,006
<b>14</b>	0,025	0,028	0,003
<b>15</b>	0,053	0,050	0,004
<b>16</b>	0,038	0,047	0,010
<b>17</b>	1,171	1,176	0,005
<b>18</b>	1,224	1,222	0,003
<b>19</b>	0,868	0,870	0,001
<b>20</b>	0,001	0,007	0,006
<b>21</b>	0,719	0,722	0,003
<b>22</b>	0,710	0,716	0,006
<b>23</b>	2,821	2,823	0,002
<b>24</b>	3,566	3,561	0,005
<b>25</b>	1,047	1,033	0,013
<b>26</b>	0,023	0,019	0,004
<b>27</b>	0,525	0,521	0,004
<b>28</b>	0,546	0,552	0,006
<b>29</b>	0,517	0,516	0,001
<b>30</b>	0,550	0,538	0,013
<b>31</b>	0,777	0,781	0,003
<b>32</b>	0,349	0,350	0,001
<b>33</b>	0,316	0,315	0,001
<b>34</b>	0,023	0,029	0,006
<b>35</b>	0,201	0,202	0,001
<b>36</b>	3,510	3,513	0,003
<b>37</b>	0,216	0,219	0,003
<b>38</b>	3,415	3,401	0,014
<b>39</b>	3,521	3,513	0,008
<b>40</b>	0,240	0,232	0,008
<b>41</b>	3,399	3,426	0,027
<b>42</b>	0,658	0,660	0,002
<b>43</b>	0,223	0,220	0,004
<b>44</b>	0,235	0,235	0,001
<b>45</b>	0,199	0,202	0,003
<b>46</b>	0,024	0,021	0,003

Controlo estatístico de qualidade em ensaios laboratoriais: caso particular de nutrientes em águas salinas

<b>47</b>	1,516	1,531	0,016
<b>48</b>	0,854	0,837	0,017
<b>49</b>	0,224	0,220	0,003
<b>50</b>	0,088	0,078	0,010
<b>51</b>	0,071	0,064	0,006
<b>52</b>	0,099	0,101	0,002
<b>53</b>	0,229	0,231	0,003
<b>54</b>	0,089	0,095	0,006
<b>55</b>	0,276	0,263	0,013
<b>56</b>	0,170	0,166	0,004
<b>57</b>	0,073	0,073	0,001
<b>58</b>	0,731	0,734	0,003
<b>59</b>	1,024	1,026	0,002
<b>60</b>	0,014	0,008	0,007
<b>61</b>	0,149	0,152	0,003
<b>62</b>	0,592	0,596	0,004
<b>63</b>	0,297	0,297	0,001
<b>64</b>	0,009	0,006	0,003
<b>65</b>	1,565	1,567	0,001
<b>66</b>	3,622	3,640	0,018
<b>67</b>	0,340	0,345	0,006
<b>68</b>	0,150	0,156	0,006
<b>69</b>	0,200	0,191	0,009
<b>70</b>	0,220	0,223	0,002
<b>71</b>	0,248	0,255	0,007
<b>72</b>	0,242	0,260	0,018
<b>73</b>	0,173	0,172	0,001
<b>74</b>	0,133	0,139	0,006
<b>75</b>	0,189	0,182	0,007
<b>76</b>	0,860	0,858	0,002
<b>77</b>	0,044	0,046	0,002
<b>78</b>	0,048	0,031	0,017
<b>79</b>	0,716	0,711	0,005
<b>80</b>	0,355	0,358	0,003
<b>81</b>	2,020	2,023	0,002
<b>82</b>	6,916	6,889	0,027
<b>83</b>	0,191	0,180	0,011
<b>84</b>	0,038	0,017	0,021
<b>85</b>	0,053	0,050	0,003

**APÊNDICE 1 B – Dados duplicados referentes à determinação de NOx (µmol/L)**

<b>Amostra</b>	<b>Dupl 1 (X1)</b>	<b>Dupl 2 (X2)</b>	<b>Amplitude</b>
1	10,77	11,05	0,28
2	7,18	7,17	0,01
3	10,97	11,06	0,09
4	5,92	5,62	0,30
5	9,77	9,55	0,22
6	22,17	22,10	0,07
7	12,25	12,18	0,07
8	0,45	0,41	0,04
9	0,29	0,52	0,24
10	19,74	20,36	0,62
11	0,27	0,18	0,09
12	0,85	0,72	0,13
13	0,22	0,22	0,01
14	0,63	0,61	0,02
15	0,17	0,18	0,01
16	0,17	0,14	0,04
17	3,74	3,75	0,01
18	6,07	5,97	0,10
19	5,26	5,20	0,06
20	13,13	13,15	0,02
21	0,38	0,17	0,22
22	7,61	7,64	0,03
23	3,28	3,22	0,06
24	17,22	17,23	0,02
25	18,97	18,98	0,01
26	5,85	5,83	0,02
27	0,10	0,12	0,03
28	13,94	13,93	0,01
29	12,53	12,56	0,03
30	4,21	4,31	0,10
31	4,73	4,71	0,02
32	4,08	4,07	0,01
33	15,19	14,78	0,41
34	5,08	5,06	0,01
35	6,58	6,57	0,01
36	7,80	7,77	0,02
37	12,83	12,89	0,06
38	64,78	64,71	0,07
39	64,01	63,96	0,05
40	3,74	3,64	0,09
41	23,24	23,12	0,11
42	22,35	22,50	0,15
43	4,03	3,99	0,04
44	21,92	21,94	0,02

Controlo estatístico de qualidade em ensaios laboratoriais: caso particular de nutrientes em águas salinas

<b>45</b>	22,75	22,80	0,05
<b>46</b>	22,20	22,13	0,07
<b>47</b>	3,68	3,59	0,09
<b>48</b>	24,39	24,47	0,08
<b>49</b>	14,97	14,93	0,04
<b>50</b>	4,49	4,55	0,06
<b>51</b>	3,36	3,33	0,03
<b>52</b>	9,12	9,16	0,04
<b>53</b>	3,62	3,55	0,07
<b>54</b>	1,05	1,08	0,03
<b>55</b>	15,01	14,92	0,09
<b>56</b>	13,69	13,69	0,01
<b>57</b>	1,04	1,07	0,03
<b>58</b>	2,56	2,53	0,04
<b>59</b>	1,45	1,44	0,01
<b>60</b>	5,05	5,12	0,07
<b>61</b>	1,12	1,13	0,01
<b>62</b>	2,96	2,92	0,04
<b>63</b>	2,26	2,24	0,02
<b>64</b>	2,71	2,69	0,02
<b>65</b>	3,79	3,80	0,01
<b>66</b>	11,46	11,45	0,01
<b>67</b>	25,39	25,43	0,04
<b>68</b>	27,59	27,60	0,01
<b>69</b>	0,36	0,20	0,15
<b>70</b>	4,13	4,30	0,17
<b>71</b>	2,99	2,92	0,07
<b>72</b>	4,58	4,39	0,19
<b>73</b>	4,16	4,13	0,02
<b>74</b>	0,37	0,08	0,30
<b>75</b>	2,65	2,64	0,02
<b>76</b>	0,11	0,13	0,02
<b>77</b>	25,36	25,62	0,26
<b>78</b>	22,52	22,36	0,16
<b>79</b>	3,13	3,09	0,04
<b>80</b>	5,77	5,80	0,03
<b>81</b>	7,22	7,17	0,05
<b>82</b>	7,83	7,86	0,02
<b>83</b>	13,08	12,97	0,11
<b>84</b>	11,17	11,19	0,02
<b>85</b>	4,83	4,85	0,02
<b>86</b>	9,75	9,90	0,15
<b>87</b>	11,82	11,69	0,14
<b>88</b>	9,25	9,28	0,02
<b>89</b>	4,19	4,23	0,04
<b>90</b>	10,45	10,46	0,01
<b>91</b>	10,63	10,55	0,08
<b>92</b>	12,98	13,24	0,27
<b>93</b>	8,71	8,72	0,02
<b>94</b>	3,25	3,21	0,04
<b>95</b>	25,98	25,91	0,07
<b>96</b>	4,30	4,27	0,04
<b>97</b>	0,01	0,03	0,01
<b>98</b>	0,01	0,01	0,00

Controlo estatístico de qualidade em ensaios laboratoriais: caso particular de nutrientes em águas salinas

<b>99</b>	7,80	7,76	0,04
<b>100</b>	14,46	14,51	0,06
<b>101</b>	14,07	14,14	0,07
<b>102</b>	2,12	2,12	0,01
<b>103</b>	18,87	18,85	0,03
<b>104</b>	11,70	11,86	0,17
<b>105</b>	0,65	0,63	0,02



**APÊNDICE 1 C – Dados duplicados referentes à determinação de P04 (µmol/L)**

<b>Amostra</b>	<b>Dupl 1 (X1)</b>	<b>Dupl 2 (X2)</b>	<b>Amplitude</b>
1	0,844	0,837	0,007
2	0,759	0,758	0,001
3	0,477	0,465	0,012
4	0,880	0,868	0,012
5	2,672	2,694	0,022
6	3,131	3,211	0,080
7	0,268	0,265	0,003
8	0,147	0,140	0,007
9	4,070	4,058	0,013
10	0,136	0,138	0,002
11	0,119	0,120	0,001
12	0,139	0,136	0,003
13	0,139	0,125	0,014
14	0,169	0,182	0,013
15	0,103	0,105	0,002
16	0,476	0,471	0,005
17	0,636	0,626	0,010
18	0,562	0,555	0,007
19	0,243	0,256	0,013
20	4,473	4,504	0,031
21	0,125	0,122	0,003
22	0,909	0,931	0,021
23	0,507	0,506	0,002
24	4,152	4,327	0,175
25	7,011	7,031	0,020
26	0,620	0,611	0,009
27	0,054	0,037	0,017
28	4,489	4,576	0,087
29	3,320	3,361	0,042
30	4,266	4,339	0,074
31	0,349	0,344	0,005
32	0,513	0,511	0,002
33	0,407	0,406	0,001
34	4,426	4,520	0,094
35	0,516	0,518	0,002
36	0,571	0,574	0,002
37	3,146	3,159	0,013
38	0,862	0,854	0,008
39	0,757	0,754	0,003
40	0,140	0,117	0,023
41	0,156	0,138	0,018
42	0,127	0,099	0,028
43	0,359	0,355	0,004
44	4,135	4,133	0,002
45	3,960	3,932	0,028
46	0,317	0,311	0,006
47	4,063	4,074	0,011

Controlo estatístico de qualidade em ensaios laboratoriais: caso particular de nutrientes em águas salinas

<b>48</b>	3,920	3,941	0,020
<b>49</b>	3,947	3,942	0,004
<b>50</b>	0,329	0,292	0,037
<b>51</b>	4,197	4,193	0,004
<b>52</b>	3,253	3,278	0,024
<b>53</b>	0,349	0,346	0,003
<b>54</b>	0,327	0,334	0,006
<b>55</b>	0,105	0,106	0,001
<b>56</b>	0,199	0,207	0,007
<b>57</b>	0,144	0,130	0,015
<b>58</b>	1,430	1,402	0,028
<b>59</b>	2,882	2,887	0,005
<b>60</b>	0,323	0,305	0,019
<b>61</b>	0,125	0,140	0,015
<b>62</b>	0,174	0,197	0,024
<b>63</b>	0,116	0,116	0,001
<b>64</b>	0,212	0,228	0,016
<b>65</b>	0,430	0,435	0,005
<b>66</b>	0,312	0,314	0,002
<b>67</b>	0,572	0,568	0,004
<b>68</b>	0,163	0,166	0,003
<b>69</b>	2,267	2,270	0,003
<b>70</b>	3,687	3,698	0,011
<b>71</b>	0,158	0,147	0,011
<b>72</b>	0,563	0,561	0,001
<b>73</b>	0,122	0,120	0,002
<b>74</b>	0,411	0,415	0,004
<b>75</b>	0,104	0,108	0,004
<b>76</b>	3,270	3,301	0,032
<b>77</b>	4,276	4,287	0,011
<b>78</b>	0,300	0,295	0,005
<b>79</b>	0,170	0,173	0,002
<b>80</b>	0,225	0,228	0,004
<b>81</b>	0,235	0,230	0,004
<b>82</b>	0,260	0,249	0,011
<b>83</b>	0,341	0,346	0,005
<b>84</b>	0,907	0,922	0,015
<b>85</b>	0,344	0,338	0,006
<b>86</b>	0,745	0,819	0,073
<b>87</b>	3,763	3,807	0,044
<b>88</b>	2,708	2,634	0,073
<b>89</b>	2,121	2,138	0,016
<b>90</b>	3,880	3,797	0,083
<b>91</b>	5,542	5,426	0,115
<b>92</b>	0,250	0,241	0,009
<b>93</b>	1,180	1,173	0,007
<b>94</b>	2,730	2,748	0,018
<b>95</b>	0,232	0,231	0,001



**APÊNDICE 1 D – Dados duplicados referentes à determinação de SiO<sub>2</sub> (µmol/L)**

<b>Amostra</b>	<b>Dupl 1 (X1)</b>	<b>Dupl 2 (X2)</b>	<b>Amplitude</b>
1	0,423	0,435	0,012
2	0,348	0,382	0,034
3	35,198	35,194	0,004
4	5,395	5,401	0,006
5	2,289	2,250	0,039
6	5,047	5,003	0,044
7	2,919	2,902	0,017
8	5,329	5,271	0,058
9	2,545	2,436	0,109
10	2,322	2,331	0,009
11	1,175	1,150	0,025
12	4,095	4,107	0,012
13	1,535	1,517	0,018
14	8,924	9,000	0,075
15	1,700	1,678	0,022
16	1,908	1,874	0,034
17	1,691	1,712	0,021
18	3,789	3,779	0,010
19	5,431	5,466	0,035
20	5,386	5,360	0,026
21	90,44	89,75	0,70
22	0,77	0,77	0,01
23	4,93	4,96	0,02
24	2,14	2,10	0,04
25	27,93	27,66	0,26
26	44,93	45,16	0,23
27	9,28	9,14	0,14
28	5,87	5,90	0,02
29	77,75	76,75	1,00
30	1,92	1,97	0,05
31	2,27	2,24	0,03
32	2,10	2,08	0,01
33	70,21	68,85	1,36
34	5,08	5,06	0,01
35	3,67	3,66	0,01
36	3,60	3,57	0,03
37	18,40	18,98	0,58
38	5,40	5,16	0,24
39	3,29	3,55	0,26
40	3,48	3,31	0,17
41	18,71	18,61	0,11
42	21,35	20,58	0,76
43	2,04	2,19	0,16
44	17,10	17,04	0,06
45	16,87	17,17	0,30
46	17,64	17,59	0,04

Controlo estatístico de qualidade em ensaios laboratoriais: caso particular de nutrientes em águas salinas

<b>47</b>	1,65	1,63	0,01
<b>48</b>	16,36	16,51	0,15
<b>49</b>	7,66	7,95	0,29
<b>50</b>	3,08	3,21	0,12
<b>51</b>	3,89	3,86	0,03
<b>52</b>	1,67	1,63	0,04
<b>53</b>	7,09	7,15	0,06
<b>54</b>	2,02	2,03	0,01
<b>55</b>	1,61	1,64	0,03
<b>56</b>	0,98	0,98	0,00
<b>57</b>	1,14	1,14	0,003
<b>58</b>	16,48	16,37	0,114
<b>59</b>	1,74	1,73	0,011
<b>60</b>	4,67	4,68	0,009
<b>61</b>	0,27	0,25	0,017
<b>62</b>	1,58	1,48	0,095
<b>63</b>	0,41	0,29	0,124
<b>64</b>	2,57	2,49	0,076
<b>65</b>	2,60	2,58	0,019
<b>66</b>	4,38	4,40	0,019
<b>67</b>	4,77	4,67	0,103
<b>68</b>	14,93	14,92	0,006
<b>69</b>	4,04	3,99	0,056
<b>70</b>	2,05	2,01	0,039
<b>71</b>	16,14	16,09	0,049
<b>72</b>	56,42	57,66	1,239
<b>73</b>	2,15	2,04	0,107
<b>74</b>	11,46	11,34	0,115
<b>75</b>	10,39	10,35	0,043
<b>76</b>	1,53	1,50	0,023

## APÊNDICE 1 E – Dados da concentração de NO<sub>2</sub> (µmol/L)

Amostra	Dupl. 1	Dupl. 2	Amplitude	Operador
1	0,275	0,279	0,004459554	A
2	0,280	0,285	0,004513793	A
3	0,282	0,290	0,008044874	A
4	0,283	0,279	0,003456535	A
5	0,304	0,304	2,55152E-05	A
6	0,293	0,293	3,70132E-05	A
7	0,319	0,316	0,003686039	A
8	0,281	0,281	0,000232876	A
9	0,284	0,284	0,000234947	A
10	0,290	0,282	0,007094393	A
11	0,278	0,278	0,000512415	A
12	0,313	0,316	0,003131838	A
13	0,308	0,305	0,003544757	A
14	0,301	0,304	0,003131967	A
15	0,292	0,292	0,000231237	B
16	0,310	0,307	0,003333481	B
17	0,307	0,304	0,003329202	B
18	0,303	0,303	0,000127257	B
19	0,313	0,300	0,01363133	B
20	0,323	0,320	0,003507716	B
21	0,304	0,303	0,000449651	B
22	0,300	0,296	0,003885958	B
23	0,299	0,302	0,002988602	B
24	0,305	0,301	0,003648242	B
25	0,318	0,321	0,003092852	B
26	0,286	0,289	0,002735542	B
27	0,315	0,311	0,004122306	B
28	0,304	0,300	0,00407533	B



## APÊNDICE 1 F – Dados da concentração de NOx (µmol/L)

Amostra	Dupl. 1	Dupl. 2	Amplitude	Operador
1	9,198	7,951	1,2464491	A
2	8,463	7,492	0,9704578	A
3	8,336	9,011	0,674885	A
4	6,714	6,675	0,0387051	A
5	7,212	7,216	0,0041715	A
6	7,127	7,049	0,0779632	A
7	9,104	9,157	0,0529864	A
8	6,754	6,719	0,0349256	A
9	6,859	6,913	0,0541388	A
10	7,676	7,566	0,1102602	A
11	7,391	7,327	0,0644058	A
12	8,322	7,671	0,650666	A
13	9,312	9,325	0,0125207	A
14	9,422	9,568	0,1451573	A
15	9,053	8,618	0,4345233	A
16	6,802	6,983	0,1811216	B
17	7,670	7,541	0,1297514	B
18	7,753	8,029	0,2762301	B
19	7,570	7,561	0,0087036	B
20	7,472	9,012	1,5399985	B
21	11,972	11,702	0,2707555	B
22	7,354	7,541	0,1874031	B
23	7,274	7,820	0,5465073	B
24	8,560	8,050	0,5108296	B
25	8,955	8,855	0,1003319	B
26	8,831	7,543	1,2880898	B
27	17,209	9,186	8,0230041	B
28	7,102	7,179	0,0770349	B
29	8,903	8,362	0,5409197	B
30	8,339	9,357	1,0183408	B



## APÊNDICE 1 G – Dados da concentração de PO<sub>4</sub> (µmol/L)

Amostra	Dupl. 1	Dupl. 2	Amplitude	Operador
1	0,542	0,442	0,099805502	A
2	0,495	0,441	0,053617832	A
3	0,430	0,437	0,006626932	A
4	0,536	0,531	0,00501618	A
5	0,539	0,511	0,027911969	A
6	0,558	0,576	0,018001689	A
7	0,463	0,462	0,000797088	A
8	0,450	0,453	0,00307521	A
9	0,472	0,471	0,000778846	A
10	0,461	0,451	0,009981688	A
11	0,449	0,445	0,004092137	A
12	0,445	0,437	0,00794373	A
13	0,523	0,510	0,013187168	B
14	0,496	0,499	0,00303948	B
15	0,645	0,634	0,011119929	B
16	0,432	0,437	0,004275258	B
17	0,429	0,437	0,008220712	B
18	0,456	0,452	0,003452347	B
19	0,403	0,402	0,000898962	B
20	0,434	0,431	0,002756316	B
21	0,454	0,453	0,000771401	B
22	0,388	0,393	0,00493333	B
23	0,483	0,498	0,014529707	B
24	0,408	0,413	0,004992969	B





## APÊNDICE 1 H – Dados da concentração de SiO<sub>2</sub> (µmol/L)

Amostra	Dupl. 1	Dupl. 2	Amplitude	Operador
1	4,966	4,937	0,028102	1
2	5,282	5,013	0,26906	1
3	4,881	4,884	0,003126	1
4	5,177	5,394	0,217548	1
5	4,909	5,770	0,860752	1
6	5,777	5,056	0,720922	1
7	5,832	6,401	0,568593	1
8	4,959	5,450	0,491059	1
9	5,165	5,125	0,039962	1
10	5,159	4,994	0,165427	1
11	4,819	5,019	0,19947	1
12	5,044	4,876	0,167469	2
13	5,263	4,958	0,304061	2
14	5,365	5,621	0,256327	2
15	5,116	5,271	0,154813	2
16	5,490	5,769	0,279484	2
17	5,360	5,483	0,123098	2
18	5,229	5,240	0,011115	2
19	5,343	5,500	0,157171	2
20	4,787	4,748	0,03917	2
21	5,998	5,464	0,534475	2
22	5,360	5,662	0,301672	2



## APÊNDICE 1 I – Dados da concentração de SiO<sub>2</sub> (µmol/L)

<b>Data</b>	<b>IH</b>	<b>Quasim.</b>	<b>Z-score</b>
Abr-10	1,480	1,497	-0,2
Abr-10	0,610	0,622	-0,3
Abr-10	3,300	3,312	-0,1
Abr-10	9,300	9,375	-0,1
Abr-10	1,120	1,124	-0,1
Out-10	1,540	1,533	0,1
Out-10	0,790	0,779	0,2
Out-10	3,800	3,724	0,3
Out-10	7,500	7,466	0,1
Out-10	1,150	1,122	0,4
Abr-11	1,460	1,474	-0,1
Abr-11	0,740	0,759	-0,4
Abr-11	10,100	10,260	-0,3
Abr-11	9,600	9,782	-0,3
Abr-11	1,000	1,002	0,0
Out-11	0,994	1,037	-0,6
Out-11	0,480	0,517	-0,8
Out-11	4,880	5,079	-0,6
Out-11	6,090	6,271	-0,5
Out-11	1,004	1,042	-0,6
Abr-12	0,721	0,725	-0,1
Abr-12	0,713	0,725	-0,2
Abr-12	5,640	5,732	-0,3
Abr-12	7,130	7,202	-0,2
Abr-12	1,040	1,034	0,1
Out-12	0,578	0,591	-0,3
Out-12	0,297	0,306	-0,4
Out-12	4,200	4,329	-0,5
Out-12	5,500	5,661	-0,5
Out-12	0,812	0,811	0,0
Abr-13	0,713	0,698	0,3
Abr-13	0,357	0,358	0,0
Abr-13	2,020	2,022	0,0
Abr-13	6,900	6,891	0,0
Abr-13	0,859	0,837	0,3



APÊNDICE 2 – Tabela das constantes das cartas de controlo

Factores para construção das cartas de controlo de variáveis														
Dimensão Amostra	Carta da Média					Carta do Desvios Padrão					Carta da Amplitude			
	Factores Limites Controlo					Factores Linha Central					Factores para Limites de Controlo			
	A	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	d <sub>2</sub>	c <sub>4</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>	d <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
2	2,121	1,881	2,659	1,128	0,7979	0	3,267	0	2,606	0,853	0	3,686	0	3,267
3	1,732	1,023	1,954	1,693	0,8862	0	2,568	0	2,276	0,888	0	4,358	0	2,574
4	1,500	0,729	1,628	2,059	0,9213	0	2,266	0	2,088	0,880	0	4,698	0	2,282
5	1,342	0,577	1,427	2,326	0,9400	0	2,089	0	1,964	0,864	0	4,918	0	2,114
6	1,225	0,483	1,287	2,534	0,9515	0,030	1,970	0,029	1,874	0,848	0	5,078	0	2,004
7	1,134	0,419	1,182	2,704	0,9594	0,118	1,882	0,113	1,806	0,833	0,204	5,204	0,076	1,924
8	1,061	0,373	1,099	2,847	0,9650	0,185	1,815	0,179	1,751	0,820	0,388	5,306	0,136	1,864
9	1,000	0,337	1,032	2,970	0,9693	0,239	1,761	0,232	1,707	0,808	0,547	5,393	0,184	1,816
10	0,949	0,308	0,975	3,078	0,9727	0,284	1,716	0,276	1,669	0,797	0,687	5,469	0,223	1,777
11	0,905	0,285	0,927	3,173	0,9754	0,321	1,679	0,313	1,637	0,787	0,811	5,535	0,256	1,744
12	0,866	0,266	0,886	3,258	0,9776	0,354	1,646	0,346	1,610	0,778	0,922	5,594	0,283	1,717
13	0,832	0,249	0,850	3,336	0,9794	0,382	1,618	0,374	1,585	0,770	1,025	5,647	0,307	1,693
14	0,802	0,235	0,817	3,407	0,9810	0,406	1,594	0,399	1,563	0,763	1,118	5,696	0,328	1,672
15	0,775	0,223	0,789	3,472	0,9823	0,428	1,572	0,421	1,544	0,756	1,203	5,741	0,347	1,653
16	0,750	0,212	0,763	3,532	0,9835	0,448	1,552	0,440	1,526	0,750	1,282	5,782	0,363	1,637
17	0,728	0,203	0,739	3,588	0,9845	0,466	1,534	0,458	1,511	0,744	1,356	5,820	0,378	1,622
18	0,707	0,194	0,718	3,640	0,9854	0,482	1,518	0,475	1,496	0,739	1,424	5,856	0,391	1,608
19	0,688	0,187	0,698	3,689	0,9862	0,497	1,503	0,490	1,483	0,734	1,487	5,891	0,403	1,597
20	0,671	0,180	0,680	3,735	0,9869	0,510	1,490	0,504	1,470	0,729	1,549	5,921	0,415	1,585
21	0,655	0,173	0,663	3,778	0,9876	0,523	1,477	0,516	1,459	0,724	1,605	5,951	0,425	1,575
22	0,640	0,167	0,647	3,819	0,9882	0,534	1,466	0,528	1,448	0,720	1,659	5,979	0,434	1,566
23	0,626	0,162	0,633	3,858	0,9887	0,545	1,455	0,539	1,438	0,716	1,710	6,006	0,443	1,557
24	0,612	0,157	0,619	3,895	0,9892	0,555	1,445	0,549	1,429	0,712	1,759	6,031	0,451	1,548
25	0,600	0,153	0,606	3,931	0,9896	0,565	1,435	0,559	1,420	0,708	1,806	6,056	0,459	1,541

Pura  $n > 25$

$$A = \frac{3}{\sqrt{n}} \quad A_3 = \frac{3}{c_4 \sqrt{n}}$$

$$c_4 \approx \frac{4(n-1)}{4n-3}$$

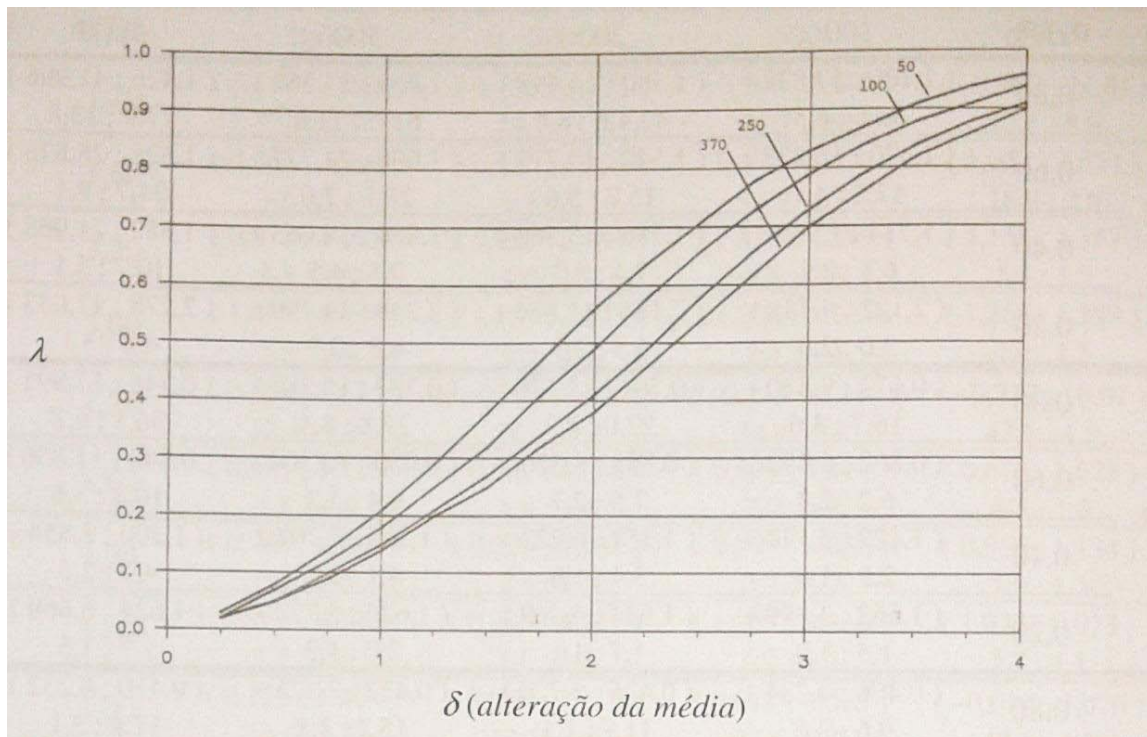
$$B_3 = 1 - \frac{3\sqrt{1-c_4^2}}{c_4}$$

$$B_4 = 1 + \frac{3\sqrt{1-c_4^2}}{c_4}$$

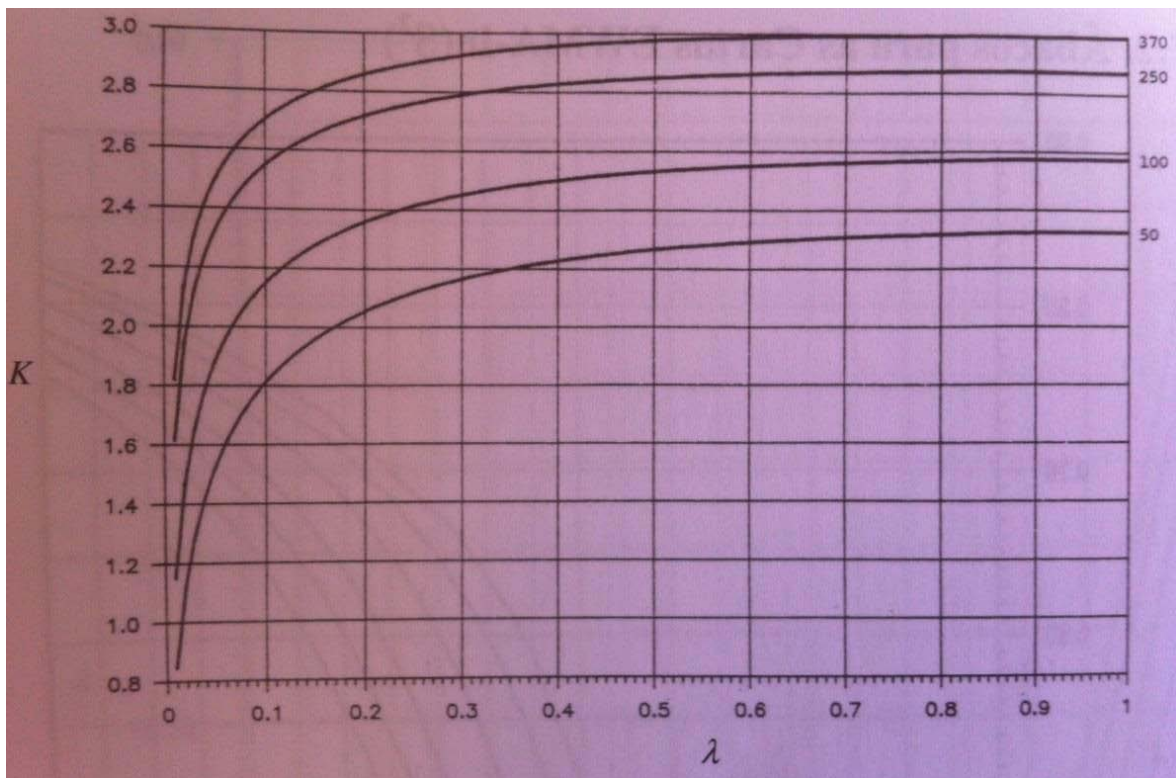
$$B_5 = c_4 - 3\sqrt{1-c_4^2} \quad B_6 = c_4 + 3\sqrt{1-c_4^2}$$



### APÊNDICE 3 A- Ábaco EWMA para a determinação do parâmetro $\lambda$ em função do ARL em controlo



### APÊNDICE 3 B- Ábaco EWMA para a determinação do parâmetro $k$ em função do ARL em controlo







#### APÊNDICE 4 – Valores críticos de Dixon

n	$\alpha = 0,10$	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$
3	0,886	0,941	0,988
4	0,679	0,765	0,889
5	0,557	0,642	0,780
6	0,482	0,560	0,698
7	0,434	0,507	0,637
8	0,479	0,554	0,683
9	0,441	0,512	0,635
10	0,409	0,477	0,597
11	0,517	0,576	0,679
12	0,490	0,546	0,642
13	0,467	0,521	0,615
14	0,492	0,546	0,641
15	0,472	0,525	0,616
16	0,454	0,507	0,595
17	0,438	0,490	0,577
18	0,424	0,475	0,561
19	0,412	0,462	0,547
20	0,401	0,450	0,535
21	0,391	0,440	0,524
22	0,382	0,430	0,514
23	0,374	0,421	0,505
24	0,367	0,413	0,497
25	0,360	0,406	0,489



## APÊNDICE 5 – Valores críticos de Grubbs

$n \backslash \alpha$	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005
3	1.148	1.153	1.155	1.155	1.155
4	1.425	1.463	1.481	1.492	1.496
5	1.602	1.672	1.715	1.749	1.764
6	1.729	1.822	1.887	1.944	1.973
7	1.828	1.938	2.020	2.097	2.139
8	1.909	2.032	2.126	2.221	2.274
9	1.977	2.110	2.215	2.323	2.387
10	2.036	2.176	2.290	2.410	2.482
11	2.088	2.234	2.355	2.485	2.564
12	2.134	2.285	2.412	2.550	2.636
13	2.175	2.331	2.462	2.607	2.699
14	2.213	2.371	2.507	2.659	2.755
15	2.247	2.409	2.549	2.705	2.806
16	2.279	2.443	2.585	2.747	2.852
17	2.309	2.475	2.620	2.785	2.894
18	2.335	2.504	2.651	2.821	2.932
19	2.361	2.532	2.681	2.854	2.968
20	2.385	2.557	2.709	2.884	3.001
21	2.408	2.580	2.733	2.912	3.031
22	2.429	2.603	2.758	2.939	3.060
23	2.448	2.624	2.781	2.963	3.087
24	2.467	2.644	2.802	2.987	3.112
25	2.486	2.663	2.822	3.009	3.135
26	2.502	2.681	2.841	3.029	3.157
27	2.519	2.698	2.859	3.049	3.178
28	2.534	2.714	2.876	3.068	3.199
29	2.549	2.730	2.893	3.085	3.218
30	2.563	2.745	2.908	3.103	3.236
31	2.577	2.759	2.924	3.119	3.253
32	2.591	2.773	2.938	3.135	3.270
33	2.604	2.786	2.952	3.150	3.286
34	2.616	2.799	2.965	3.164	3.301
35	2.628	2.811	2.979	3.178	3.316
36	2.639	2.823	2.991	3.191	3.330
37	2.650	2.835	3.003	3.204	3.343
38	2.661	2.846	3.014	3.216	3.356
39	2.671	2.857	3.025	3.228	3.369
40	2.682	2.866	3.036	3.240	3.381
50	2.768	2.956	3.128	3.336	3.483
60	2.837	3.025	3.199	3.411	3.560
70	2.893	3.082	3.257	3.471	3.622
80	2.940	3.130	3.305	3.521	3.673
90	2.981	3.171	3.347	3.563	3.716
100	3.017	3.207	3.383	3.600	3.754
110	3.049	3.239	3.415	3.632	3.787
120	3.078	3.267	3.444	3.662	3.817
130	3.104	3.294	3.470	3.688	3.843
140	3.129	3.318	3.493	3.712	3.867



## APÊNDICE 6 – Valores críticos de Cochran

Todos os valores das duas tabelas devem ser divididos por 10.000, ou seja elas contêm apenas a parte decimal, a parte inteira toma sempre o valor zero.

$$\alpha = 0,05$$

Nº grupos	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120
GL																	
1	9985	9669	9065	8412	7808	7271	6798	6385	6020	5410	4709	3894	3434	2929	2370	1737	0998
2	9750	8709	7679	6838	6161	5612	5157	4775	4450	3924	3346	2705	2354	1980	1567	1131	0632
3	9392	7977	6841	5981	5321	4800	4377	4027	3733	3264	2758	2205	1907	1593	1259	0895	0495
4	9057	7457	6287	5441	4803	4307	3910	3584	3311	2880	2419	1921	1656	1377	1082	0765	0419
5	8772	7071	5895	5065	4447	3974	3595	3286	3029	2624	2195	1735	1493	1237	0968	0682	0371
6	8534	6771	5598	4783	4184	3726	3362	3067	2823	2439	2034	1602	1374	1137	0887	0623	0337
7	8332	6530	5365	4564	3980	3535	3185	2901	2666	2299	1911	1501	1286	1061	0827	0583	0312
8	8159	6333	5175	4387	3817	3384	3043	2768	2541	2187	1815	1422	1216	1002	0780	0552	0292
9	8010	6167	5017	4241	3682	3259	2926	2659	2439	2098	1736	1357	1160	0958	0745	0520	0279
10	7880	6025	4884	4118	3568	3154	2829	2568	2353	2020	1671	1303	1113	0921	0713	0497	0266
16	7341	5466	4366	3645	3135	2756	2462	2226	2032	1737	1429	1108	0942	0771	0595	0411	0218
36	6602	4748	3720	3066	2612	2278	2022	1820	1655	1403	1144	0879	0743	0604	0462	0316	0165
144	5813	4031	3093	2513	2119	1833	1616	1446	1308	1100	0889	0675	0567	0457	0347	0234	0120
∞	5000	3333	2500	2000	1667	1429	1250	1111	1000	0833	0667	0500	0417	0333	0250	0167	0083

$$\alpha = 0,01$$

Nº grupos	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120
GL																	
1	9999	9933	9676	9279	8828	8376	7945	7544	7175	6528	5747	4799	4247	3632	2940	2151	1225
2	9950	9423	8643	7885	7218	6644	6152	5727	5358	4751	4069	3297	2821	2412	1915	1371	0759
3	9794	8831	7814	6957	6258	5685	5209	4810	4469	3919	3317	2654	2295	1913	1508	1069	0585
4	9586	8335	7212	6329	5635	5080	4627	4251	3934	3428	2882	2288	1970	1635	1281	0902	0489
5	9373	7933	6761	5875	5195	4659	4226	3870	3572	3099	2593	2048	1759	1454	1135	0796	0429
6	9172	7606	6410	5531	4866	4347	3932	3592	3308	2861	2386	1877	1608	1327	1033	0722	0387
7	8988	7335	6129	5259	4608	4105	3704	3378	3106	2680	2228	1748	1495	1232	0957	0668	0357
8	8823	7107	5897	5037	4401	3911	3522	3207	2945	2535	2104	1646	1406	1157	0898	0625	0334
9	8674	6912	5702	4854	4229	3751	3373	3067	2813	2419	2002	1567	1388	1100	0853	0594	0316
10	8539	6743	5536	4697	4084	3616	3248	2950	2704	2320	1918	1501	1283	1054	0816	0567	0302
16	7949	6059	4884	4094	3529	3105	2779	2514	2297	1961	1612	1248	1060	0867	0668	0461	0242
36	7067	5153	4057	3351	2858	2494	2214	1992	1811	1535	1251	0960	0810	0658	0503	0344	0178
144	6062	4230	3251	2644	2229	1929	1700	1521	1376	1157	0934	0709	0595	0480	0363	0245	0125
∞	5000	3333	2500	2000	1667	1429	1250	1111	1000	0833	0667	0500	0417	0333	0250	0167	0083



## BIBLIOGRAFIA

AIAG (2002) *Measurement Systems Analysis*, 3ed. Detroit: Chrysler Corporation, Ford Motor Company and General Motors Corporation.

ANDRIOTTI, J. L. S. (2005) *Técnicas estatísticas aplicáveis a tratamento de informação oriundas de procedimentos laboratoriais*, CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Porto Alegre.

BORGES, C. (2014) *Preservação de amostras para análise de Nutrientes*. Relatório Técnico Final REL. TF..QP 03/14, Abril 2014, IH.

BORROR, C. M.; CHAMP, C. W.; RIGDON, S. E. (1998) *Poisson EWMA control charts*. J. Quality Technology n.30, p. 352-361.

BOX, G.; JENKINS, G.; REINSEL, G. (1994) *Time Series Analysis: Forecasting and Control*, 3ed, Prentice-Hall.

BURDICK, R. K.; BORROR, C. M.; MONTGOMERY, D. C. (2005) *Design and analysis of gauge R&R studies: making decisions with confidence intervals in random and fixed ANOVA models*. ASA-SIAM Series on Statistics and Applied Probability: SIAM, Philadelphia, ASA, Alexandria, VA.

BURDICK, R. K.; BORROR, C. M.; MONTGOMERY, D. C. (2003) Review of Methods for Measurement Systems Capability Analysis. Journal of Quality Technology, v. 35, p. 342-354.

CHAKRABORTI, S. (2007) *Run length distribution and percentiles. The Shewhart chart with unknown parameters*. J. Quality Engineering, v. 19, p. 119-127.

CHAN, L. K.; CHENG, S. W.; SPIRING, F. A. (1988) *A new measure of process capability: Cpm*. Journal of Quality Technology, v. 20, n. 3, p. 162-175.

CHAN, L.-Y.; OUYANG; LAU H. Y.-K. (2007) *A two-stage cumulative quantity control chart for monitoring Poisson process*. J. Quality Technology, v. 39, p. 203-223.

CHEN, J. P.; DING, D. G. (2001) *A new process capability index for non-normal distributions*. The International Journal of Quality & Reliability Management, v. 18, n. 7, p. 162-170.

CHUI, Q. S. H.; ANTONOFF, H. B.; OLIVIERI, J. C. (2002) *Utilização de Índices r e R obtidos de programas interlaboratoriais para o controle de precisão do método analítico: Determinação de água por Karl Fischer*. Quim. Nova, vol. 25, n. 4, p. 657-659.

CLEMENTS, J. A. (1989) *Process capability calculations for non-normal distributions*. Quality Progress, 22, p. 95-100.

CRUZ, A. M. D. C. A. (2013) *Utilização de cartas de controlo para monitorização em tempo real da qualidade da água numa rede de distribuição* (Tese de Mestrado em Engenharia e Gestão Industrial), Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

D'Agostino, R. B. (1970) *Transformation to normality of the null distribution of  $g_1$* . *Biometrika*, 57(3), p. 679-681.

DEAN, R. B.; DIXON, W. J. (1981) *Simplified statistics for small numbers of observations*, *Anal. Chem.* 23(1) p. 636-638.

Decreto-Lei 134/91 de 4 de Abril de 1991, Lei Orgânica do IH, Diário da República, Série I-A, n. 78, 1991.

Decreto-Lei 233/2009 de 15 de Setembro de 2009, Lei Orgânica da Marinha, Diário da República, Série I, n. 179, 2009.

Decreto-Lei 264/95 de 12 de Outubro de 1995, Altera o Decreto-Lei 134/91 de 4 de Abril, Diário da República, Série I-A, n. 236, 1995.

Decreto-Lei 43177 de 22 de Setembro de 1960, Ministério da Marinha, Diário do Governo, 1ª Série, n. 221, 1960.

DEMING, W. E. (1990) *Qualidade: A Revolução da Administração*. Rio de Janeiro: Saraiva.

DOERFFEL, K. (1967) *Die statistische auswertung von analysenergebnissen*, *Schäffer-Poeschl Verlag* 1ed Handbuch der Lebensmittelchemie, 2/2, p 1194-1246.

FANG, Y. (2003) *C-charts, X-charts, and the Katz family of distributions*. *J. Quality Technology*, v. 35, p. 104-114.

FOLLADOR, F. A. C. (2010) *Controle estatístico de processo aplicado à qualidade de águas superficiais*. 2010. Tese de doutoramento (Doutorado em Engenharia Agrícola). Programa de pós graduação em Engenharia Agrícola - Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE. Cascavel – PR.

FOLLADOR, F. A. C.; VILAS BOAS, M. A.; MALMANN, I.; SCHOENHALS, M.; VILLWOCK, R. (2012) *Controle de qualidade da água medido através de cartas de controle de Shewhart, CUSUM e MMEP*, *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, v. 9, n. 3, p. 183-197, Jul/Set.

GOMES, M. I.; FIGUEIREDO, F.; BARÃO, M. I. (2010) *Controlo Estatístico da Qualidade*, 2 ed., Edições SPE.

GRUBBS, F. E. (1969) *Technometrics*, 11, 1.

Guia Relacre 13 (2000) – *Validação de Métodos Internos de Ensaios em Análise Química*, RELACRE.



GUM (2008) – Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, 1ed., JCGM.

HAHN, G. J.; HOERL, R. (1998) *Key challenges for statisticians in business and industry*. Technometrics n. 40, p. 195-213.

HAMADA, M. S.; BORROR, C. M. (2012) *Analysing Unreplicated Gauge R&R Studies*, Quality Engineering, vol. 24, p. 543-551.

HAMADA, M.; WEERAHANDI, S. (2000) *Measurement System Analysis via Generalized Inference*. Journal of Quality Technology, v. 32, p. 241-253.

HARSTELN, R. E.; FILHO, J. R. A.; WERNER, L. (2010) *Análise de capacidade de dados não normais de um sistema de tratamento de efluente industrial*. Revista INGEPRO – Inovação, Gestão e Produção, vol. 02, n. 11.

HAWKINS, D. M.; OLWELL, D. H. (1998) *Comulative Sum Charts and Charting for Quality Improvement*. Springer-Verlag.

<http://www.midomenech.com.br>, acedido em 19 de novembro de 2013.

<http://www.novus.com.br>, acedido em 19 de novembro de 2013.

<http://www.portalaction.com.br>, acedido em 15 de outubro de 2013.

<http://www.statistical.com.br/artigos.asp>, acedido em 33 de março de 2015.

HUNTER, J. S. (1986) *The exponentially weighted moving average*. J. Quality Technology n. 8, p. 1-12.

INFANTE, P.; DIAS, J. R. (2006) *Carta X com amostras de tamanho variável: um novo procedimento dinâmico*. Revista Investigação Operacional, Lisboa, n. 26, p. 45-63.

INFANTE, P. (2004) *Métodos de Amostragem em Controlo de Qualidade* (Tese de Doutoramento), Universidade de Évora.

INMETRO (2007) – Instituto Nacional de Metrologia, *Normalização e Qualidade Industrial – Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos* (2ª revisão).

ISHIKAWA, K. (1982) *Guide to Quality Control*, 2ed. Asia Productivity Organization.

ISO 5667-3 (2003) *Water quality – Sampling-Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples*. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISO 5725 (1998) *Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results*, International Organization for Standardization.

ISO 5725-6 (1994) *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values*, International Organization for Standardization.

ISO 8258 (1991) *Shewhart control charts*, International Organization for Standardization.

ISO/IEC 17025 (2005) *Requisitos Gerais de Competência para laboratórios de ensaio e calibração*, Instituto Português da Qualidade.

JOHNSON, D. G. (1984) *Trial by computer – case study of the use of simple statistical techniques in detection of a fraud*. J. Operational Research Society, n. 35, p. 811-820.

JURAN, J.; GRZYNA JR, F. M. (1986) *Quality Planning and Analysis*. New York: McGraw-Hill.

KAYA, A. (2010) *Statistical modelling for outliers factors*. Ozean Journal of Applied Sciences. 3(1), p. 185-194.

KHOO, M. B. (2004) *A moving average control chart for monitoring the fraction non-conforming*. Quality and Reliability Engineering Int., v. 20, p. 617-635.

KOTZ, S.; JOHNSON, N. L.; HUBELE, N. F.; SPIRING, F. et al. (2002) *Process capability indices – a review, 1992-2000/Discussion /Response*. Journal of Quality Technology, v. 34, n. 1, p.2-52.

LEVENE, H. (1960). *“Robust tests for equality of variances”*, in I. Olkin, (ed.). *Contributions to Probability and Statistics: Essays in Honor of Harold Hotelling*. Stanford University Press, Stanford, p 278-292.

LUCAS, J. M; CROISIER, R. B. (1982) *Fast initial response for CUSUM quality control schemes: properties and enhancements*. Technometrics 32, p. 1-29.

MAKRIDAKIS, S.; WHEELWRIGHT, S.; HYNDMAN, R. (1997) *Forecasting Methods and Applications*. 3 ed. Wiley.

Manual da Qualidade (2013), Instituto Hidrográfico.

MAROCO, J. (2007) *Análise Estatística com utilização do SPSS*. 3 ed. Edições Sílabo.

McCOOL, J. I.; JOYNER-MOTLEY, T. (1998) *Control charts applicable when the fraction nonconforming is small*. Journal of Quality Technology n. 30, p. 240-247.

MILLER, James N.; MILLER, Jane C. (2005) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed. Pearson Prentice Hall, England.

MIRANDA, M. C. (1992) *Influencia do Modelo em Cartas de Controlo* (Tese de Mestrado), DEIO, Faculdade de Ciências de Lisboa.

MIRANDA, R. G. (2005) *Um Modelo para Análise de Capacidade de Processos com Ênfase na Transformação de Dados*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) –

Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. (2003) *Applied statistics and probability for engineers*. 3 ed. John Wiley & Sons.

MONTGOMERY, D. (2001) *Design and Analysis of Experiments* 5th ed. New York: John Wiley & Sons.

MONTGOMERY, D. (2009) *Introduction to Statistical Quality Control* 6th ed. New York: John Wiley & Sons.

MORAIS, M. C.; NATÁRIO, I. (1998) *Improving an upper one side c-chart*. Communications in Statistics – Theory and Methods 27, p. 353-364.

MORAIS, M. C.; PACHECO, A. (2006a) *Combined CUSUM-Shewhart schemes for binomial data*. Economic Quality Control, v. 41, p. 43-57.

MULLINS, E. (2003) *Statistics for the quality control chemistry laboratory*. The Royal Society of Chemistry.

NEZHAD, Mohammad Saber Fallah (2012) *Practical Concepts of Quality Control*. In Tech,.

NT.LB.01 – Norma Técnica Determinação do Nitrito – Água, v. 04.00, 28 de Abril de 2014.

NT.LB.02 – Norma Técnica Determinação do Nitrato+Nitrito e Nitrato – Água, v. 05.00, 30 de Maio de 2014.

NT.LB.04 – Norma Técnica Determinação do Fósforo Reactivo – Água, v. 04.00, 30 de Maio de 2014.

NT.LB.05 – Norma Técnica Determinação da Sílica Reactiva – Água, v. 04.00, 30 de Maio de 2014.

OAKLAND, J. S. (2007) *Statistical Process Control*. 6<sup>th</sup> ed. Butterworth-Heinemann.

OGC 002 (2011) *Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos*, IPAC.

OGC 007 (2007) *Guia para a Quantificação de Incerteza em Ensaio Químicos*, IPAC.

OLIVEIRA, E. C. (2008) *Comparação das diferentes técnicas para a exclusão de outliers*, Congresso da qualidade em Metrologia, São Paulo, 9-12 de Junho.

PAGE, E. S. (1954) *An improvement to Wald's approximation for some properties of sequential tests*. J. Royal Statist. Soc. B 16, p. 136-139.

PEARN, W. L.; CHEN, K. S. (1997) *Capability indices for non-normal distributions with an application in electrolytic capacitor manufacturing*. Microelectronics and Reliability, v. 37, n. 12, p. 1853-1858.

PEARN, W. L.; KOTZ, S.; JOHNSON, N. L. (1992) *Distributional and inferential properties of process capability indices*. Journal of Quality Technology, vol. 4, n. 4, p. 216-231.

PEREIRA, Z. L.; REQUEIJO, J. G. (2012) *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos*. 2ed. Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa.

PG.REL.10 – *Procedimento Geral Ensaio Físico-químicos*. v. 03, Instituto Hidrográfico, 07 de Janeiro de 2013.

PIRES, A. R. (2007) *Qualidade: Sistemas de Gestão da Qualidade*. 3ed, Edições Sílabo.

RAMOS, A. W. (2000) *Cep para Processos Contínuos e em Bateladas*. São Paulo: Editora Edgar Blucher.

REYNOLDS, M. Jr.; STOUMBOS, Z. G. (2004) *Should observations be grouped for effective process monitoring*. J. Quality Technology n. 36, p. 343-366.

ROBERTS, S. W. (1959) *Control chart tests based on geometric moving averages*. Technometrics n. 1, p. 239-250.

RYAN, T. P. (2000) *Statistical Methods for Quality Improvement*. Wiley-Interscience.

SACHS, L. (1984) *Applied Statistics: A Handbook of Techniques*. 2ed, Springer.

SEIER, E. (2002) *Comparison of tests for univariate normality*. InterStat. Janeiro.

SHAINII, P. D. (1990) *The Tools of Quality*. Quality Progress, vol. 23 n. 8.

SHAPIRO, S.; WILK, M. B. (1965) *An analysis of variance test for normality (complete samples)*. Biometrika, 52, p.591-611.

SHU, L.; JIANG, W.; TSUI, K. L. (2008) *A weight CUSUM chart for detecting patterned mean shifts*. J. Quality Technology n. 40, p. 194-213.

SOMERVILLE, S. E.; MONTGOMERY, D. C. (1996-1997) *Process capability indices and non-normal distributions*. Quality Engineering, v- 9, n. 2, p. 305-316.

STATHAM, P. J. (2002) *Nutrients in estuaries – An overview and the potential impacts of climate change*, Science of the Total Environment, n. 434, p. 213-227.

STEPHENS, M. A. (1986) *Tests based on EDF statistics*. In *Goodness-of-Fit Techniques*. D'Agostino, R. B. and Stevens, M. A., eds: Goodness-of-Fit Techniques. New York: Marcel Dekker.

STOUMBOS, Z. G.; REYNOLDS, M. J.; RYAN, T. P.; WOODALL, W. H. (2000) *The state of statistical process control as we proceed into the 21<sup>st</sup> century*. J. Amer. Statist. Assoc., n. 95, p. 992-998.

USMAN, A.; KONTAGORA, N. M. (2010) *Statistical Process Control on Production: A case study of some basic chemicals used in pure water production*. Pankistan Journal of Nutrition. 9(4), p. 387-391.

VÄNNMAN, K. (1995) *A unified approach to capability indices*. Statistica Sinica, v. 5, n. 2, p.805-820.

VIM (2012) – *Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos fundamentais e gerais e termos associados*, Instituto Português da Qualidade.

WELLS, D. E.; COFINO, W. P.; QUEVAUVILLER, P.; B. (1993) Griepink, *Quality Assurance of Information in Marine Monitoring: A Holistic Approach*. Marine Pollution Bulletin, vol. 26, n. 7, p. 368-375.

WOODALL, W. H. (2000) Controversies and contradictions in statistical process control. Journal of Quality Technology, v. 32, p. 341-378.

WOODALL, W. H.; MONTGOMERY, D. C. (1999) *Research Issues and Ideas in Statistical Process Control*. Journal of Quality Technology, v. 31, p. 376-386.

WU, Z.; JIAO, J. (2007) *Evaluating and improving the unit and group-runs chart*. J. Quality Technology, v. 39, p. 355-363.

WU, Z.; LUO, H. (2004) *Optimal design of the adaptive sample size and sampling interval np control chart*. Quality and Reliability Engineering Int., v. 20, p. 553-570.

WU, Z.; WANG, Q. (2007) *An np control chart using double inspections*. J. Applied Statistics, v. 34, p. 843-855.

ZHANG, N. F. (1998) *Estimating process capability indexes for correlated data*. Journal of Applied Statistics, U.K., v. 25, n. 4, p. 559-574.