

## 7. Resultados e discussão

A apresentação dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho segue o seguinte roteiro:

- i. são apresentados grupos de resultados para cada tipo de ensaio, subdivididos pelos tipos de produtos;
- ii. são apresentados os resultados referentes aos cálculos da reprodutibilidade e do TPI;
- iii. são apresentados os resultados dos cálculos para o teste de Levene, com o cálculo da variância agrupada e do desvio padrão agrupado;
- iv. finalmente, são apresentadas as cartas de controle, de Shewhart e cusum, para os desvios padrão dos desvios padrão robustos.

Para cada item de estudo são apresentados os resultados para gasolina e, na seqüência, para óleo diesel. Do total de cerca de 150 laboratórios (grupo PCI) que participaram da comparação interlaboratorial objeto desta pesquisa, pelo menos 16 vinculam-se a uma mesma instituição, compondo o que foi denominado “Grupo de Estudo”.

A seguir, apresenta-se o passo a passo da execução do estudo. A título de ilustração, são mostradas as telas das planilhas de cálculo dos dados do ensaio de densidade, com a metodologia ASTM D 4052, em gasolina:

- passo A: tabulou-se, em planilha Excel<sup>®</sup>, os dados obtidos pelos conjuntos de laboratórios selecionados, em cada rodada de PCI, para cada um dos ensaios e para cada um dos produtos selecionados,
- passo B: a cada conjunto de dados aplicou-se a primeira etapa de cálculo da média robusta e do desvio-padrão robusto dos dados, seguindo o protocolo de cálculo iterativo adotado pela ASTM e demonstrado no capítulo 4,

Nota: o cálculo iterativo rodou 30 (trinta) vezes. Porém, para todos os casos, a convergência se deu com menos de 10 (dez) rodadas.

Laboratório	Resultado	Desvio	#1	#6	#12	#18	#24	#30
002	0,7386	0,0056	0,7353	0,7356	0,7356	0,7356	0,7356	0,7356
007	0,7356	0,0026	0,7353	0,7356	0,7356	0,7356	0,7356	0,7356
009	0,7335	0,0005	0,7335	0,7335	0,7335	0,7335	0,7335	0,7335
014	0,7330	0,0000	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330
017	0,7322	0,0008	0,7322	0,7322	0,7322	0,7322	0,7322	0,7322
025	0,7326	0,0004	0,7326	0,7326	0,7326	0,7326	0,7326	0,7326
029	0,7329	0,0001	0,7329	0,7329	0,7329	0,7329	0,7329	0,7329
045	0,7334	0,0004	0,7334	0,7334	0,7334	0,7334	0,7334	0,7334
060	0,7325	0,0005	0,7325	0,7325	0,7325	0,7325	0,7325	0,7325
064	0,7330	0,0000	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330
072	0,7336	0,0006	0,7336	0,7336	0,7336	0,7336	0,7336	0,7336
074	0,7317	0,0013	0,7318	0,7317	0,7317	0,7317	0,7317	0,7317
075	0,7312	0,0018	0,7318	0,7312	0,7312	0,7312	0,7312	0,7312
090	0,7338	0,0008	0,7338	0,7338	0,7338	0,7338	0,7338	0,7338
096	0,7348	0,0018	0,7348	0,7348	0,7348	0,7348	0,7348	0,7348
097	0,7318	0,0012	0,7318	0,7318	0,7318	0,7318	0,7318	0,7318
110	0,7355	0,0025	0,7353	0,7355	0,7355	0,7355	0,7355	0,7355

<b>Mediana</b>	<b>0,7330</b>	<b>0,0008</b>						
<b>desvio-padrão</b>		<b>0,001200</b>						
número de dados		17	17	17	17	17	17	17
<b>Média</b>		0,7335	<b>0,7333</b>	<b>0,7333</b>	<b>0,7333</b>	<b>0,7333</b>	<b>0,7333</b>	<b>0,7333</b>
<b>Limite Superior</b>		0,7353	0,7353	0,7356	0,7356	0,7356	0,7356	0,7356
<b>Limite Inferior</b>		0,7318	0,7313	0,7311	0,7311	0,7311	0,7311	0,7311

Figura 7.1 – Extrato de planilha demonstrando a execução do passo B

Laboratório	Resultado	escore z
002	0,7386	3,4
007	0,7356	1,5
009	0,7335	0,1
014	0,7330	-0,2
017	0,7322	-0,7
025	0,7326	-0,5
029	0,7329	-0,3
045	0,7334	0,0
060	0,7325	-0,5
064	0,7330	-0,2
072	0,7336	0,2
074	0,7317	-1,1
075	0,7312	-1,4
090	0,7338	0,3
096	0,7348	0,9
097	0,7318	-1,0
110	0,7355	1,4

Figura 7.2 - Planilha demonstrativa da execução do passo C

- passo C: com a obtenção dos valores da “primeira média” e do “primeiro desvio padrão”, fez-se a exclusão dos valores discrepantes, ou seja, dos dados que apresentaram escore Z superior a 3,
- passo D: aplicou-se a segunda etapa de cálculo iterativo da média robusta e do desvio-padrão robusto dos dados,

Laboratório	Resultado	Desvio	#1	#6	#12	#18	#24	#30
007	0,7356	0,0026	0,7347	0,7350	0,7350	0,7350	0,7350	0,7350
009	0,7335	0,0005	0,7335	0,7335	0,7335	0,7335	0,7335	0,7335
014	0,7330	0,0000	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330
017	0,7322	0,0008	0,7322	0,7322	0,7322	0,7322	0,7322	0,7322
025	0,7326	0,0004	0,7326	0,7326	0,7326	0,7326	0,7326	0,7326
029	0,7329	0,0001	0,7329	0,7329	0,7329	0,7329	0,7329	0,7329
045	0,7334	0,0004	0,7334	0,7334	0,7334	0,7334	0,7334	0,7334
060	0,7325	0,0005	0,7325	0,7325	0,7325	0,7325	0,7325	0,7325
064	0,7330	0,0000	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330	0,7330
072	0,7336	0,0006	0,7336	0,7336	0,7336	0,7336	0,7336	0,7336
074	0,7317	0,0013	0,7317	0,7317	0,7317	0,7317	0,7317	0,7317
075	0,7312	0,0018	0,7317	0,7312	0,7312	0,7312	0,7312	0,7312
090	0,7338	0,0008	0,7338	0,7338	0,7338	0,7338	0,7338	0,7338
096	0,7348	0,0018	0,7347	0,7348	0,7348	0,7348	0,7348	0,7348
097	0,7318	0,0012	0,7318	0,7318	0,7318	0,7318	0,7318	0,7318
110	0,7355	0,0025	0,7347	0,7350	0,7350	0,7350	0,7350	0,7350

<b>Mediana</b>	<b>0,733</b>	<b>0,0007</b>						
<b>desvio-padrão</b>		<b>0,001050</b>	0,001172	0,001299	0,001306	0,001306	0,001306	0,001306
número de dados		16	16	16	16	16	16	16
<b>Média</b>		0,73319	<b>0,73311</b>	<b>0,73313</b>	<b>0,73313</b>	<b>0,73313</b>	<b>0,73313</b>	<b>0,73313</b>
<b>Limite Superior</b>		0,7347	0,7348	0,7350	0,7350	0,7350	0,7350	0,7350
<b>Limite Inferior</b>		0,7317	0,7314	0,7312	0,7312	0,7312	0,7312	0,7312

Figura 7.3 - Extrato de planilha demonstrando a execução do passo D

Laboratório	Resultado	Desvio	z-score
007	0,736	0,002	1,9
009	0,734	0,000	0,3
014	0,733	0,000	-0,1
017	0,732	-0,001	-0,7
025	0,733	-0,001	-0,4
029	0,733	0,000	-0,2
045	0,733	0,000	0,2
060	0,733	-0,001	-0,5
064	0,733	0,000	-0,1
072	0,734	0,000	0,4
074	0,732	-0,001	-1,1
075	0,731	-0,002	-1,5
090	0,734	0,001	0,5
096	0,735	0,002	1,3
097	0,732	-0,001	-1,0
110	0,736	0,002	1,8

<b>Nº de resultados válidos</b>	<b>16</b>
<b>Média Robusta</b>	<b>0,73313</b>
<b>Desvio Padrão robusto</b>	<b>0,001306</b>
<b>Reprodutibilidade destes dados</b>	<b>0,00362</b>

Figura 7.4 - Planilha demonstrativa da execução do passo E

- passo E: calculou-se a reprodutibilidade relativa a cada conjunto de dados,
- passo F: calculou-se o TPI para cada grupo de dados, conforme procedimento demonstrado no capítulo 4,
- passo G: para cada tipo de ensaio, em cada tipo de produto, foram tabuladas as informações obtidas nos passos D a F, em uma única planilha,

Data		Lab.	Resultado	Desvio	Escore Z	Média robusta do Grupo PCI	Média robusta do Grupo de estudo	Desvio padrão robusto do Grupo PCI	Desvio padrão robusto do Grupo de Estudo	Repro ASTM	Repro Grupo PCI	Repro Grupo de estudo
Ano	Mês											
2006	abr	2	0,7386	rejeitado		0,73291	0,73313	0,00101	0,00131	0,00050	0,00280	0,00362
		7	0,7356	0,00289	2,9							
		9	0,7335	0,00079	0,8							
		14	0,7330	0,00029	0,3							
		17	0,7322	-0,00051	-0,5							
		25	0,7326	-0,00011	-0,1							
		29	0,7329	0,00019	0,2							
		45	0,7334	0,00069	0,7							
		60	0,7325	-0,00021	-0,2							
		64	0,7330	0,00029	0,3							
		72	0,7336	0,00089	0,9							
		74	0,7317	-0,00101	-1,0							
		75	0,7312	-0,00151	-1,5							
		90	0,7338	0,00109	1,1							
96	0,7348	0,00209	2,1									
97	0,7318	-0,00091	-0,9									
110	0,7355	0,00279	2,8									
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2008	abr	5	0,7571	-0,00040	-0,7	0,75750	0,75756	0,00057	0,00069	0,00050	0,00158	0,00190
		28	0,7576	0,00010	0,2							
		30	0,7580	0,00050	0,9							
		36	0,7576	0,00010	0,2							
		43	0,7566	-0,00090	-1,6							
		44	0,7577	0,00020	0,4							
		48	0,7568	-0,00070	-1,2							
		56	0,7567	-0,00080	-1,4							
		63	0,7579	0,00040	0,7							
		80	0,7570	-0,00050	-0,9							
		83	0,7575	0,00000	0,0							
		96	0,7574	-0,00010	-0,2							
		99	0,7576	0,00010	0,2							
		101	0,7571	-0,00040	-0,7							
		104	0,7579	0,00040	0,7							
		108	0,7538	rejeitado								
		109	0,7579	0,00040	0,7							
		111	0,7586	0,00110	1,9							
		116	0,7584	0,00090	1,6							
		117	0,7575	0,00000	0,0							
119	0,7586	0,00110	1,9									
120	0,7593	0,00180	3,2									
121	0,7569	-0,00060	-1,1									
125	0,7570	-0,00050	-0,9									

Figura 7.5 – Extrato de planilha demonstrando a execução do passo G

DATA		MÉDIA ROBUSTA GRUPO DE ESTUDO	Yij - Ŷi.	Zij =  Yij - Ŷi.	Ni	Zi.	Ni * [(Zi. - Z..)^2]	(Zij - Zi.)^2	
ANO	MÊS								
2006	abr	0,73313	0,73313	0,00247	0,00247	16	0,00097	0,00097	0,0000022425
			0,73313	0,00037	0,00037			0,00097	0,000003630
			0,73313	-0,00013	0,00013			0,00097	0,000007098
			0,73313	-0,00093	0,00093			0,00097	0,000000018
			0,73313	-0,00053	0,00053			0,00097	0,000001958
			0,73313	-0,00023	0,00023			0,00097	0,000005513
			0,73313	0,00027	0,00027			0,00097	0,000004935
			0,73313	-0,00063	0,00063			0,00097	0,000001173
			0,73313	-0,00013	0,00013			0,00097	0,000007098
			0,73313	0,00047	0,00047			0,00097	0,000002525
			0,73313	-0,00143	0,00143			0,00097	0,000002093
			0,73313	-0,00193	0,00193			0,00097	0,000009168
			0,73313	0,00067	0,00067			0,00097	0,000000915
			0,73313	0,00167	0,00167			0,00097	0,000004865
			0,73313	-0,00133	0,00133			0,00097	0,000001278
			0,73313	0,00237	0,00237			0,00097	0,0000019530
...	...	...	...	...	...	...	...	...	
2008	abr	0,75756	0,75756	-0,00046	0,00046	23	0,00052	0,00052	0,000000035
			0,75756	0,00004	0,00004			0,00052	0,0000002296
			0,75756	0,00044	0,00044			0,00052	0,000000063
			0,75756	0,00004	0,00004			0,00052	0,0000002296
			0,75756	-0,00096	0,00096			0,00052	0,000001944
			0,75756	0,00014	0,00014			0,00052	0,000001437
			0,75756	-0,00076	0,00076			0,00052	0,000000580
			0,75756	-0,00086	0,00086			0,00052	0,000001162
			0,75756	0,00034	0,00034			0,00052	0,000000321
			0,75756	-0,00056	0,00056			0,00052	0,000000017
			0,75756	-0,00006	0,00006			0,00052	0,0000002108
			0,75756	-0,00016	0,00016			0,00052	0,0000001290
			0,75756	0,00004	0,00004			0,00052	0,0000002296
			0,75756	-0,00046	0,00046			0,00052	0,000000035
			0,75756	0,00034	0,00034			0,00052	0,000000321
			0,75756	0,00034	0,00034			0,00052	0,000000321
			0,75756	0,00104	0,00104			0,00052	0,0000002713
			0,75756	0,00084	0,00084			0,00052	0,000001030
			0,75756	-0,00006	0,00006			0,00052	0,0000002108
			0,75756	0,00104	0,00104			0,00052	0,0000002713
			0,75756	0,00174	0,00174			0,00052	0,0000014905
			0,75756	-0,00066	0,00066			0,00052	0,000000198
			0,75756	-0,00056	0,00056			0,00052	0,000000017
								Somatório	0,09145
					Somatório		0,0000715360		
Z.. =		0,00089							
$W = (N - k)/(k-1) * \sum(Ni * [(Zi. - Z..)^2]) / \sum[(Zij - Zi.)^2]$				W =		2,257			
				F (99%, N-k = 98, k-1 = 4), (aprox. N-k = 120) =		13,56			

Figura 7.6 - Extrato de planilha demonstrando a execução do passo H

- passo H: aplicou-se o teste de Levene, conforme descrito no capítulo 5, para avaliar a homogeneidade das variâncias e decidir entre a manutenção ou a exclusão de grupos de dados
- passo I: montou-se gráficos de comparação entre os resultados obtidos pelo grupo participante dos PCIs com os resultados obtidos pelo grupo de estudo,

		Variância Grupo de estudo	Número de determinações		
k = 5	2006	abr	5,5646	20	= Ni
		ago	3,6483	22	
	2007	abr	11,3275	21	
		dez	5,7092	22	
	2008	abr	1,5597	25	
Somatório		27,8093	110	= N	

Cálculo da variância agrupada	Numerador	105,7275
		76,6145
		226,5502
		119,8931
		37,4322
	Somatório	566,2176
	Denominador	105
Variância agrupada	5,3925	

Desvio-padrão =	2,32
-----------------	------

Figura 7.7 - Planilha demonstrativa da execução do passo J

- passo J: calculou-se a variância agrupada e o desvio padrão agrupado para cada grupo de ensaios, em cada tipo de amostra do PCI,
- passo L: uma vez prontas as planilhas com os dados organizados, por ensaio e por tipo de amostra, construiu-se as cartas de controle para os desvios padrão do desvio padrão robusto do grupo de estudo

### 7.1. Reprodutibilidade e TPI

Os resultados dos cálculos da média robusta, do desvio padrão robusto, da reprodutibilidade e do TPI, conforme descrito no capítulo 4, são apresentados nas tabelas e gráficos a seguir e de acordo com a seguinte legenda:

RA = reprodutibilidade ASTM,

RP = reprodutibilidade do grupo PCI,

RE = reprodutibilidade do grupo de estudo,

TPI (P) = TPI do grupo PCI,

TPI (E) = TPI do grupo de estudo.

Nota: Importante destacar que tanto a ISO (Norma ISO 5725 – Parte 2) quanto a ASTM (Norma ASTM E 177) utilizam o mesmo conceito de limite de reprodutibilidade (dado pelo produto do t-student pelo fator  $\sqrt{2}$ ).

### 7.1.1. Gasolina

Conforme descrito no capítulo 6, para o produto gasolina estudou-se os resultados dos ensaios de densidade pela norma ASTM D 4052 e de destilação pela norma ASTM D86.

#### 7.1.1.1. Densidade D 4052

A tabela 7.1 apresenta os resultados para o ensaio de determinação da densidade pelo método ASTM D 4052. Para a avaliação dos resultados do cálculo de TPI levou-se em consideração o valor da PR que, de acordo com os dados da norma, é 5 (cinco).

Tabela 7.1 - Resultados – densidade D 4052 em gasolina, em g/cm<sup>3</sup>

Data	RA	RP	RE	TPI (P)	TPI (E)
abr/06	0,0005	0,0028	0,0013	0,2	0,4
ago/06	0,0005	0,0019	0,0013	0,3	0,4
abr/07	0,0005	0,0031	0,0015	0,2	0,3
dez/07	0,0005	0,0019	0,0009	0,3	0,5
abr/08	0,0005	0,0016	0,0007	0,3	0,7

Discussão: Quando se avalia os dados da figura 7.8, percebe-se que os resultados obtidos pelo grupo de estudo são acentuadamente melhores do que os dados do grupo PCI. Em relação aos valores de reprodutibilidade estabelecidos pela metodologia, os resultados do grupo de estudo demonstram a tendência de se aproximar do valor de referência.

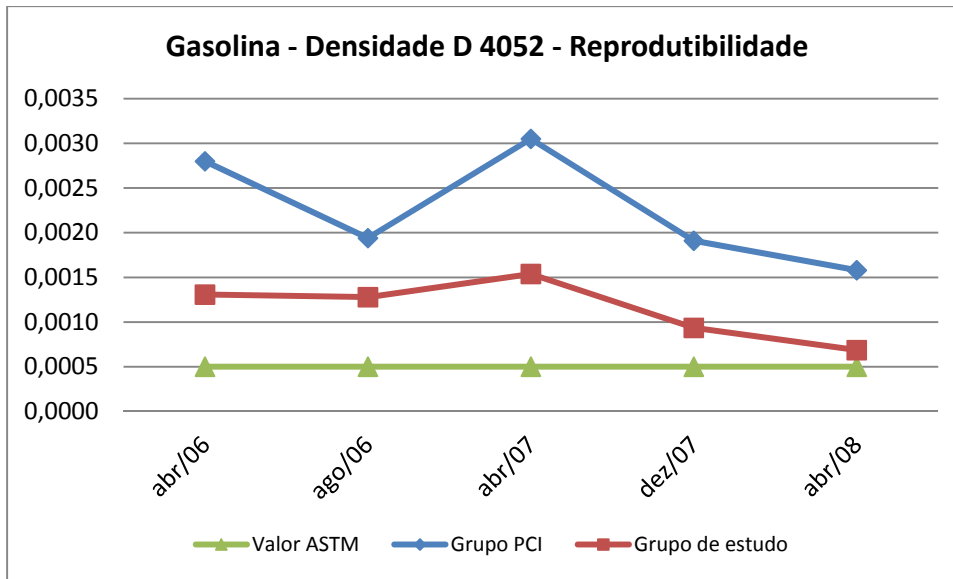


Figura 7.8 - Reprodutibilidade – densidade D 4052 em gasolina, em g/cm<sup>3</sup>

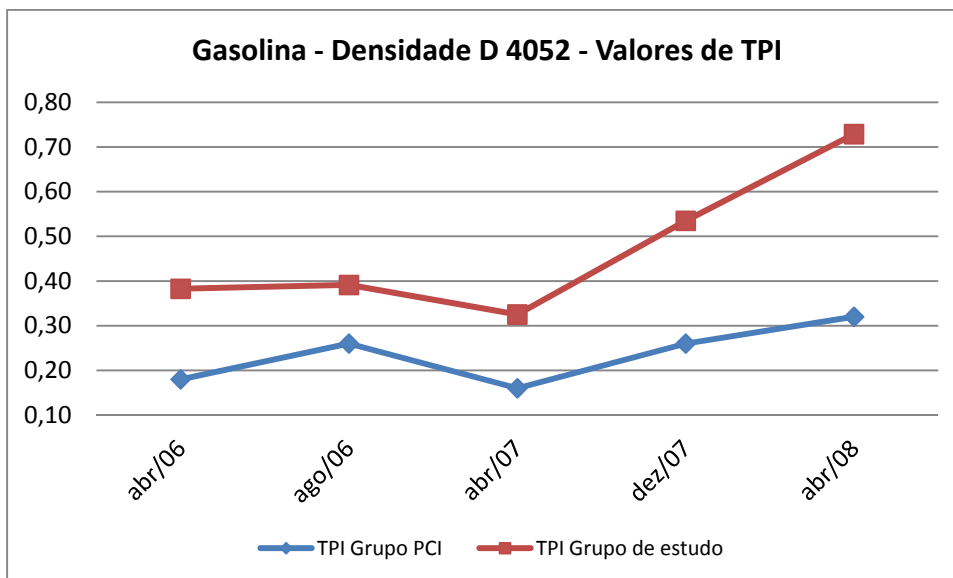


Figura 7.9 - TPI – densidade D 4052 em gasolina, em g/cm<sup>3</sup>

Na análise da figura 7.9, constata-se que o grupo de estudo apresenta desempenho aquém do satisfatório – conforme demonstrado pela escala de valores para TPI (quadro 4.3). Ainda que se apresente uma tendência de melhora, os resultados de TPI deixam claro que os laboratórios precisam aperfeiçoar seus procedimentos.

Pela simplicidade do método (medição de densidade por instrumento calibrado) é surpreendente constatar que todos os laboratórios participantes da comparação interlaboratorial objeto desta análise apresentaram resultados superiores ao valor de referência ASTM, o que suscita dúvidas na execução do



ensaio de densidade pela norma ASTM D 4052 (e.g.: possibilidade de contaminação, não-homogeneidade da amostra, perda de frações leves, condições de armazenamento).

**7.1.1.2. Destilação D 86**

A tabela 7.2 apresenta os resultados para o procedimento de destilação pelo método ASTM D 86. Para a avaliação dos resultados do cálculo de TPI levou-se em consideração o valor da PR que, de acordo com os dados da norma, é 3 (três).

Tabela 7.2 - Resultados – destilação D 86 em gasolina, em °C

Data	RA	RP	RE	TPI (P)	TPI (E)
abr/06	5,3	4,9	2,4	1,1	2,2
ago/06	8,7	4,1	1,9	2,1	4,6
abr/07	5,4	7,5	3,4	0,7	1,6
dez/07	9,9	5,7	2,4	1,7	4,1
abr/08	8,2	3,8	1,3	2,2	6,5

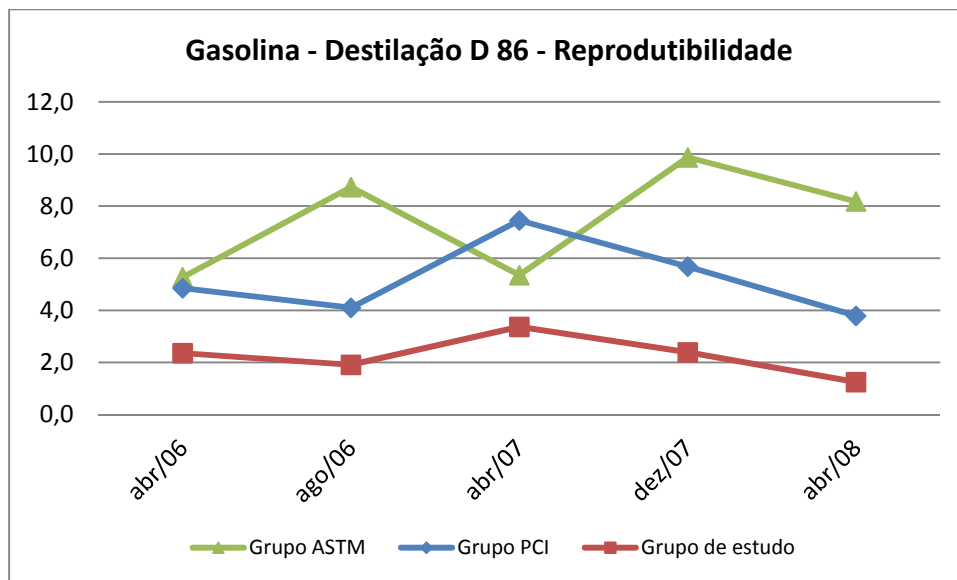


Figura 7.10 - Reprodutibilidade – destilação D 86 em gasolina, em °C

Discussão: A análise dos dados da figura 7.10 evidencia um comportamento não explicável, com tendências divergentes daquela exibida pelos dados de referência da ASTM. Ainda assim, para o grupo de estudo

observou-se que todos os resultados são inferiores aos valores de referência, o que se constitui em um resultado satisfatório.

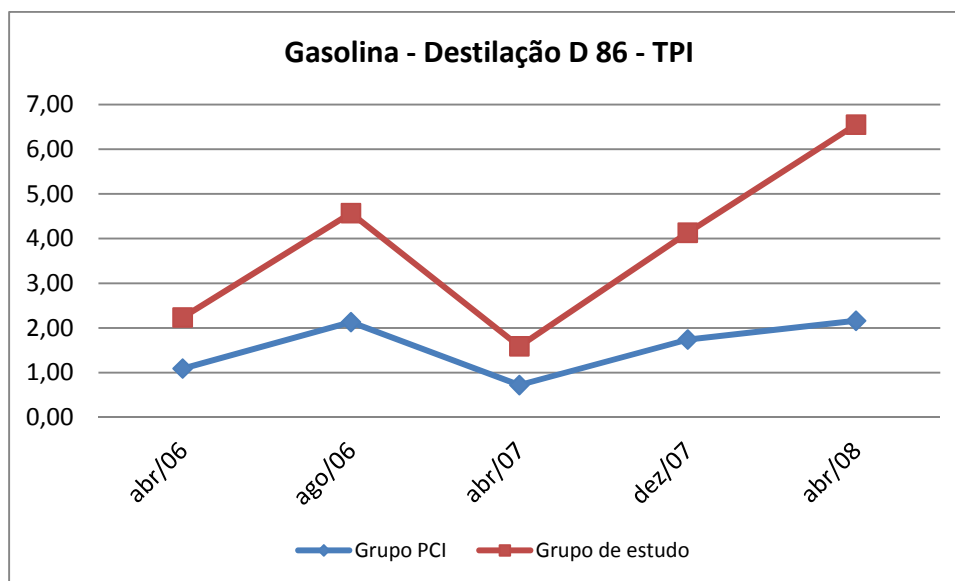


Figura 7.11 - TPI – destilação D 86 em gasolina, em °C

Os dados da figura 7.11 comparam os resultados dos ensaios para os laboratórios do Grupo de Estudo com os do Grupo PCI (a totalidade dos laboratórios). Em todo o período os resultados são satisfatórios, já que o TPI atingiu um patamar superior ao valor considerado satisfatório (TPI=1,2), com ausência de tendência.

### 7.1.2. Óleo diesel

Conforme descrito no capítulo 6, para o produto óleo diesel estudou-se os resultados dos ensaios de densidade pela norma ASTM D 4052, de destilação pela norma ASTM D86, de ponto de fulgor pela norma D 93, e de viscosidade cinemática, pela norma D 445.

#### 7.1.2.1. Densidade D 4052

A tabela 7.3 apresenta os resultados para o ensaio de determinação da densidade pelo método ASTM D 4052. Para a avaliação dos resultados do cálculo de TPI levou-se em consideração o valor da PR que, de acordo com os dados da norma, é 5 (cinco).

Tabela 7.3 - Resultados – densidade D 4052 em óleo diesel, em g/cm<sup>3</sup>

Data	RA	RP	RE	TPI (P)	TPI (E)
fev/05	0,0005	0,0006	0,0002	0,8	2,1
jun/05	0,0005	0,0008	0,0002	0,7	2,3
out/05	0,0005	0,0008	0,0003	0,7	2,0
fev/06	0,0005	0,0006	0,0002	0,8	2,4
jun/06	0,0005	0,0005	0,0002	1,0	2,3
fev/07	0,0005	0,0006	0,0001	0,9	3,5
jun/07	0,0005	0,0006	0,0001	0,9	4,5
fev/08	0,0005	0,0007	0,0003	0,7	1,6
jun/08	0,0005	0,0005	0,0002	1,1	2,3
fev/09	0,0005	0,0005	0,0002	1,1	2,3
jun/09	0,0005	0,0005	0,0002	1,0	2,1

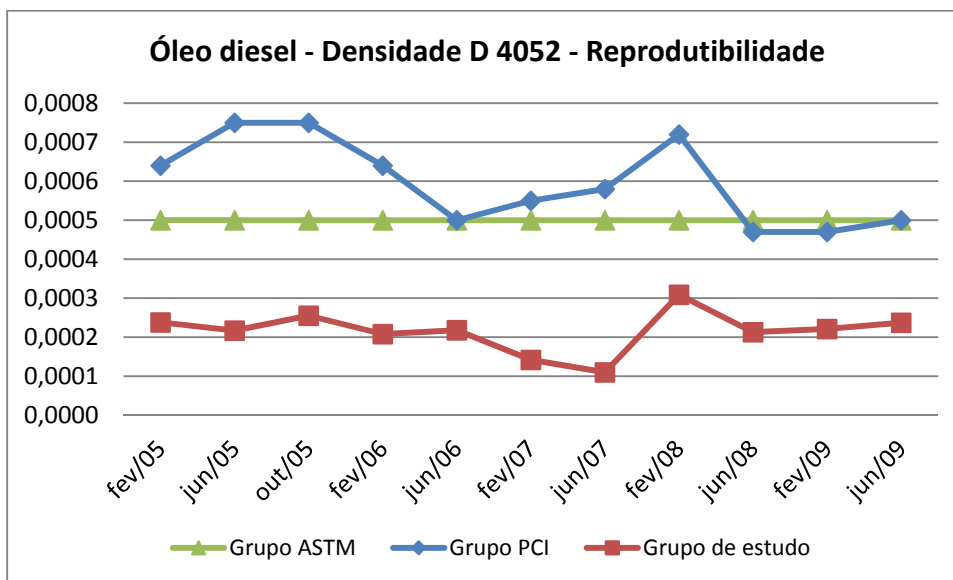


Figura 7.12 – Reprodutibilidade – densidade D 4052 em óleo diesel, em g/cm<sup>3</sup>

**Discussão:** Ao se avaliar os resultados obtidos para o ensaio de densidade pela norma ASTM D 4052, percebe-se que o grupo de estudo, ao longo de todo período estudado, apresenta dados de reprodutibilidade inferior ao valor de referência estabelecido pela ASTM (figura 7.12).

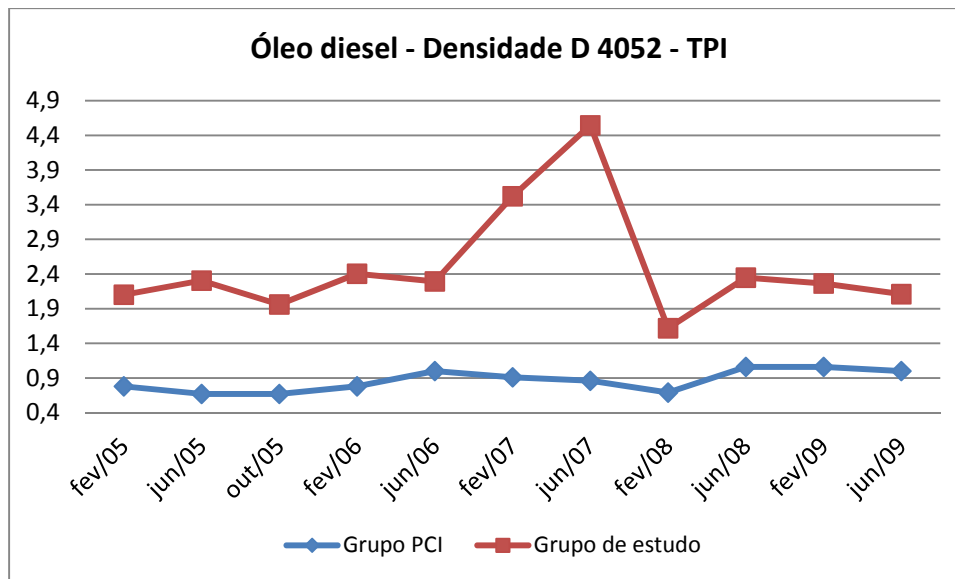


Figura 7.13 - TPI – densidade D 4052 em óleo diesel, em g/cm<sup>3</sup>

A análise dos dados da figura 7.13, e lembrando que neste caso estamos com valor de PR igual a 5 (cinco), fica demonstrado que o grupo de estudo alcançou desempenho provavelmente satisfatório – conforme demonstrado pela escala de valores para TPI (quadro 4.3). É recomendado que o grupo de estudo busque pontos de melhorias na execução do procedimento.

#### 7.1.2.2. Destilação D 86

A tabela 7.4 apresenta os resultados para o procedimento de destilação pelo método ASTM D 86. Para a avaliação dos resultados do cálculo de TPI levou-se em consideração o valor da PR que, de acordo com os dados da norma, é 3 (três).

Tabela 7.4 - Resultados – destilação D 86 em óleo diesel, em °C

Data	RA	RP	RE	TPI (P)	TPI (E)
fev/05	6,9	3,0	0,9	1,8	7,8
jun/05	8,4	3,8	1,2	1,4	7,0
out/05	7,8	3,5	1,3	1,5	6,1
fev/06	7,1	3,2	1,2	2,2	5,8
jun/06	7,2	3,1	1,1	2,3	6,6
fev/07	7,9	3,8	1,3	2,1	5,9
jun/07	9,5	3,5	1,3	2,7	7,4
fev/08	7,4	2,9	1,3	2,6	5,6
jun/08	7,5	3,0	1,3	2,5	5,7
fev/09	3,0	3,0	1,0	1,0	3,0
jun/09	3,0	3,1	1,1	1,0	2,6

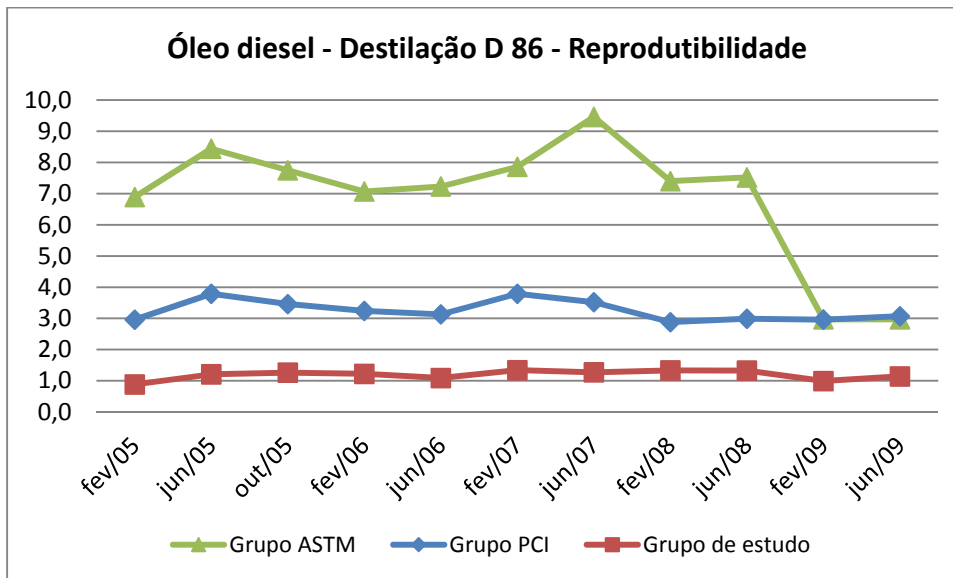


Figura 7.14 – Reprodutibilidade – destilação D 86 em óleo diesel, em °C

**Discussão:** Quando se avalia a figura 7.14, percebe-se que tanto o grupo PCI quanto o grupo de estudo apresentam comportamentos acentuadamente melhores do que o exigido pela metodologia da ASTM. O grupo de estudo, no entanto, apresenta desempenho superior aos do grupo PCI.

Ao se analisar a figura 7.15, e lembrando que neste caso estamos com valor de PR igual a 3 (três), fica evidenciado que o grupo de estudo apresenta ótimo desempenho na execução do procedimento de destilação pela norma ASTM D 86.

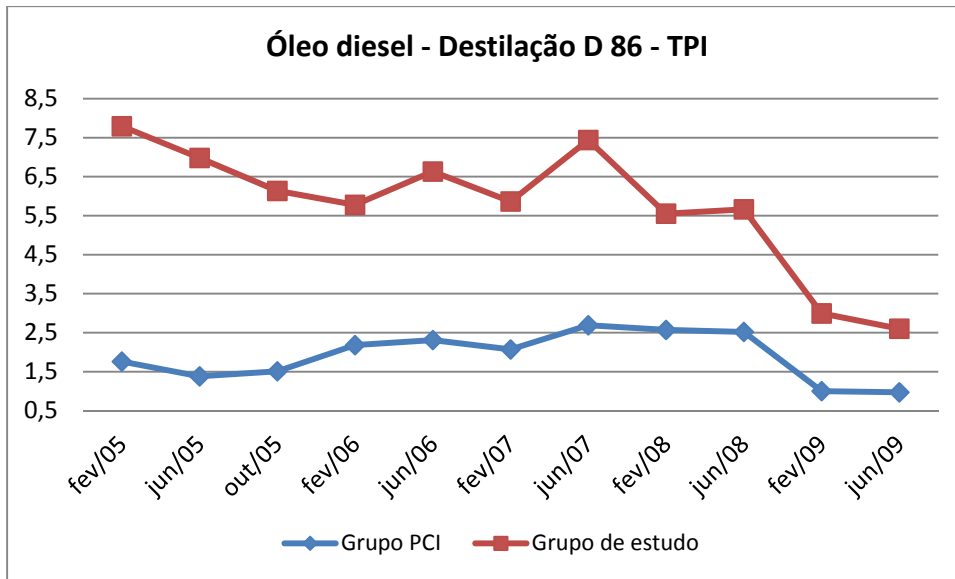


Figura 7.15 - TPI – destilação D 86 em óleo diesel, em °C

### 7.1.2.3. Ponto de fulgor D 93

A tabela 7.5 apresenta os resultados para o ensaio de ponto de fulgor pelo método ASTM D 93. Para a avaliação dos resultados do cálculo de TPI levou-se em consideração o valor da PR que, de acordo com os dados da norma, é 3 (três).

Tabela 7.5 - Resultados – ponto de fulgor D 93 em óleo diesel, em °C

Data	RA	RP	RE	TPI (P)	TPI (E)
fev/05	10,0	4,6	1,6	2,2	6,2
jun/05	10,0	4,8	1,5	2,1	6,9
out/05	4,2	4,7	2,1	0,9	2,0
fev/06	6,2	4,4	1,6	1,4	3,9
jun/06	5,2	4,2	1,4	1,2	3,6
fev/07	4,9	3,7	1,1	1,3	4,6
jun/07	4,2	4,6	1,2	0,9	3,5
fev/08	4,4	4,3	1,7	1,0	2,7
fev/09	4,4	4,2	1,6	1,0	2,7
jun/09	4,7	4,1	2,0	1,1	2,4

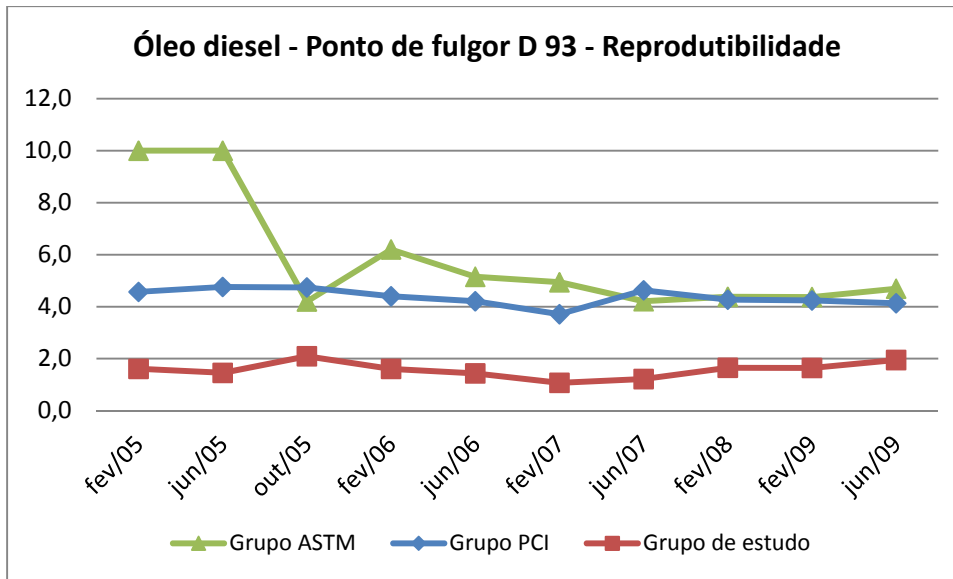


Figura 7.16 - Reprodutibilidade – ponto de fulgor D 93 em óleo diesel, em °C

**Discussão:** Ao se avaliar a figura 7.16, percebe-se que os resultados do grupo de estudo estão sempre abaixo do determinado pela metodologia ASTM. Com isso, conclui-se que o desempenho é satisfatório.

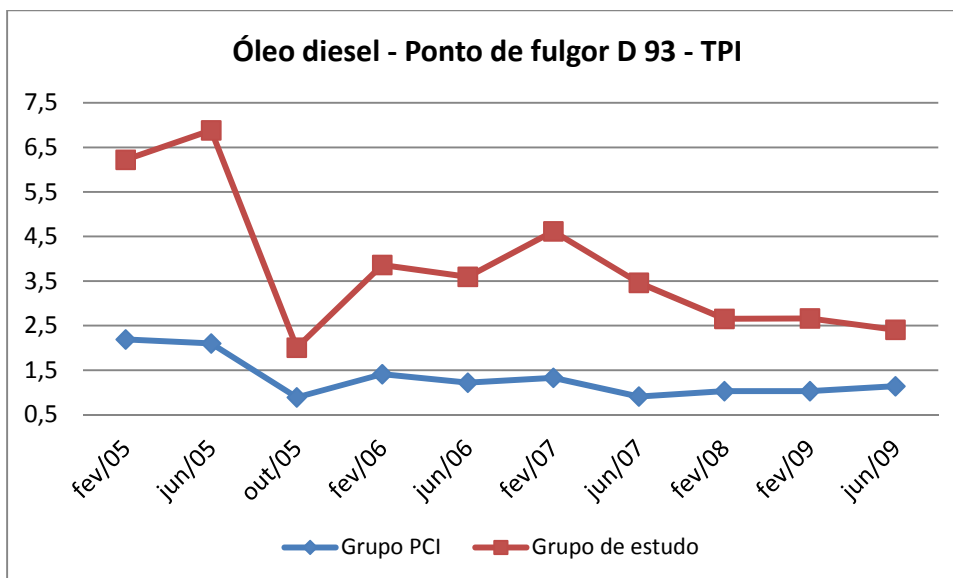


Figura 7.17 - TPI – ponto de fulgor D 93 em óleo diesel, em °C

A figura 7.17 confirma o bom desempenho do grupo de estudo, ao demonstrar que todos os dados deste estão acima do patamar de 1,2 (lembrando que o valor de PR é 3).

**7.1.2.4. Viscosidade cinemática D 445**

Por fim, a tabela 7.6 apresenta os resultados para o ensaio de viscosidade cinemática a 40°C, pelo método ASTM D 445. Esta metodologia não possui o valor de reprodutibilidade estabelecido. Desta forma, não faz sentido falar em PR ou TPI aplicado a este ensaio.

Tabela 7.6 - Resultados – viscosidade cinemática D 445 em óleo diesel, a 40°C, em mm<sup>2</sup>/s

Data	RA	RP	RE
fev/05	N.D.	0,050	0,058
jun/05	N.D.	0,053	0,020
out/05	N.D.	0,052	0,073
fev/06	N.D.	0,054	0,022
jun/06	N.D.	0,045	0,025
fev/07	N.D.	0,056	0,017
jun/07	N.D.	0,039	0,020
fev/08	N.D.	0,043	0,015
fev/09	N.D.	0,040	0,020
jun/09	N.D.	0,045	0,019

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0813398/CA

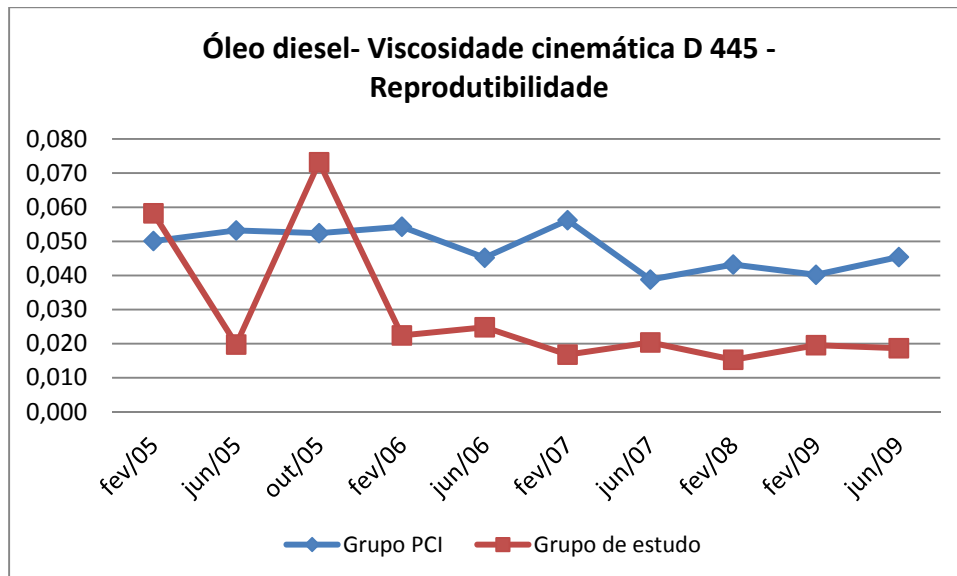


Figura 7.18 - Reprodutibilidade – viscosidade D 445 em óleo diesel, a 40°C, em mm<sup>2</sup>/s



**Discussão:** Ao se analisar a figura 7.18 constata-se que o grupo de estudo apresenta, após um período inicial de variabilidade elevada, um desempenho melhor do que o grupo PCI. Portanto, pode-se afirmar que a partir de fev/2006 o grupo de estudo passou a apresentar desempenho satisfatório.

## 7.2. Resultados para o teste de Levene

Os resultados dos cálculos referentes ao teste de Levene, que verifica a igualdade entre as variâncias para decidir entre a manutenção ou a exclusão de dados, conforme descrito no capítulo 5, indicaram a necessidade de excluir apenas um grupo de dados dentre todos estudados: os dados referentes ao mês de outubro de 2005 para o ensaio de viscosidade cinemática pela norma ASTM D445, realizado em óleo diesel.

Após a realização do teste, para cada grupo de ensaios, calculou-se a variância agrupada e o desvio padrão agrupado, sempre para os dados do grupo de estudo. A memória de cálculo é apresentada nas tabelas 7.7 e 7.8, de acordo com a seguinte legenda:

W = resultado do teste,

F = valor do teste de distribuição F com k-1 e N-k graus de liberdade,  $\alpha = 0,01$ ,

VA = variância agrupada,

DPA = desvio padrão obtido a partir da variância agrupada.

Tabela 7.7 - Resultados – teste de Levene, VA e DPA em gasolina

Ensaio	Unidade	Norma	W	F	VA	DPA
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	D 4052	2,17	13,56	0,0000013553	0,00116
Destilação	°C	D 86	8,05	13,56	5,3925	2,32

Para ambos os ensaios realizados em gasolina – densidade e destilação – é observado que os valores para o teste de Levene estão abaixo do valor tabulado para o teste F, nos graus de liberdade e níveis de significância requeridos para cada caso. Com isso, conclui-se que os grupos são homogêneos. Portanto, nenhum grupo foi excluído da análise de dados para a construção das cartas de controle.

Tabela 7.8 - Resultados – teste de Levene, VA e DPA em óleo diesel

Ensaio	Unidade	Norma	W	F	VA	DPA
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	D 4052	2,12	3,91	0,0000000480	0,00022
Destilação	°C	D 86	0,78	3,91	1,4252	1,19
Ponto de fulgor	°C	D 93	1,52	3,91	2,5256	1,59
Viscosidade*	mm <sup>2</sup> /s	D 445	5,55	3,91	-	-
Viscosidade**	mm <sup>2</sup> /s	D 445	3,23	4,31	0,00074268	0,0273

\*Cálculo levando em consideração todo o grupo de dados

\*\*Cálculo realizado após a exclusão do grupo de variância mais alta

Com os ensaios realizados em óleo diesel é observado que:

- a) para o ensaio de densidade, o valor do teste de Levene está abaixo do valor tabulado para o teste F, no grau de liberdade e nível de significância requeridos;
- b) para o ensaio de destilação, o valor do teste de Levene está abaixo do valor tabulado para o teste F, no grau de liberdade e nível de significância requeridos;
- c) para o ensaio de ponto de fulgor, o valor do teste de Levene está abaixo do valor tabulado para o teste F, no grau de liberdade e nível de significância requeridos;
- d) para o ensaio de viscosidade, o valor do teste de Levene está acima do valor tabulado para o teste F, no grau de liberdade e nível de significância requeridos.

Em função do resultado obtido para o ensaio de viscosidade, foi excluído o grupo de dados que apresentava a variância mais elevada – no caso, os dados de outubro de 2005. Na sequência, repetiu-se o teste. Uma vez que o resultado obtido neste segundo teste está abaixo do valor tabulado para o teste F, no grau de liberdade e nível de significância requeridos, Não foi necessária a exclusão de mais nenhum grupo.

Em relação aos outros três ensaios, pode-se concluir que os grupos são homogêneos. Portanto, nenhum grupo foi excluído da análise de dados para a construção das cartas de controle.

### 7.3. Resultados para a construção das cartas de controle

Os resultados dos cálculos referentes à construção das cartas de controle – tanto de Shewhart quanto de cusum, conforme descrito no capítulo 5 – para cada um dos ensaios estudados, são apresentados abaixo. Para o caso de gráficos de Shewhart, foi usada a carta de médias. Para estabelecer os limites de controle da carta de Shewhart, usou-se o desvio padrão do desvio padrão robusto,  $\sigma[\sigma(e)]$ .

A tabela 7.9 traz os resultados para os ensaios realizados em gasolina, enquanto que a tabela 7.10 traz os resultados para óleo diesel. Logo em seguida, são apresentadas as respectivas cartas, assim como a correspondente discussão dos resultados. A apresentação dos resultados, nas tabelas e nos gráficos, obedece à seguinte legenda:

DPR = Desvio padrão robusto

MRE = média robusta do grupo de estudo,

$\sigma(e)$  = DPRE = desvio padrão robusto do grupo de estudo,

$\sigma[\sigma(e)]$  = desvio padrão do desvio padrão do grupo de estudo,

$\sigma(a)$  = desvio padrão agrupado

#### 7.3.1. Resultados para gasolina

Os resultados referentes aos ensaios realizados em gasolina aparecem resumidos na tabela 7.9, para a construção das cartas de controle de Shewhart e cusum, conforme descrito no capítulo 5.

Tabela 7.9 - Dados para CEP – ensaios em gasolina

Ensaio Norma Unidade	Densidade D 4052 g/cm <sup>3</sup>		Destilação D 86 °C	
	MRE	$\sigma(e)$	MRE	$\sigma(e)$
Data				
abr/06	0,7331	0,0013	83,2	2,4
ago/06	0,7451	0,0013	98,4	1,9
abr/07	0,7344	0,0015	83,2	3,4
dez/07	0,7415	0,0009	92,0	2,4
abr/08	0,7576	0,0007	92,8	1,3
$\sigma[\sigma(e)]$	0,0003		0,8	
$\sigma(a)$	0,0008		2,3	

**7.3.1.1. Cartas de controle para densidade D 4052**

A figura 7.19 apresenta a carta de controle de Shewhart para os dados referentes ao ensaio de densidade pela norma ASTM D 4052 em gasolina. Já a figura 7.20 apresenta a carta de controle cusum.

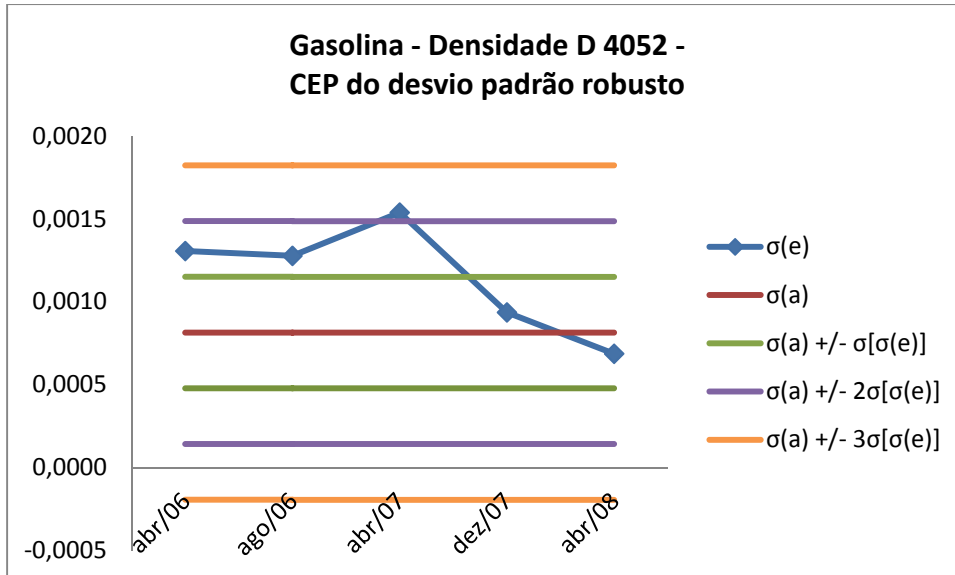


Figura 7.19 - Gráfico de Shewhart do DPR – densidade D 4052 em gasolina, emg/cm<sup>3</sup>

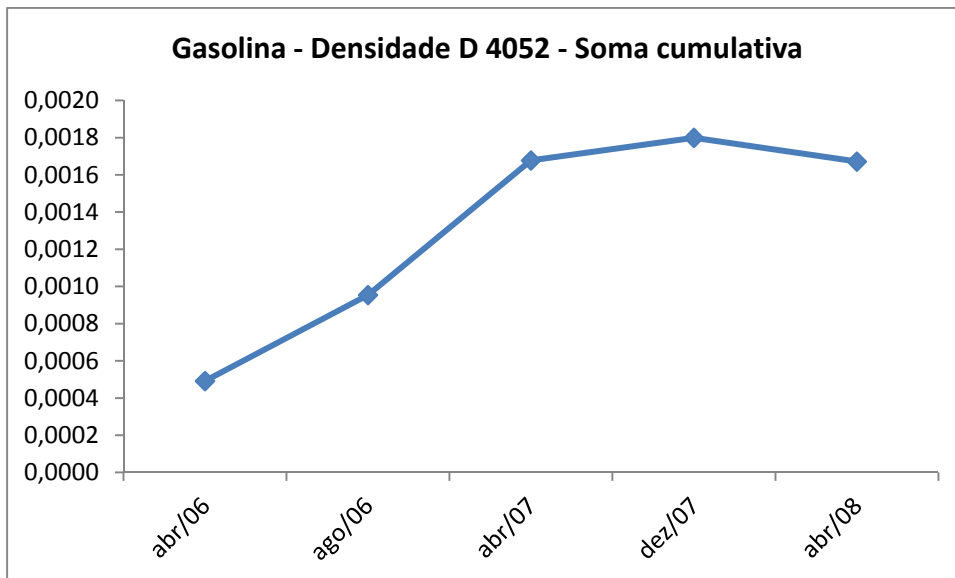


Figura 7.20 - Gráfico de cusum para densidade D 4052 em gasolina, emg/cm<sup>3</sup>

No caso da carta de Shewhart, observa-se que o valor de  $\sigma[\sigma(e)]$ , adotado para estabelecer o limite de controle, é relativamente alto. Isto fez surgir um

limite inferior de valor negativo, o que não faz sentido estatístico. A razão mais provável para esta distorção é o fato de se trabalhar com poucos grupos de dados – no caso, cinco dados. De qualquer forma, o fato de gerar informação sem sentido estatístico leva à conclusão de que este tipo de carta não é o mais apropriado para conduzir o tipo de estudo conduzido neste trabalho.

Alves (2003) afirma que para um gráfico cusum, se o processo permanece sob controle as somas acumuladas descrevem um percurso aleatório com média zero. Ao se analisar a figura 7.20, percebe-se que isto não ocorre para o grupo de dados do ensaio de densidade D 4052 em gasolina. Pelo contrário, é apresentada uma sequência de pontos que não só formam curva ascendente como, ainda, toda essa curva está acima do eixo zero, evidência clara de que os dados correspondem a uma média de desvios padrão maior do que o desvio padrão agrupado.

Desta forma percebe-se, pelo gráfico de Shewhart, uma evidência de que os resultados das participações em PCIs para ensaios de densidade pela norma ASTM D 4052, feitos em gasolina, não são satisfatórios ao longo do tempo. Já o gráfico cusum não só confirma essa suspeita, como deixa claro que há uma tendência em se apresentar desvios padrão acima da média estabelecida.

### **7.3.1.2.**

#### **Cartas de controle para destilação D 86**

A figura 7.21 apresenta a carta de controle de Shewhart para os dados referentes ao procedimento de destilação pela norma ASTM D 86 em gasolina, enquanto que a figura 7.22 apresenta a carta de controle cusum.

No caso da carta de Shewhart, observa-se novamente que o valor de  $\sigma[\sigma(e)]$ , adotado para estabelecer o limite de controle, é relativamente alto, visto que o limite inferior está em zero. Muito embora tal valor tenha significado estatístico, não faz sentido assumi-lo para acompanhamento de um processo. E, mais uma vez, a razão mais provável para esta distorção é o fato de se trabalhar com poucos grupos de dados.

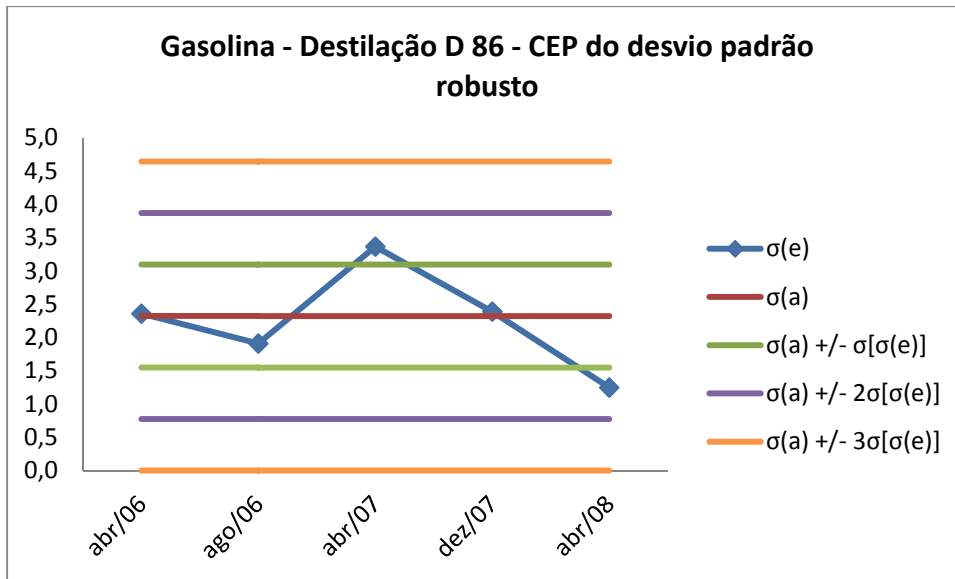


Figura 7.21 - Gráfico de Shewhart do DPR – destilação D 86 em gasolina, em °C

Ao se analisar a figura 7.22, que apresenta a carta de controle cusum, percebe-se que as somas acumuladas descrevem um percurso aleatório em torno de zero e conclui-se que o conjunto de dados está coerente com um processo sob controle.

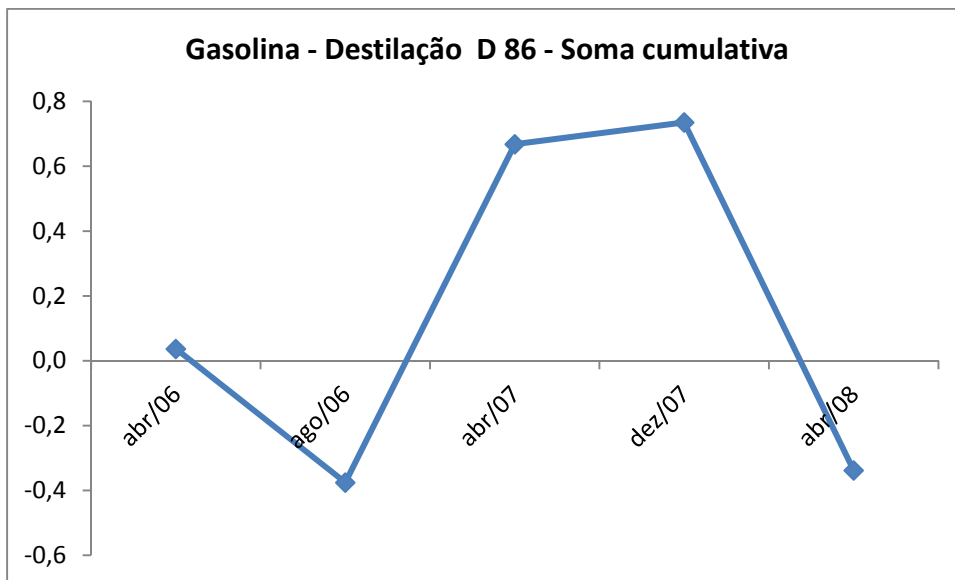


Figura 7.22 - Gráfico de cusum para destilação D 86 em gasolina, em °C

### 7.3.2. Resultados para óleo diesel

Os resultados referentes aos ensaios realizados em óleo diesel, para a construção das cartas de controle de Shewhart e cusum, conforme descrito no capítulo 5, encontram-se resumidos na tabela 7.10.

Tabela 7.10 - Dados para CEP – ensaios em óleo diesel

Ensaio Norma Unidade	Densidade D 4052 g/cm <sup>3</sup>		Destilação D 86 °C		Ponto de fulgor D 93 °C		Viscosidade D 445 mm <sup>2</sup> /s	
	MRE	$\sigma(e)$	MRE	$\sigma(e)$	MRE	$\sigma(e)$	MRE	$\sigma(e)$
Data								
fev/05	0,8543	0,0002	268,3	0,9	70,8	1,6	2,612	0,058
jun/05	0,8542	0,0002	257,6	1,2	56,6	1,5	2,422	0,020
out/05	0,8509	0,0003	261,0	1,3	59,6	2,1	-	-
fev/06	0,8577	0,0002	268,9	1,2	87,4	1,6	2,803	0,022
jun/06	0,8525	0,0002	253,3	1,1	72,7	1,4	2,311	0,025
fev/07	0,8331	0,0001	269,5	1,3	70,0	1,1	2,804	0,017
jun/07	0,8057	0,0001	244,9	1,3	59,4	1,2	2,108	0,020
fev/08	0,8261	0,0003	236,9	1,3	62,2	1,7	1,900	0,015
jun/08	0,8432	0,0002	271,0	1,3	74,0	1,5	2,768	0,023
fev/09	0,8299	0,0002	251,7	1,0	62,1	1,6	2,251	0,020
jun/09	0,8468	0,0002	256,8	1,1	66,2	2,0	2,408	0,019
$\sigma[\sigma(e)]$	0,0001		0,2		0,3		0,019	
$\sigma(a)$	0,0002		1,2		1,6		0,027	

#### 7.3.2.1. Cartas de controle para densidade D 4052

A figura 7.23 apresenta a carta de controle de Shewhart para os dados referentes ao ensaio de densidade pela norma ASTM D 4052 em óleo diesel. Já a figura 7.24 apresenta a carta de controle cusum.

No caso da carta de Shewhart observa-se um processo que aparenta estar sob controle. Já no gráfico cusum percebe-se, a princípio, a estratificação dos dados em dois blocos similares e contínuos, o primeiro acima e o segundo abaixo de zero. Por um lado isso parece indicar descontrole de processo. Por outro se verifica que o afastamento da curva zero é muito pequeno, quando comparado com a escala do gráfico – no caso, grande parte dos dados estão afastados de zero por uma distância inferior a 0,0001 g/cm<sup>3</sup>, a menor divisão na escala de medida. Assim, por se verificar afastamentos muito pequenos da linha-base, considera-se que o processo está sob controle estatístico.

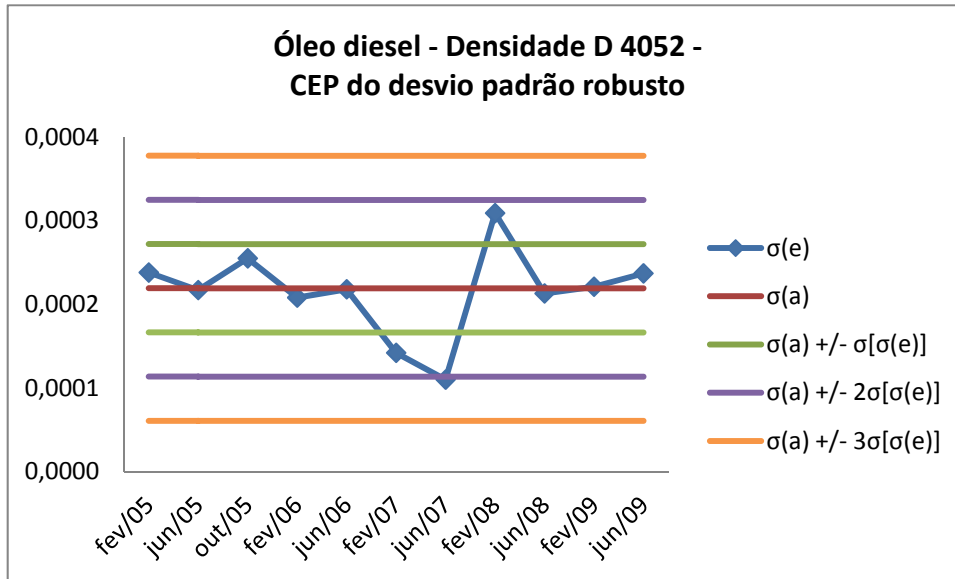


Figura 7.23 - Gráfico de Shewhart do DPR – densidade D 4052 em óleo diesel, em g/cm<sup>3</sup>

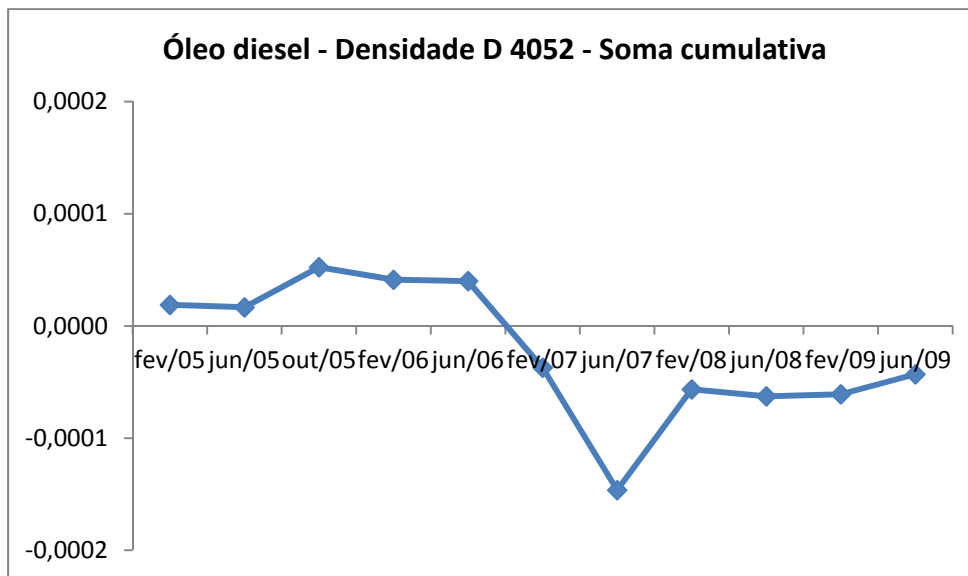


Figura 7.24 - Gráfico de cusum para densidade D 4052 em óleo diesel, em g/cm<sup>3</sup>

**7.3.2.2. Cartas de controle para destilação D 86**

A figura 7.25 apresenta a carta de controle de Shewhart para os dados referentes ao procedimento de destilação pela norma ASTM D 86 em óleo diesel. Já a figura 7.26 apresenta a carta de controle cusum.



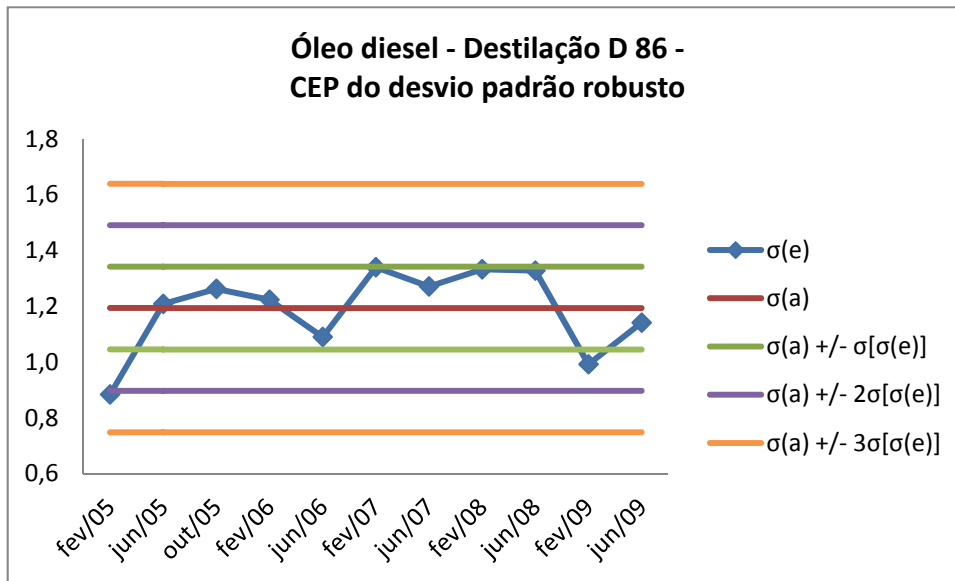


Figura 7.25 - Gráfico de Shewhart do DPR – destilação D 86 em óleo diesel, em °C

No caso da carta de Shewhart tem-se, mais uma vez, um processo que aparenta estar sob controle. Entretanto, o gráfico cusum mostra uma extensa curva ascendente, indicativa de que os dados correspondem a uma média de desvios padrão maior do que o desvio padrão agrupado e, portanto, o processo está fora de controle.

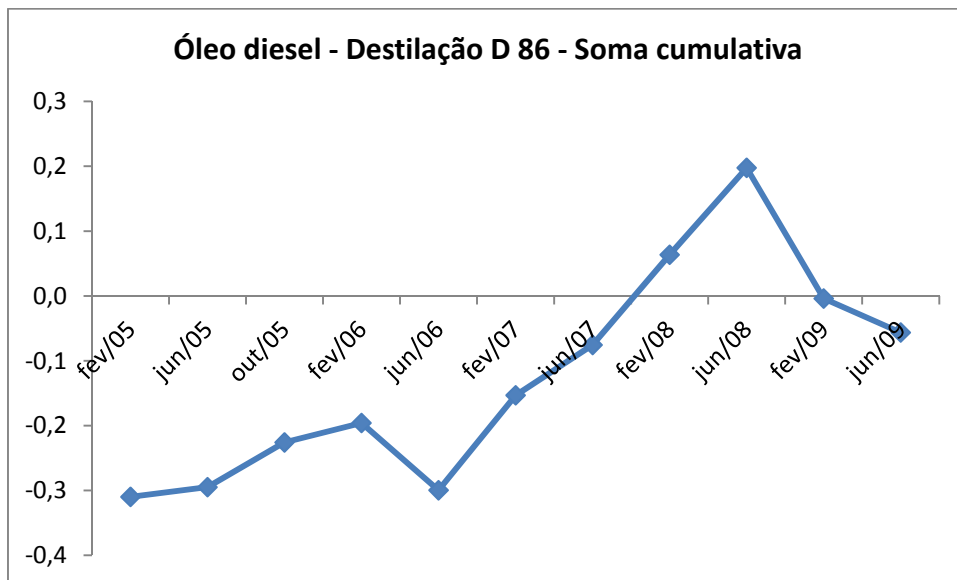


Figura 7.26 - Gráfico de cusum para destilação D 86 em óleo diesel, em °C

### 7.3.2.3. Cartas de controle para ponto de fulgor D 93

A figura 7.27 apresenta a carta de controle de Shewhart para os dados referentes ao ensaio de ponto de fulgor pela norma ASTM D 93 em óleo diesel. Já a figura 7.28 apresenta a carta de controle cusum.

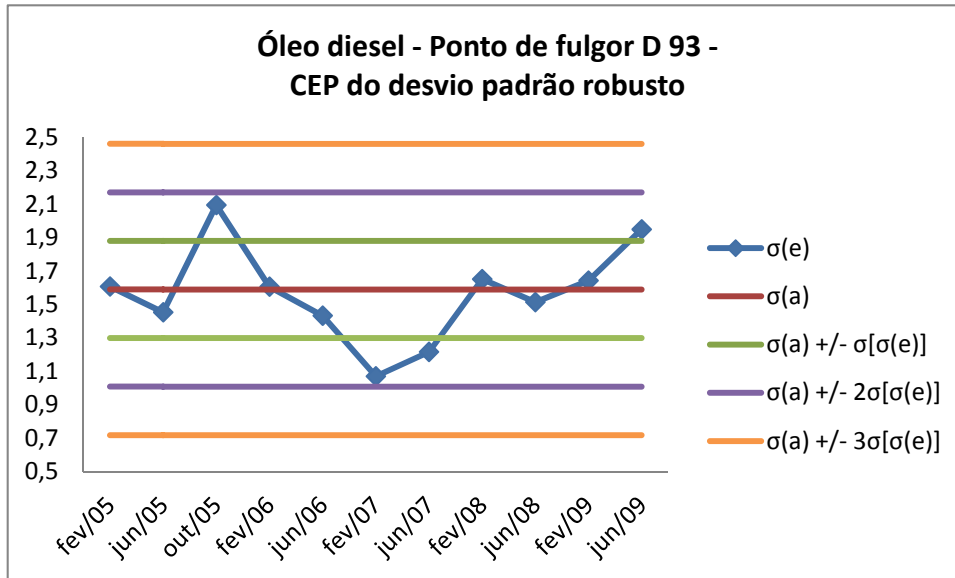


Figura 7.27 - Gráfico de Shewhart do DPR – ponto de fulgor D 93 em óleo diesel, em °C

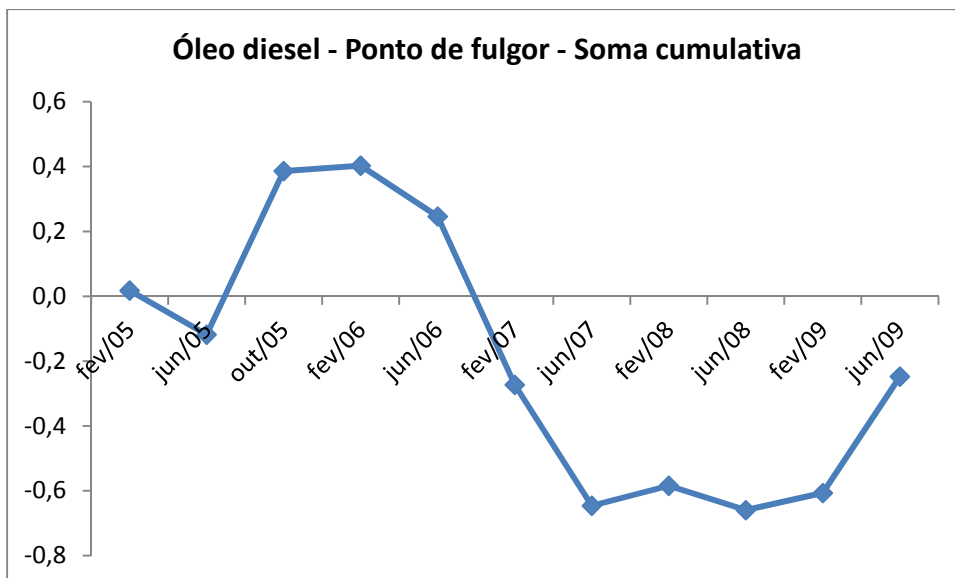


Figura 7.28 - Gráfico de cusum para ponto de fulgor D 93 em óleo diesel, em °C

Para a carta de Shewhart a forma da curva sugere que o processo está sob controle. Já o gráfico cusum mostra claramente um período com

acumulação negativa. Em outras palavras, houve um período, de fevereiro/2006 a junho/2007, em que os dados demonstram que o grupo operava com  $\mu_1 < \mu_0$ , conforme descrito no capítulo 5. Fico comprovado, assim, que o processo estava fora de controle.

**7.3.2.4. Cartas de controle para viscosidade cinemática D 445**

A figura 7.29 apresenta a carta de controle de Shewhart para os dados referentes ao ensaio de viscosidade cinemática pela norma ASTM D 445 em óleo diesel. Já a figura 7.30 apresenta a carta de controle cusum.

Ao se avaliar a carta de Shewhart já se percebe, pela forma da curva, que o processo está fora de controle. Há uma longa e contínua sequência de dados abaixo da média desejada – o valor do desvio padrão agrupado – evidenciando a existência de erro sistemático na execução do ensaio. Somado a isso se observa que, assim como aconteceu com o ensaio de densidade D 4052 em gasolina, o valor de  $\sigma[\sigma(e)]$ , adotado para estabelecer o limite de controle, é relativamente alto, fazendo surgir um limite inferior negativo. Aqui, porém, a causa mais provável desta distorção é a própria variabilidade elevada dos valores dos dados obtidos. Esta hipótese é reforçada, também, pelo fato do resultado para o teste de Levene ter sido bastante próximo do limite dado pelo valor de tabela do teste F.

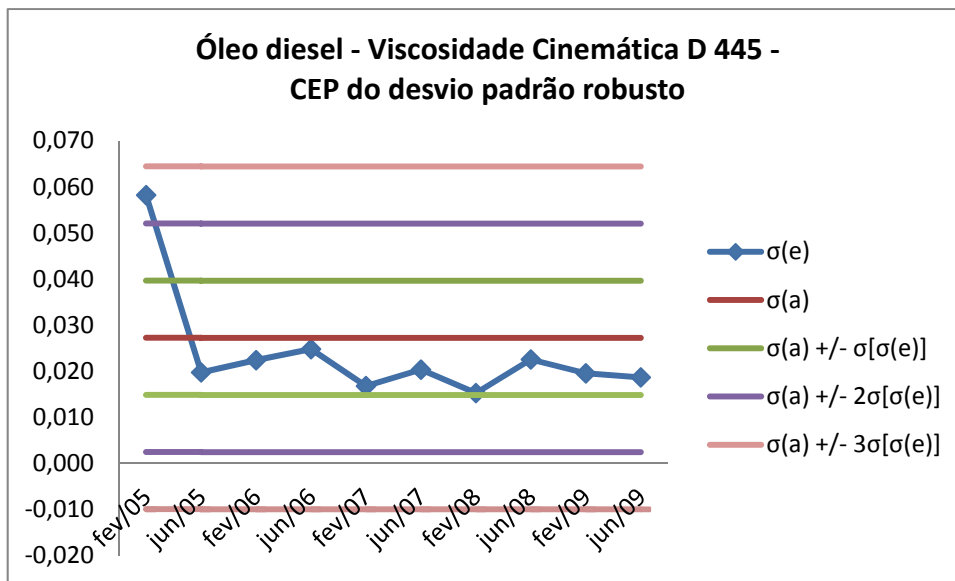


Figura 7.29 - Gráfico de Shewhart do DPR – viscosidade D 445 em óleo diesel, em mm<sup>2</sup>/s

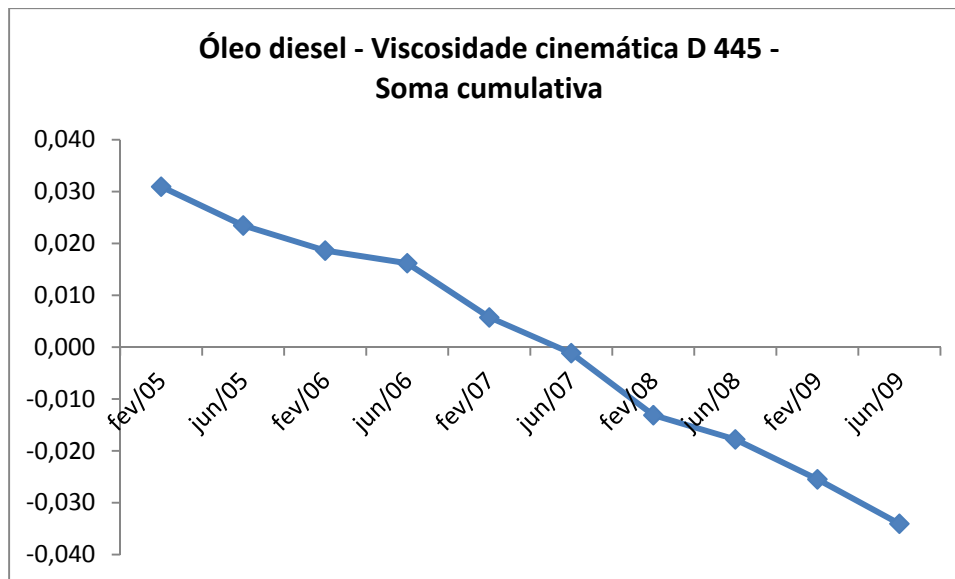


Figura 7.30 - Gráfico de cusum para viscosidade cinemática D 445 em óleo diesel, em  $\text{mm}^2/\text{s}$

O gráfico cusum confirma a conclusão de que o processo está fora de controle, visto que apresenta uma curva descendente em todo o período. Esta é uma evidência clara de que os dados correspondem a uma média de desvios padrão menor do que o desvio padrão agrupado.

#### 7.4. Considerações finais

Uma vez analisados os resultados obtidos, surge a questão se o trabalho desenvolvido atingiu os objetivos propostos. A expectativa era que esta metodologia de análise crítica permitisse avaliar se o conjunto de dados disponível atendia aos requisitos apresentados no capítulo 1. São eles:

- 1) *O conjunto de dados apresenta resultados cuja precisão e exatidão internas ao grupo sejam satisfatórias?*

**Resposta:** Os gráficos comparativos de reprodutibilidade e TPI demonstram o quanto os dados do grupo de estudo estão próximos ou afastados dos valores-alvo, determinados pelas precisões de cada método. Já com o uso das cartas de controle de Shewhart e cusum, foram demonstrados os casos em que os resultados dos ensaios apresentados pelo grupo de estudo estavam sob controle estatístico. Conclui-se, assim, que o objetivo foi alcançado.

- 2) *O grupo de estudo atingiu nível de qualidade comparável ao grupo completo de laboratórios que participaram dos PCIs?*

Resposta: O item 7.1 apresenta os resultados de reprodutibilidade e TPI, sempre comparando o grupo PCI com o grupo de estudo. A discussão destes resultados comparou o nível de qualidade alcançado pelos dois grupos, entre si e também com os requisitos das normas em questão. Via de regra, os resultados do grupo de estudo é mais satisfatório do que os resultados do grupo PCI. Disto, conclui-se que o objetivo foi alcançado.

- 3) *O grupo de estudo apresentou melhoria da qualidade dos resultados obtidos?*

Resposta: Os resultados apresentados pelos gráficos comparativos de reprodutibilidade e TPI permitem avaliar a evolução do desempenho dos laboratórios do grupo de estudo, conforme o ensaio em questão. No estudo de caso realizado puderam-se observar tanto situações em que o desempenho melhorou com o tempo, quanto outras em que houve uma sensível piora.

- 4) *O grupo de estudo apresentou alta ou baixa variabilidade nos resultados obtidos ao longo do tempo?*

Resposta: O uso do teste de Levene permitiu quantificar a variabilidade dos resultados apresentados pelo grupo de estudo. Com isso, pôde-se observar um caso específico – ensaio de viscosidade cinemática D 445 – em que a variabilidade dos grupos de dados estava acima da aceitável, quando levado em consideração o número de graus de liberdade e o nível de significância.

Somadas as estas observações, cabe destacar a alta eficiência do gráfico de controle cusum em responder se um processo está sob controle ou não. Devido à sua maior sensibilidade à variações no processo, quando comparado com o gráfico de controle de Shewhart, o gráfico de cusum é mais ágil em dar uma resposta, proporcionando um monitoramento mais eficaz.

Desta forma, para os casos em que se verifique a necessidade e possibilidade de acompanhar o desempenho de um grupo de laboratórios de uma única instituição em PCIs da ASTM, fica proposto o Teste de Consistência fazendo uso de dados agrupados, cujo procedimento se compõe de:

- i. tabular os dados obtidos pelos laboratórios da instituição em PCIs,
- ii. calcular a média robusta e o desvio-padrão robusto dos dados, utilizando exatamente a mesma metodologia empregada pela ASTM,
- iii. calcular a reprodutibilidade dos dados,
- iv. calcular o valor do índice TPI dos dados,
- v. usar o teste de Levene para avaliar a igualdade entre as variâncias e decidir entre a manutenção ou a exclusão de dados,
- vi. calcular a variância agrupada e o desvio-padrão agrupado,
- vii. construir a carta de controle estatístico de processo (de Shewhart e cusum) para os desvios-padrão encontrados.