



DOSSIÊ TÉCNICO

Ensaio de Proficiência (ensaio interlaboratoriais) em borracha

Fernanda F. Nunes Escher

SENAI-RS

Centro Tecnológico de Polímeros do SENAI
CETEPO

Agosto
2007

Sumário

1 INTRODUÇÃO	2
2 OBJETIVO	3
3 IMPORTÂNCIA DA PARTICIPAÇÃO EM PROGRAMAS DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA	3
4 METODOLOGIAS DOS ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA	3
5 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA PROGRAMAS INTERLABORATORIAIS	5
5.1 Técnica do z-score	5
5.2 Técnica da elipse de confiança.....	6
5.3 Técnica da análise das variâncias.....	8
5.3.1 Índices de repetitividade e reprodutibilidade	9
5.4 Teste de Valor Extremo (“outliers”)	9
6 PROGRAMA DE COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL DO SENAI CETEPO.....	10
6.1 Interpretação do Histórico de Desempenho Individual	14
Referências	20

	<h1>DOSSIÊ TÉCNICO</h1>	
---	-------------------------	--

Título

Ensaio de proficiência (ensaio interlaboratoriais) em borracha

Assunto

Testes e análises técnicas

Resumo

Este dossiê apresenta uma visão geral sobre Ensaio de Proficiência destacando-se a sua importância, a metodologia a ser adotada, as ferramentas estatísticas mais utilizadas e o um detalhamento sobre o programa de proficiência organizado pelo SENAI – CETEPO para o setor de elastômeros.

Palavras-chave

Análise; borracha; elastômero; ensaio de proficiência; polímero

Conteúdo

1 INTRODUÇÃO

De forma geral podemos definir Ensaio de Proficiência por Comparação Interlaboratorial como uma avaliação de desempenho baseada na comparação de resultados de ensaios e medições obtidos por dois ou mais laboratórios, em mesmos itens de ensaio (materiais) ou similares, de acordo com condições predeterminadas. Tal avaliação é conduzida sob sigilo absoluto de modo a manter a integridade dos laboratórios participantes e os itens de ensaio fornecidos devem ser suficientemente estáveis e homogêneos, para que quaisquer resultados posteriormente identificados como extremos não sejam atribuídos a alguma variabilidade significativa do item de ensaio. Trata-se de uma avaliação abrangente, pois envolve todos os aspectos que interferem em uma medição: método, equipamento, pessoal, condições ambientais e amostra (material), porém deve ser considerada como uma informação válida para um determinado período de tempo e em condições específicas de ensaio. Esta avaliação é uma ferramenta de gerenciamento do nível de confiança do laboratório e uma medida do seu desempenho em relação as demais organizações participantes.

Os programas de Ensaio de Proficiência devem ser organizados e conduzidos por organismos com competência técnica reconhecida, observando as recomendações do ABNT-ISO/IEC Guia 43-1 1 e o ILAC-G13 2. A norma ABNT ISO/IEC Guia 43:parte 1 determina os requisitos necessários aos organismos provedores para o desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência. Este guia define requisitos técnicos e de sistema da qualidade que incluem projeto estatístico, pessoal, estrutura, preparação de amostras, embalagens, transporte, relatórios, entre outros.

2 OBJETIVO

O presente Dossiê tem por objetivo fornecer uma visão geral sobre a metodologia de ensaios de proficiência (ensaios interlaboratoriais). São apresentadas definições, esclarecimentos sobre a importância da realização de ensaios interlaboratoriais, metodologia utilizada, métodos estatístico e recomendações.

3 IMPORTÂNCIA DA PARTICIPAÇÃO EM PROGRAMAS DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

A participação dos laboratórios em atividades de ensaio de proficiência é uma indicação da competência do laboratório para realizar determinados ensaios, sendo, portanto, parte integrante do processo de avaliação e acreditação do laboratório pelo INMETRO, e é um dos mecanismos de controle da qualidade dos resultados previstas na norma NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.

As comparações interlaboratoriais podem ser empregadas para:

- Determinar o desempenho de laboratórios individuais para ensaios ou medições específicas;
- Monitorar o desempenho contínuo de laboratórios e os métodos estabelecidos;
- Identificar problemas em laboratórios e iniciar ações corretivas;
- Estabelecer a eficácia e a comparação de um novo ensaio ou de medição;
- Fornecer garantia adicional aos clientes;
- Identificar diferenças interlaboratoriais;
- Determinar as características de desempenho de um método;
- Atribuir valores aos materiais de referência (MR) e avaliar sua adequação para utilização em ensaios específicos ou procedimentos de medição.

Os ensaios de proficiência são utilizados principalmente na avaliação da capacidade do laboratório em:

- Desempenhar os ensaios de forma competente;
- Auto avaliação dos laboratórios;
- Avaliação dos laboratórios pelos clientes ou por organismos credenciadores ou regulamentadores.

O ensaio de proficiência não substitui as práticas de controle interno da qualidade como, por exemplo, o uso de materiais de referência, das cartas de controle, uma vez que estas práticas fornecem informações para a correção do processo de medição durante a rotina de análise.

4 METODOLOGIAS DOS ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA

A metodologia de um programa de Ensaios de Proficiência por Comparação Interlaboratorial envolve a preparação de amostras, seleção aleatória de sub-amostras com homogeneidade e estabilidade assegurada que são enviadas simultaneamente aos laboratórios participantes para a realização em paralelo dos ensaios. Depois de concluídos os ensaios pelos participantes, os resultados são retornados ao provedor (organizador do programa), sendo determinados os parâmetros estatísticos (conforme a base estatística utilizada) e elaborado um relatório final, onde cada laboratório é identificado por um código individual, o que garante a confidencialidade dos resultados. A interpretação dos resultados apresentados no relatório é usualmente facilitada por uma apresentação gráfica que informa de forma direta o desempenho do laboratório no ensaio e permite a comparação com os demais participantes.

Para organização de uma rodada deve ser realizado um planejamento adequado de todas as etapas de execução do Programa. As principais etapas de uma rodada são:

- Definição e preparação dos itens de ensaio;
- Avaliação dos itens de ensaio produzidos (avaliação da homogeneidade e validação do material produzido);
- Distribuição das amostras de ensaio de acordo com um cronograma;
- Acompanhamentos das propriedades dos materiais produzidos durante o período da rodada (avaliação da estabilidade);
- Análise das amostras pelos participantes e encaminhamento dos resultados ao organismo organizador da rodada;
- Avaliação estatística dos resultados;
- Divulgação dos resultados através de um relatório;
- Análise crítica do desempenho da rodada;
- Planejamento da próxima rodada. A preparação para a próxima rodada do programa pode ser organizada enquanto a atual estiver em andamento. Os detalhes da próxima rodada podem ser ajustados em função da experiência da rodada atual.

O organismo provedor de ensaios de proficiência deve ter uma equipe, com funções definidas para organizar e conduzir a rodada. Todas as operações do dia a dia do programa devem ser documentadas.

Os materiais de ensaio distribuídos no programa devem ser, de forma geral, similares, quanto ao tipo, aos materiais rotineiramente analisados. Recomenda-se que o laboratório que prepara o material de ensaio tenha experiência demonstrada na área pertinente. Durante a preparação dos itens de ensaio, cada amostra deve ser identificada inequivocamente e encaminhada aos testes de homogeneidade. O lote de material preparado para o ensaio de proficiência deve ser suficientemente homogêneo de modo que todos os laboratórios recebam amostras de ensaio que não difiram significativamente. Deve-se fazer uma amostragem randômica de maneira que uma parte representativa da amostra seja submetida à avaliação da homogeneidade. Após a avaliação da homogeneidade, as amostras aprovadas são liberadas para serem enviadas. O provedor de ensaios deve definir os critérios de avaliação da homogeneidade. As amostras não aprovadas devem ser devidamente identificadas e segregadas do grupo. As mesmas devem ser guardadas até o final da rodada vigente.

Também se deve garantir que o material de ensaio permanece estável no período de realização dos ensaios de proficiência. Assim, antes da distribuição das amostras de ensaio deve ser separada uma parte do material, por um período apropriado, para que seja avaliada a estabilidade dos materiais. Durante os ensaios de estabilidade, as condições de armazenamento, especialmente tempo e temperatura, devem representar as condições encontradas durante todo o ensaio de proficiência. Os ensaios de estabilidade também devem levar em consideração o transporte das amostras de ensaio aos laboratórios participantes, assim como as condições encontradas em um ambiente de laboratório. As propriedades dos materiais não devem apresentar mudanças significativas durante os ensaios de estabilidade. O grau de “mudança significativa” pode ser avaliado por meio da variância esperada para análises em replicata do lote de material.

A embalagem e a forma de distribuição das amostras devem ser adequadas para proteger a estabilidade e as características (físicas, químicas, etc) das amostras, de forma a viabilizar o atendimento dos prazos estabelecidos no Programa, bem como atender aos regulamentos e requisitos legais (nacionais e/ ou internacionais) para transporte das mesmas.

Cada participante recebe o material, realiza as análises solicitadas e retorna os resultados

dentro de um prazo determinado. Os resultados são submetidos à análise estatística. A escolha do modelo estatístico adotado pelo organizador do programa de Ensaios de Proficiência é de fundamental importância para garantir uma avaliação adequada da performance dos laboratórios. Existem diversas ferramentas estatísticas que podem ser adotadas para o tratamento e análise

5 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA PROGRAMAS INTERLABORATORIAIS

Existem diversas técnicas estatísticas empregadas para a avaliação de resultados em programas interlaboratoriais. As técnicas mais utilizadas nos programas interlaboratoriais são:

5.1 Técnica do z-score

Esta técnica é bastante utilizada para avaliação do desempenho técnico dos laboratórios participantes de programas interlaboratoriais. A avaliação estatística está fundamentada no conceito da estatística "z" da distribuição normal. Fornece como parâmetros estatísticos: média, desvio padrão, coeficiente de variação e o z-score. Pode também ser dado em termos de diferença absoluta ou percentual ou pelo índice z.

O valor de "z", para cada laboratório, é obtido através da equação $z = (x - \mu)/\sigma$ onde: "x" é o valor do resultado obtido pelo laboratório participante, " μ " é a estimativa do *valor verdadeiro* e " σ " é a estimativa do desvio padrão para " μ ". Em situações em que o valor considerado como "verdadeiro" não existir, para o cálculo da estimativa de " μ " poderá ser considerado o valor da média do conjunto de laboratórios, excluídos os valores dispersos após a aplicação de testes estatísticos de rejeição como: Cochran e de Grubbs. Na prática, é usual avaliar o valor de z-score robusto entre laboratórios e dentro laboratórios.

Na maioria dos casos os programas que utilizam este modelo são planejados de modo que pares de resultados sejam obtidos, ou seja, são avaliadas duas amostras com propriedades semelhantes. A utilização de pares de amostras permite que seja avaliada a variabilidade dentro dos laboratórios e a variabilidade entre laboratórios. Para cada par de resultados, dois valores de "z-score" são calculados. O "z-score entre laboratórios" será baseado na soma dos resultados do par, enquanto que o "z-score dentro do laboratório" será baseado na diferença dos resultados do par. Para o cálculo dos valores robustos de "z-score" são utilizadas a mediana (md) e a amplitude interquartilica normalizada (IQN=0,7413.(Q3-Q1), ao invés da média e do desvio padrão.

O z-score entre laboratórios é baseado na soma padronizada $S = (A+B)/\sqrt{2}$ do par de resultados relatados pelo laboratório. O valor de z-score entre laboratórios é calculado como:

$$\text{z score entre laboratórios} = \frac{S - \text{md}(S)}{\text{IQN}(S)}$$

O z-score dentro laboratórios é baseado na diferença padronizada $D = (A-B)/\sqrt{2}$ se a mediana (A) for maior que a mediana (B) ou $(B-A)/\sqrt{2}$ se a mediana (A) for menor que a mediana (B), do par de resultados relatados pelo laboratório. O valor de z-score dentro do laboratório é calculado como:

$$\text{z score dentro do laboratório} = \frac{D - \text{md}(D)}{\text{IQN}(D)}$$

O valor de z-score entre laboratórios muito alto indica que um ou ambos resultados do laboratório são significativamente maiores que o valor de consenso (mediana). De modo similar, se o valor de z-score entre laboratórios é muito baixo (negativo) há indicação de que

um ou ambos os resultados do laboratório são significativamente menores que o valor de consenso. Por sua vez, valor de z-score dentro do laboratório muito alto (positivo) ou muito baixo (negativo) indica que a diferença entre os resultados do laboratório é muito grande ou muito pequena, respectivamente.

Gráficos de barras, como o apresentado na (FIG. 1), ordenando valores de z-score entre laboratórios e valores de z-score dentro do laboratório são também utilizados para ilustrar os resultados.

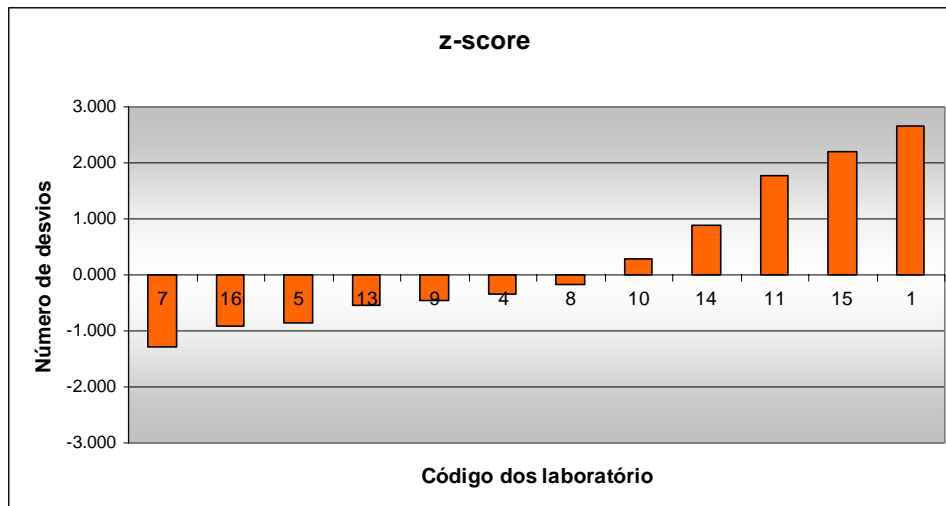


Figura 1 - Gráfico típico de valores de Z-score
Fonte: ISO Guide 35 , 2006.

A aceitação de desempenho do laboratório segundo esta avaliação segue o seguinte critério:

- se $|z| \leq 2$ indica desempenho satisfatório;
- se $2 < |z| < 3$, o desempenho é questionável;
- se $|z| \geq 3$ o desempenho é considerado não satisfatório.

Os limites de ± 3 z-score também são mostrados no Figura 01, de forma a facilitar a identificação das barras que ultrapassam esses limites e que, neste caso, serão considerados resultados de laboratórios dispersos.

5.2 Técnica da elipse de confiança

A técnica do gráfico da elipse de confiança é utilizada para verificar a compatibilidade entre os laboratórios, e segue o método de Youden. O planejamento experimental para a construção da elipse de confiança prevê a distribuição de um par de amostras semelhantes. A elipse (FIG. 2) é construída para cada ensaio e cada laboratório é representado por um ponto. As retas que passam pelas médias dos laboratórios, em x (resultados relativos à uma das amostras analisadas) e em y (resultados relativos a outra amostra analisada), dividem o diagrama em quadrantes. Pontos encontrados no quadrante superior direito (1º quadrante) e no inferior esquerdo (3º quadrante) representam laboratórios que podem estar incorrendo em erros sistemáticos. Na prática, quando somente erros aleatórios estão presentes, os pontos devem estar distribuídos de modo uniforme em todos os quadrantes. Se os pontos se encontrarem mais concentrados nos quadrantes superior direito e inferior esquerdo, isto é interpretado como evidência de ocorrência de erros sistemáticos, ou seja, os laboratórios tendem a obter valores altos ou baixos, em ambas as amostras do par.

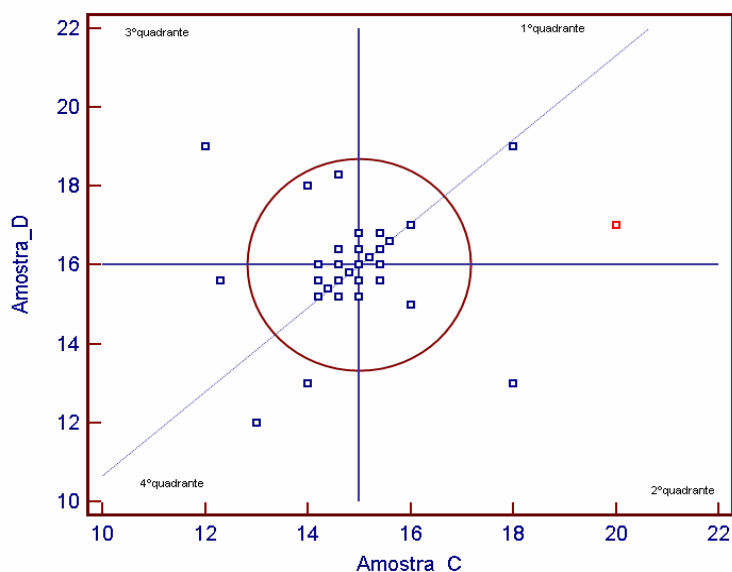


Figura 2 - Elipse de confiança (Youden)
 Fonte: Olivieri, 2004.

A elipse de confiança é traçada de tal modo que qualquer ponto tem a mesma probabilidade de estar dentro da elipse e, em geral, é estabelecido o grau de 95 % de confiança. Geralmente os pontos se situam dentro de uma elipse, cujo eixo maior faz um ângulo de aproximadamente 45° com o eixo da horizontal. A dispersão dos pontos ao longo do eixo maior (quadrantes 1 e 3) está associada aos **erros sistemáticos**, enquanto que ao longo do eixo menor (quadrante 2 e 4) está associada aos **erros aleatórios**.

A interpretação dos resultados de programas interlaboratoriais, utilizando a técnica da elipse de confiança para compatibilização de resultados, é feita através da análise dos erros aleatórios e sistemáticos, associando-os aos eixos da elipse de confiança e à inclinação do seu eixo maior com relação ao eixo das abscissas.

Quando os erros aleatórios podem ser considerados iguais, a elipse estará posicionada no gráfico com seu eixo maior a 45° em relação ao eixo das abscissas (FIG. 3). A dispersão em torno do eixo menor da elipse representa somente os erros aleatórios, enquanto que a dispersão ao longo do eixo maior representa os erros sistemáticos.

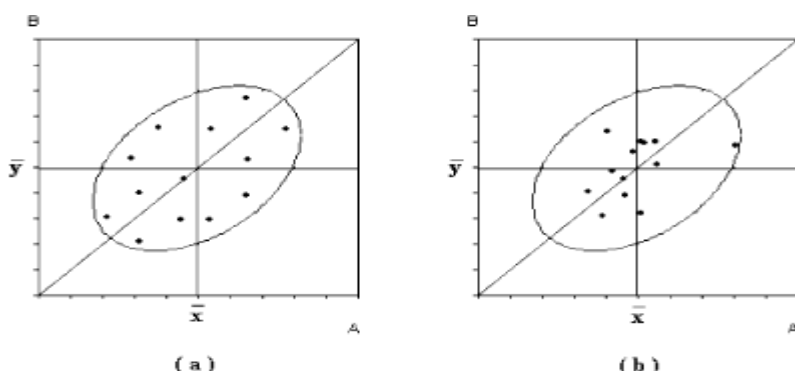


Figura 3 - Elipse de confiança com seu eixo maior a 45° em relação ao eixo das abscissas: (a) dispersão uniforme e (b) dispersão não uniforme.
 Fonte: Chuil, 2004.

Já quando os erros aleatórios são pequenos, mas não necessariamente iguais em relação aos erros sistemáticos a elipse de confiança terá uma forma mais alongada (FIG. 4 a). Se os erros aleatórios das duas amostras forem bem diferentes, e o erro sistemático de uma delas

se aproximar do erro aleatório, a elipse de confiança poderá ter seu eixo maior entre 30° e 90°, em relação ao eixo das abscissas. A representação gráfica está na (FIG. 4 b e c).

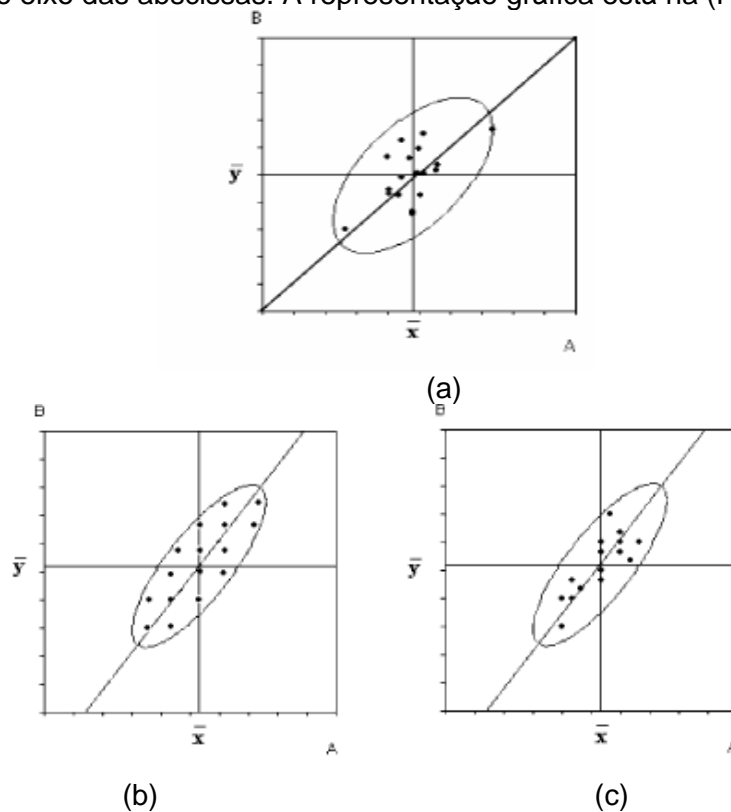


Figura 4 - Elipse de confiança (a) dispersão uniforme e (b) dispersão não uniforme
 Fonte: Chuil, 2004.

Dependendo dos valores atribuídos aos erros sistemáticos e aos erros aleatórios, o eixo maior pode até apresentar-se na horizontal, ou seja, a 0° com relação ao eixo das abscissas. Se o erro sistemático é muito pequeno em relação ao aleatório, os eixos da elipse tendem a um mesmo valor e a região de confiança aproxima-se de um círculo. A representação gráfica está na (FIG. 5).

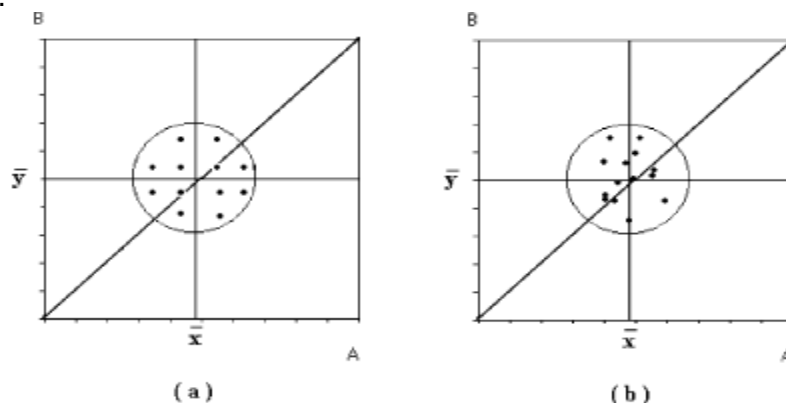


Figura 5 - Elipse de confiança (a) dispersão uniforme e (b) dispersão não uniforme.
 Fonte: CHUIL, 2004.

5.3 Técnica da análise das variâncias

A análise de variâncias (ANOVA) é usada para analisar observações que dependem de um ou mais efeitos, que são causados por fatores, cujos níveis também são denominados grupos; no caso específico, laboratórios diferentes. A ANOVA é um dos modelos estatísticos

recomendados, quando os resultados de um programa interlaboratorial são utilizados para estudar o efeito devido à variabilidade de laboratórios, a influência de operadores, equipamentos, métodos e amostras sobre os resultados obtidos pelos laboratórios.

Este modelo baseia-se no princípio da reprodutibilidade, ou seja, na concordância de uma medida, para uma dada propriedade, entre dois ou mais participantes. Utiliza-se como valor de consenso: a grande média, que é geralmente, a média aritmética de todos os participantes para uma dada amostra. O método utiliza a média do participante, a grande média e a variação da grande média para determinar o quanto o resultado de um participante se aproxima do valor de consenso (da grande média).

5.3.1 Índices de repetitividade e reprodutibilidade

Usando a análise de variâncias é possível determinar os parâmetros de precisão para métodos de ensaios. Na interpretação de resultados de ensaios, as variabilidades intrínsecas e extrínsecas referentes aos laboratórios participantes do programa interlaboratorial são consideradas. Dois parâmetros de precisão denominados de índices de repetitividade – (r) e reprodutibilidade – (R), são utilizados para descrever as variabilidades do método de ensaio. O índice " r " indica a diferença máxima aceitável entre pelo menos dois resultados. Esses resultados referem-se a medidas obtidas em medições "quase iguais", dentro de um mesmo laboratório. Por sua vez, " R " indica a diferença máxima aceitável entre pelo menos dois resultados de laboratórios diferentes. O valor dos índices (r e R) são determinados a partir da média dos erros internos de todos os laboratórios, e só tem validade para uso por laboratórios que participaram do programa interlaboratorial planejado para este fim.

Os valores de r e R têm aplicação direta no dia a dia do laboratório, após o mesmo participar do programa interlaboratorial do quais os mesmos foram obtidos; são aplicados para as questões internas do controle de produção em indústrias, para o controle da qualidade de resultados de ensaios em laboratórios e em situações de impasse envolvendo a relação fornecedor - comprador, quando se tem de decidir sobre aceitação ou rejeição de bens e serviços. Os índices r e R são dinâmicos e devem ser reavaliados com certa frequência, através de nova rodada dos trabalhos de comparação interlaboratorial.

5.4 Teste de Valor Extremo ("outliers")

São testes estatísticos geralmente utilizados para a análise de resultados dispersos e outros valores que sejam grosseiramente inconsistentes com outras partes do grupo de dados. Estes resultados podem ter uma profunda influência em sumários estatísticos, tais como a média e o desvio-padrão.

Muitas técnicas podem ser utilizadas para verificar a consistência estatística dos resultados obtidos por diversos laboratórios. Na norma ASTM D 691 é recomendado a utilização da técnica gráfica de Mandel enquanto que a ISO 5725 recomenda além do método gráfico de Mandel a utilização dos teste de Cochran e de Grubbs.

A consistência estatística de Mandel (h e k) verifica a existência de um desvio fora do aceitável entre o laboratório participante e o valor de consenso (h -avaliação entre os participantes) e a existência de um desvio fora do aceitável entre o desvio padrão do participante e o desvio padrão da repetitividade entre os participantes (k -variação entre os resultados do participante).

O teste de Cochran é aplicado quando se deseja comparar variâncias, ou seja, verificar se a variância dos resultados obtidos por um laboratório é diferente da variância dos demais laboratórios. É um teste unilateral, pois verifica somente valores altos. Calculam-se as

variâncias dos resultados de cada laboratório e, em seguida, somam-se todas as variâncias. Obtém-se o valor para o coeficiente de Cochran, relacionando-se a maior variância com o valor resultante da soma de variâncias. Através da comparação do valor calculado com valores de tabela em nível de confiança pré-estabelecido, toma-se a decisão se o valor é aceito ou rejeitado como disperso.

O teste de Grubbs verifica se as médias obtidas pelos vários laboratórios são compatíveis, após efetuado o teste de Cochran. A diferença entre o valor julgado suspeito e o valor da média dos laboratórios é relacionada com o desvio padrão do mesmo conjunto de laboratórios. O valor resultante dessa relação é comparado com valores tabelados.

Num mesmo programa de comparação interlaboratorial são utilizadas para avaliação de dados a combinação entre as técnicas descritas acima.

6 PROGRAMA DE COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL DO SENAI CETEPO

O Programa de Comparação Interlaboratorial do SENAI CETEPO utiliza o modelo de análise de variância e está fundamentado na estatística comparativa. Este modelo baseia-se no princípio da reprodutibilidade: a concordância de uma medida, para uma dada propriedade, entre dois ou mais participantes. Em estatística comparativa, utiliza-se como valor de consenso a grande média. A grande média é, geralmente, a média aritmética dos resultados derivados de todos os participantes para uma dada amostra. O CETEPO utiliza (a média do participante e a grande média) e a variação da grande média para determinar o quanto o resultado de um participante se aproxima do valor de consenso. Esta análise do desvio para uma dada amostra é um passo preliminar importante para julgar o desempenho de um participante, mas não é tudo. Se os valores de duas ou mais amostras são analisados simultaneamente, podem-se obter outras conclusões sobre a repetitividade e a consistência dos ensaios de um participante em um determinado teste.

A base estatística definida para analisar os resultados do programa em pauta consiste na análise de variância de dados experimentais obtidos por diferentes laboratórios sobre diferentes níveis de material, com a utilização de valores h e k de consistência estatística como critério para a substituição de médias e desvios-padrões laboratoriais fora da probabilidade de 95 % e 98 % e a plotação simultânea de posicionamento dos diversos níveis de material, de cada laboratório, em relação a um eixo de média zero e em termos de desvio-padrão de cada nível, o que resulta na Carta de Proficiência.

Esta Carta é dotada ainda de limites internos e externos de variação (respectivamente, de 95 % e 99,8 %), que permite ao participante do programa uma rápida e clara visualização de sua capacitação em avaliar ou certificar o material ensaiado na faixa de medição definida. A metodologia estatística definida para suporte do programa foi selecionada por atender as normas de referência ASTM D4483 e ASTM E 691, que superam as limitações apresentadas por outros modelos/técnicas estatísticas de análise de dados, ou seja permite a utilização de diferentes (no mínimo 3) níveis de material com ampla variação e não somente de 2 dois níveis muito próximos e a apresentação de outros parâmetros estatísticos tais como:

- Resultados Individuais: Média Individual, x_m
Desvio Padrão da Repetitividade, sr
- Resultados Entre os Participantes: Grande Média, X_m
Desvio Padrão da Repetitividade, sr
Repetitividade, r
Repetitividade Relativa Percentual, (r)
Desvio Padrão da Reprodutibilidade, sR
Reprodutibilidade, R
Reprodutibilidade Relativa Percentual, (R)
- Carta de Proficiência.

E também porque as normas de métodos de ensaios, definidos no programa, trazem estudos de comparação interlaboratorial, utilizando as normas citadas acima, que possibilitam a comparação da repetitividade e reprodutibilidade do programa.

Os resultados da média e do desvio-padrão (ou variância) são muito afetados pela presença de valores extremos. A sistemática de cálculo definida pela ASTM D 4483 avalia os resultados dos participantes em relação à presença de observações aberrantes ou extremas (*outliers*) fazendo a substituição dos *outliers* detectados.

O programa primeiramente calcula os valores de “h” e “k” para cada participante e compara com os valores críticos de “h” e “k” calculados de acordo com o número de participantes e o número de réplicas para um nível de significância de 5 %. Caso os valores calculados sejam maiores (em valor absoluto) que os valores críticos, isto indicará a presença de um valor disperso (“*outlier*”). Desta forma estes valores são recalculados diminuindo o impacto dos mesmos sobre os resultados finais. Este artifício de recálculo é chamado de estatística robusta. Os valores dispersos de h ou de k são identificados automaticamente pelo programa que marca os valores dos mesmos em cor vermelha e em negrito.

No Programa de Ensaio de Proficiência para o setor de elastômero organizado pelo CETEPO cada participante recebe uma avaliação do seu desempenho através do Relatório Final e do seu Histórico de Desempenho Individual. No Relatório Final são fornecidas as Tabelas de Resultados Finais (TAB. 1) e a Carta de Proficiência (FIG. 6) para cada ensaio e seus característicos.

Na tabela “Resultado entre os participantes (substituindo os fora)” são apresentados os valores obtidos estatisticamente para a grande média (X_m), o desvio padrão da repetitividade (sr), desvio padrão da reprodutibilidade (SR), repetitividade e repetitividade percentual (r e (r) , respectivamente) e reprodutibilidade e reprodutibilidade percentual (R e (R) , respectivamente) para as amostras A, B e C. O método utiliza a média do participante, a grande média e a variação da grande média, para determinar o quanto o resultado de um participante aproxima-se do valor de consenso, ou seja, da grande média.

Na tabela “Resultados Individuais (originais)” cada participante é identificado por um código. Os participantes informam ao CETEPO os valores encontrados para cada ensaio e/ou característico para cada amostras A, B e C. Nesta tabela são apresentados os valores da média individual do participante (x_m) e os valores de desvio padrão da repetitividade individual (sr).

Tabela 1 - Tabela dos Resultados Finais

Centro Tecnológico de Polímeros SENAI - CETEPO
Programa de Ensaios de Proficiência por Comparação Interlaboratorial para o Setor de Elastômeros Rodada N°

Dureza Shore A - ASTM D 2240 - Leitura em 1 segundo

RESULTADOS FINAIS

RESULTADOS ENTRE OS PARTICIPANTES (substituídos os fora)				Amostra A	Amostra B	Amostra C
Grande média, X_m	Shore A			44,9	71,3	77,8
Desvio-padrão da repetitividade, s_r	Shore A			0,219	0,264	0,268
Repetitividade, r	Shore A			0,620	0,720	0,815
Repetitividade relativa percentual, (r)	%			1,4	1,0	1,0
Desvio-padrão da reprodutibilidade, s_R	Shore A			1,85	1,43	1,70
Reprodutibilidade, R	Shore A			4,86	4,04	4,92
Reprodutibilidade relativa percentual, (R)	%			10,4	5,7	6,2

RESULTADOS INDIVIDUAIS (empais)										
ordem	Participante	Observação			Média, x_m			Desvio-padrão, s_r		
		Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra A	Amostra B	Amostra C
1	P001				43,7	72,2	78,4	0,094	0,636	0,047
2	P002		*	*	43,7	74,3	81,5	0,000	0,000	0,707
3	P007		*	*	42,2	87,3	73,5	0,238	0,000	0,238
4	P015				44,0	71,0	77,5	0,000	0,000	0,471
5	P017				46,0	70,0	77,0	0,000	0,000	0,000
6	P019				43,9	72,2	79,5	0,238	0,238	0,238
7	P020				44,7	72,7	79,0	0,471	0,471	0,000
8	P021				44,0	71,0	79,2	0,000	0,000	0,238
9	P024				45,0	70,3	77,0	0,000	0,471	0,471
10	P025				47,7	71,0	76,5	0,000	0,000	0,238
11	P031				46,5	72,3	77,7	0,238	0,000	0,000
12	P032				45,5	72,3	79,2	0,707	0,943	0,238
13	P034		X	*	47,7	63,2	74,2	0,000	0,238	0,238
14	P035				45,8	70,9	76,5	0,238	0,238	2,593
15	P036				48,0	72,0	80,0	0,471	0,000	0,471
16	P037				43,8	71,2	77,7	0,238	0,238	0,000
17	P040		*		49,4	73,9	79,3	0,118	0,354	0,238
18	P042				43,0	70,0	77,0	0,000	0,000	0,000
19	P043				44,8	69,9	76,3	0,118	0,599	0,471
20	P045				45,2	72,3	79,9	0,238	0,354	0,238
21	P046				43,8	71,8	78,2	0,141	0,660	0,047
22	P050				47,2	70,2	78,5	0,238	0,238	0,238
23	P052	X	X		52,0	76,0	81,0	0,000	0,000	0,000
24	P053				43,2	70,0	77,5	0,000	0,141	0,000
25	P059				43,4	71,5	79,1	0,189	0,024	0,189
26	P061				44,0	68,7	77,0	0,000	0,000	0,000
27	P063		*		49,7	74,0	80,2	0,707	0,238	0,000
28	P064				43,9	70,2	77,6	0,212	0,238	0,238
29	P070	X	X	X	38,3	64,3	67,8	0,000	0,943	0,238
30	P072				43,1	69,9	78,2	0,047	0,024	0,189
31	P078				46,0	72,7	78,3	0,000	0,471	0,000
32	P082		X		43,8	65,9	76,7	0,491	0,377	0,094
33	P086				49,0	71,2	78,2	0,471	0,238	0,207
34	P090				44,9	71,3	76,9	0,024	0,024	0,000
35	P093				45,3	71,7	77,2	0,000	0,000	0,238
36	P095				45,8	73,2	79,3	0,238	0,238	0,471
37	P097				43,8	72,7	78,5	0,238	0,000	0,238
38	P099				42,7	70,0	74,7	0,471	0,000	0,471
39	P100				43,2	69,8	79,0	0,238	0,238	0,000
40	P101				44,7	69,8	76,4	0,000	0,238	0,354
41	P115				45,3	72,3	79,8	0,354	0,118	0,238

Nota (*) Resultados fora do limite de 95%
(X) Resultados fora do limite de 99,8%
(—) Resultados não informados / não encontrados

Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

O desempenho de cada participante é avaliado estatisticamente através da Análise da Variância. Os critérios de avaliação são realizados através da repetitividade e da reprodutibilidade.

Na avaliação pela repetitividade o participante verifica se está dentro de padrões aceitáveis. O participante deve comparar o seu desvio padrão da repetitividade individual - $sr(i)$ com o desvio padrão da repetitividade entre os participantes, se:

$sr(i) \leq sr$ Performance aceitável

$sr(i) > sr$ - Performance insatisfatória: a variação entre as medidas realizadas na mesma amostra está muito alta, ou seja, maior que a média dos $sr(i)$ dos participantes.

Na avaliação pela reprodutibilidade o participante verifica se a sua reprodutibilidade está dentro de padrões aceitáveis. A avaliação da reprodutibilidade é dividida em três etapas: análise visual, identificação de erro aleatório do participante e a determinação de erro sistemático. A análise visual é realizada diretamente através da Carta de Proficiência (FIG. 6).

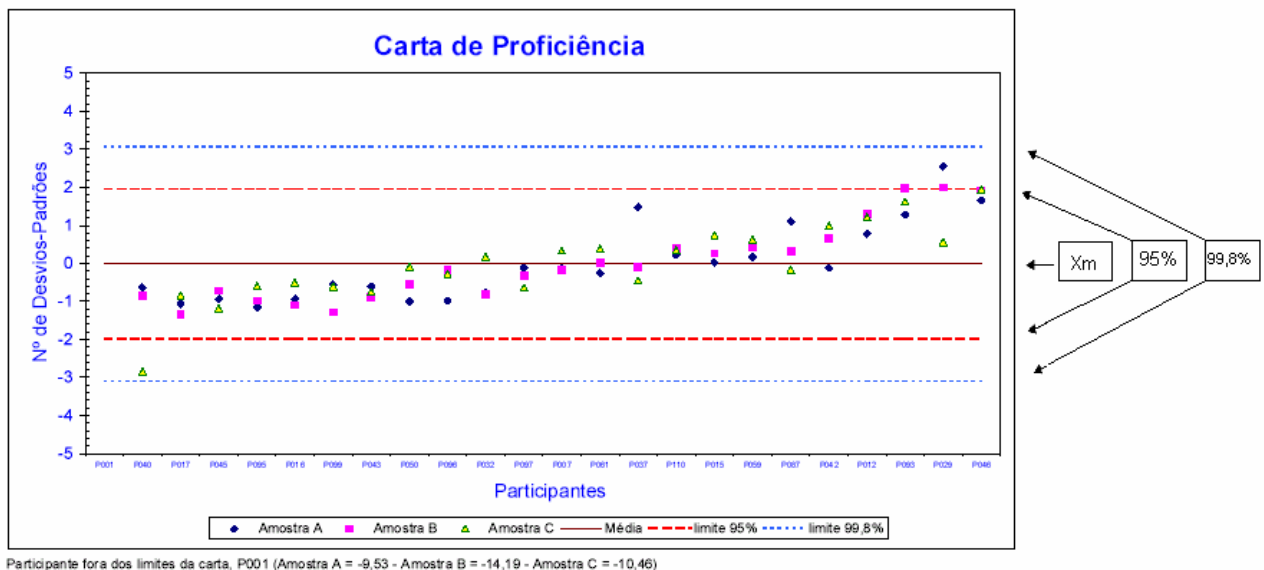


Figura 6 - Carta de Proficiência
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

O participante localiza seus resultados pelo seu Código de Participante e verifica se seus resultados estão:

- Dentro do limite de 95 % - Performance aceitável
- Entre o limite de 95% e 99,8 % (*) - Performance Questionável (Rever as condições de ensaio e monitorar os resultados futuros)
- Fora do limite de 99,8 % (X) - Performance Insatisfatória (Parar o ensaio e rever imediatamente as condições e/ou procedimento de realização dos mesmos).

Os participantes fora do limite de confiança de 95 % (*outliers*) são detectados pelas consistências estatísticas “h” e “k” e têm substituídos os seus resultados (médias e/ou desvios-padrões), a fim de não influenciarem na grande média, na repetitividade e na reprodutibilidade.

A identificação do erro aleatório e a determinação de erro sistemático do participante também podem ser realizadas através da análise visual da Carta de Proficiência (FIG. 7).

Os erros aleatórios são erros devidos a causas que não se conhecem exatamente e que são responsáveis por pequenas e irregulares variações nas medições realizadas. Nestes erros as medições diferem umas das outras, em qualquer dos sentidos. A sua eliminação é naturalmente de todo impossível embora possam ser atenuados à custa de uma maior morosidade e/ou encarecimento dos ensaios.

Os erros sistemáticos são erros que nas mesmas circunstâncias distorcem todas as medições sempre num dado sentido (ou para mais ou para menos) em relação ao seu verdadeiro valor (grande média). As suas causas residem em deficiências:

- de instrumentos de medição (aparelhos desregulados, material mal calibrado, etc);
- do método usado;
- da atuação do próprio operador (falta de prática, inabilidade, etc).

Os erros sistemáticos são, em geral, mais graves pois são freqüentemente difíceis de detectar e a sua ocorrência pode facilmente passar despercebida. Por isso, um grande cuidado deve ser colocado na sua detecção e, quando presentes, devem ser corrigidos (ou compensados) ou pelo menos minimizados.

O participante, através da comparação dos seus resultados com os demais também é capaz de perceber a existência de erro grosseiro. Este erro é causado por falha humana na operação do instrumento, interpretação errônea nos resultados obtidos, erro de transcrição dos resultados ou erros de cálculos.

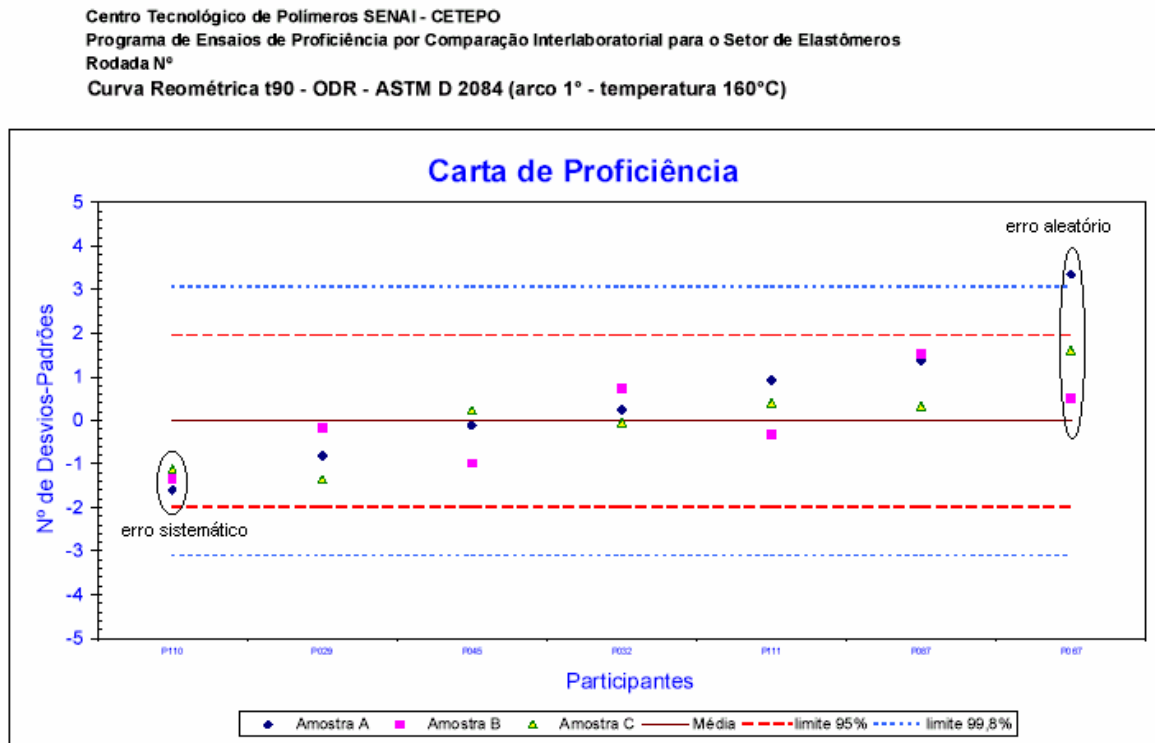


Figura 7 - Carta de Proficiência
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

6.1 Interpretação do Histórico de Desempenho Individual

O Histórico de Desempenho Individual (FIG. 8) é mais uma ferramenta para avaliar os seus resultados individualmente para cada ensaio/propriedade. Este histórico é apresentado na forma de um gráfico e uma tabela com os resultados nas últimas 4 rodadas. Através da análise visual do gráfico o participante pode facilmente visualizar o seu desempenho. Quanto mais próximo o valor encontrado para cada amostra estiver da grande média (número de desvio-padrão igual a zero) melhor o seu desempenho.

No gráfico também poderá aparecer o indicativo “não ocorreu”: quando o ensaio não foi oferecido na rodada específica e/ou “não participou”: quando na rodada este laboratório não participou da análise em questão.

Empresa: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI - CETEPO

Ensaio:

Informamos que seu código no programa interlaboratorial do CETEPO é:

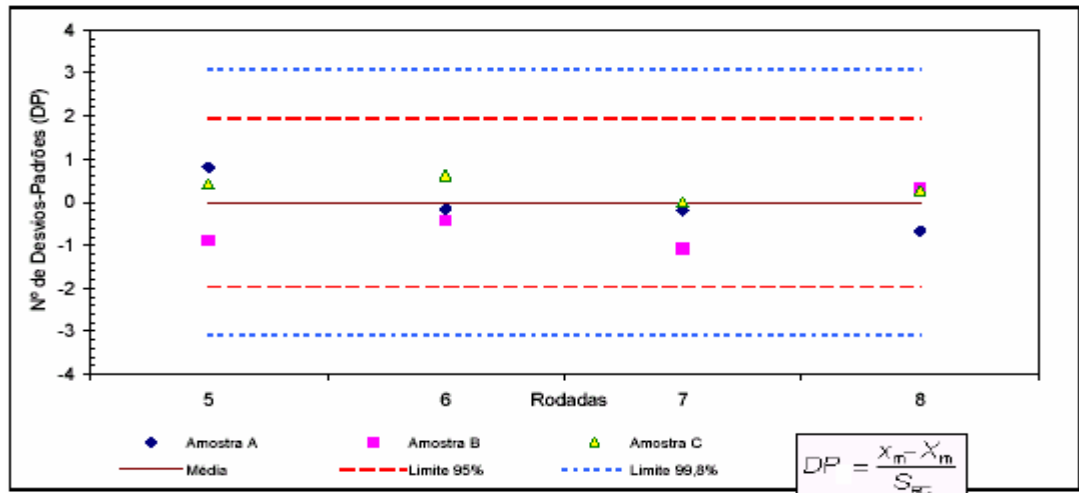


Figura 8 - Histórico de Desempenho Individual
Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

Na (TAB. 2) os parâmetros identificados são: o número das quatro últimas rodadas, as identificações das amostras, a média individual (x_m), a grande média (X_m), o desvio padrão da grande média (S_{RC}), os critérios de avaliação (* e X) e o número de participantes inscritos no respectivo ensaio para cada rodada.

Tabela 2 - Tabela de resultados

Rodada	Amostra	Média Individual (x_m)	Grande Média (X_m)	Desvio Padrão da Grande Média (S_{RC})	Observação ¹	Nº de Participantes no Ensaio
5	A	48,1	47,1	1,219		31
	B	67,3	68,5	1,384		
	C	84,6	83,9	1,567		
6	A	48,7	48,9	1,431		35
	B	67,5	68,2	1,753		
	C	79,8	78,4	2,160		
7	A	49,6	49,8	1,237		35
	B	68,5	69,7	1,113		
	C	82,9	82,9	1,702		
8	A	43,8	44,9	1,641		41
	B	71,8	71,3	1,417		
	C	78,2	77,8	1,690		

onde 1 - (*) Resultados fora do limite de 95% e (X) Resultados fora do limite de 99,8%

Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007

A seguir citamos alguns exemplos de como os resultados podem ser apresentados e como devem ser interpretados:

A) Consistência

Através da análise visual do gráfico, este participante, pode verificar que nas últimas quatro rodadas seu laboratório apresentou resultados normais e aceitáveis, ou seja, resultados consistentes os quais flutuam ao redor da grande média (FIG. 9).

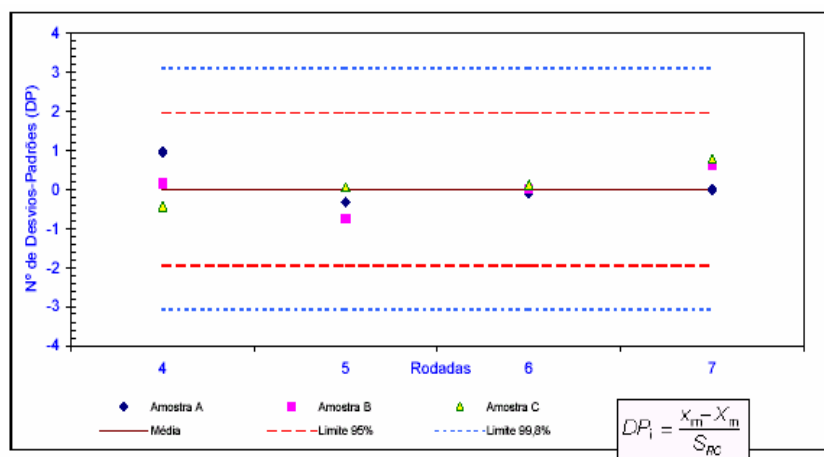


Figura 9 - Histórico de Desempenho Individual – Resultados Consistentes
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

Já os resultados apresentados pelo laboratório da (FIG. 10) revelam um desvio para menos em relação a grande média nas quatro rodadas. Este laboratório apresentou um desempenho aceitável, no entanto, recomenda-se verificar os itens que podem estar ocasionando este erro sistemático, para evitar no futuro resultados não aceitáveis.

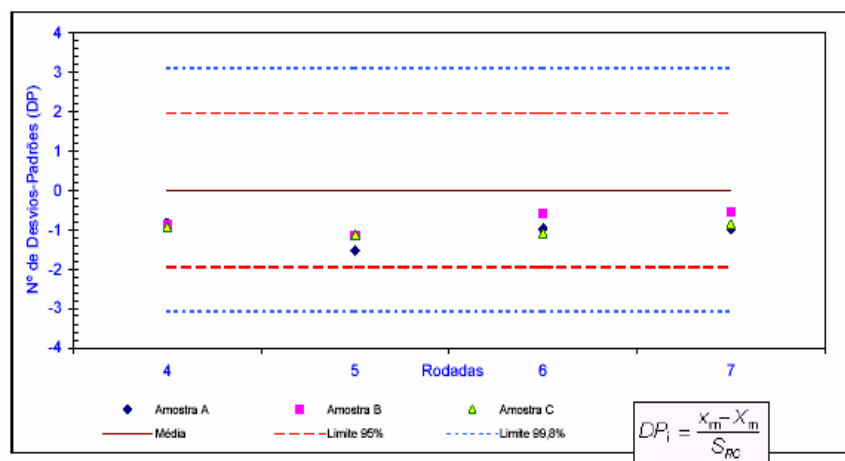


Figura 10 - Histórico de Desempenho Individual – Resultados Consistentes
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

B) Divergência súbita

O histórico de desempenho individual pode revelar um erro em uma determinada rodada. Neste caso por exemplo, o participante detecta a existência de um erro e deve rever parâmetros como equipamento, operação e outros. Através de sua participação contínua, monitora o seu desempenho observando a consistência dos seus próximos resultados, verificando se as ações tomadas para a resolução dos erros foram eficazes. (FIG. 11). Há um erro. O laboratório corrigiu o erro e voltou a encontrar os resultados dentro do limite aceitável.

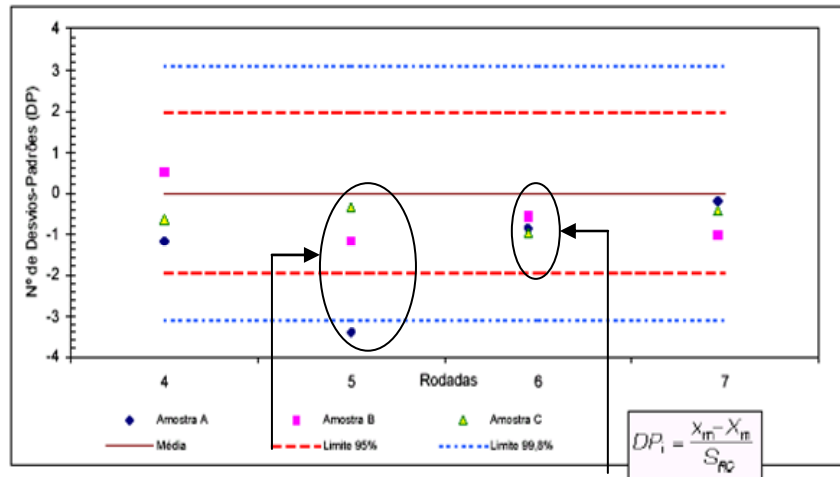


Figura 11 - Histórico de Desempenho Individual – Resultados com Problemas
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

C) Resultados inconsistentes

Este laboratório apresentou na 5ª rodada um erro sistemático, porém seus resultados encontravam-se dentro do limite de aceitação - Sinal de alerta. Já na 6ª rodada, o laboratório apresentou erro aleatório na determinação da propriedade sendo que para duas amostras os valores encontravam-se fora do limite de aceitação – Parar os ensaios imediatamente e rever os métodos e condições do ensaio. Na 7ª rodada verificamos que o problema não foi solucionado e este laboratório continua apresentando resultados inconsistentes. Recomenda-se ao laboratório procurar a assessoria técnica deste programa para solucionar este problema (FIG. 12).

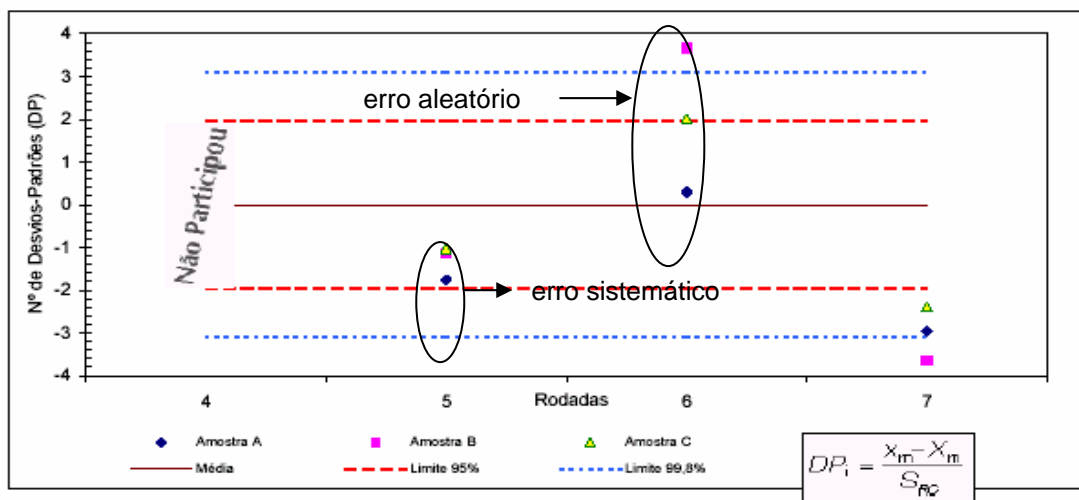


Figura 12 - Histórico de Desempenho Individual – Resultados Inconsistentes
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

Onde possíveis todas as amostras/itens de ensaio devem ser suficiente estáveis ao longo do período de condução dos testes de proficiência, de modo a garantir-se que não ocorram alterações significativas nas mesmas, durante a realização do ensaio de proficiência.

A estabilidade das amostras deve ser verificada ao longo do período de realização dos ensaios pelos Laboratórios participantes até o recebimento de todos os resultados. Abaixo são informamos alguns itens que podem ocasionar erros durante a realização dos respectivos ensaios:

Ensaio	Possíveis Erros
Dureza Shore A	<ul style="list-style-type: none"> ✓ calibração do equipamento; ✓ peso padrão utilizado; ✓ paralelismo; ✓ tempo de leitura diferente do solicitado.
Resistência à tração	<ul style="list-style-type: none"> ✓ calibração do equipamento; ✓ calibração do extensômetro (Lo e deslocamento); ✓ velocidade de afastamento das garras; ✓ medida da espessura e largura dos corpos-de-prova; ✓ dimensões e afiação da faca de corte; ✓ unidade de medida diferente da solicitada; ✓ software do equipamento.
Resistência ao Rasgamento	<ul style="list-style-type: none"> ✓ calibração do equipamento; ✓ dimensão e afiação da faca de corte, principalmente no ângulo de 90°; ✓ medida da espessura dos corpos-de-prova; ✓ unidade de medida diferente da solicitada; ✓ software do equipamento.
Resistência à abrasão	<ul style="list-style-type: none"> ✓ calibração do equipamento; ✓ dimensão do corpo-de-prova (diâmetro); ✓ desgaste da lixa; ✓ borracha padrão utilizada; ✓ valores de densidade utilizados; ✓ limpeza da lixa; ✓ peso do braço do suporte do corpo de prova.
Densidade	<ul style="list-style-type: none"> ✓ densidade do líquido do ensaio utilizado para o cálculo deve ser tomada na temperatura de realização do ensaio; ✓ líquido inadequado; ✓ oclusão de bolhas de ar no corpo-de-prova durante a realização da imersão no líquido; ✓ calibração da balança e do termômetro.
Viscosidade Mooney	<ul style="list-style-type: none"> ✓ calibração do equipamento; ✓ uso do rotor inadequado; ✓ temperatura e parâmetros diferentes dos solicitados.
Curva reométrica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ calibração do equipamento (temperatura e/ou torque); ✓ temperatura, tempo, arco e frequência diferentes dos solicitados; ✓ unidade de torque e tempo diferente da solicitada.
Deformação permanente a compressão	<ul style="list-style-type: none"> ✓ medida da espessura dos espaçadores; ✓ medida (inicial e final) da espessura dos corpos-de-prova; ✓ temperatura da estufa diferente da solicitada; ✓ deformação diferente da especificada; ✓ medidor de espessura inadequado; ✓ estufa inadequada; ✓ dispositivo inadequado.

Além dos possíveis erros citados acima também devem ser observados os cuidados de obediência aos aspectos da norma, treinamento dos operadores, erros de cálculos e na transcrição dos resultados assim como as condições ambientais do ensaio.

A participação contínua no Programa tem demonstrado uma crescente melhora na reprodutibilidade dos participantes. Os resultados encontrados pelos participantes estão cada

vez mais próximos um dos outros, independente das diferenças de laboratório, de operadores, de equipamentos etc.

A participação contínua neste programa é uma ferramenta importante de auto-avaliação do desempenho das medições realizadas em seu laboratório, servindo como base para o aprimoramento cada vez maior de sua competência técnica, metrológica e da confiança mútua entre seu laboratório, seus clientes e fornecedores.

O Programa de Ensaios de Proficiência por Comparação Interlaboratorial do CETEPO fornece ainda aos participantes Certificado de Participação e o Certificado de Proficiência. O Certificado de Participação (FIG. 13) é fornecido ao final de cada rodada a todos os laboratórios. Neste certificado são indicados todos os ensaios que o laboratório participou independentemente do seu desempenho na rodada.

 	 Sistema FIERGS	
PROFI 003		
Veja o escopo no site da ANVISA: http://www.anvisa.gov.br/reblasbio/prof/index.htm		
<h2>Certificado de Participação</h2>		
<p>na 8ª Rodada do Programa de Ensaios de Proficiência (PEP) por Comparação Interlaboratorial para o Setor de Elastômeros</p> <p>Realizada de 03/11/2004 a 30/12/2004.</p>		
<h3>Centro Tecnológico de Polímeros SENAI - CETEPO</h3> <p>Av. Presidente João Goulart, nº 682 - São Leopoldo - RS - Brasil</p>		
Nos seguintes ensaios:		
<ul style="list-style-type: none">- Curva Reométrica MDR - ASTM D 5289- Deformação Permanente à Compressão Sob Deformação Constante - ASTM D 395 - Método B- Densidade - ASTM D 297 - Método Hidrostático- Dureza Shore A - ASTM D 2240 - Leitura em 1 segundo- Resistência à Abrasão - DIN 53516- Resistência à Tração - ASTM D 412 - Corpo de Prova Tipo C- Resistência ao Rasgamento - ASTM D 624 - Corpo de Prova Tipo C- Viscosidade Mooney - ASTM D 1646		
São Leopoldo, 30 de Dezembro de 2004.	Cordenadora do PEP	
<hr/> <p>Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-CETEPO Av. Presidente João Goulart nº 682, CEP 93030-090, São Leopoldo - RS - Brasil e-mail: pep.cetepo@rs.senai.br Homepage: http://www.cetepo.rs.senai.br</p>		

Figura 13 - Certificado de Participação
Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

O Certificado de Proficiência (FIG. 14) é fornecido anualmente somente aos laboratórios que participaram nas duas rodadas do corrente ano. Neste certificado são listados os ensaios em que o laboratório apresentou seus resultados dentro do limite de 95 % de confiança, nas duas rodadas anuais,. Para participantes com mais de um equipamento inscrito no mesmo ensaio, o certificado de proficiência apresenta o código dos equipamentos que apresentaram desempenho satisfatório nas rodadas.



PROFI003

Veja o escopo no site da ANVISA:
<http://www.anvisa.gov.br/reblas/fbiotprof/index.htm>



Certificado de Proficiência

Certificamos que o laboratório de ensaios de:

Centro Tecnológico de Polímeros SENAI - CETEPO

Av. Presidente João Goulart, n° 682 - São Leopoldo - RS - Brasil

apresentou seus resultados dentro dos limites do nível de confiança de 95%, sendo considerado proficiente nos ensaios abaixo relacionados da 7ª e 8ª Rodada do Programa de Ensaios de Proficiência (PEP) por Comparação Interlaboratorial realizadas no ano de 2004:

- Curva Reométrica MDR - ASTM D 5289
- Deformação Permanente à Compressão Sob Deformação Constante - ASTM D 395 - Método B
- Densidade - ASTM D 297 - Método Hidrostático
- Dureza Shore A - ASTM D 2240 - Leitura em 1 segundo
- Resistência à Abrasão - DIN 53516
- Resistência à Tração - ASTM D 412 - Corpo de Prova Tipo C
- Resistência ao Rasgamento - ASTM D 624 - Corpo de Prova Tipo C
- Viscosidade Mooney - ASTM D 1646

São Leopoldo, 30 de Dezembro de 2004.

Coordenadora do PEP

Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-CETEPO
Av. Presidente João Goulart n° 682, CEP 93030-090, São Leopoldo - RS - Brasil
e-mail: pep.cetepo@rs.senai.br Homepage: <http://www.cetepo.rs.senai.br>

Figura 14 - Certificado de Proficiência
Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

Conclusões e Recomendações

A participação contínua em programa de ensaio de proficiência é uma ferramenta importante de auto-avaliação do desempenho das medições realizadas no laboratório, servindo como base para o aprimoramento cada vez maior de sua competência técnica, metrológica e da confiança mútua entre o laboratório, seus clientes e fornecedores.

Com base nas experiências e resultados obtidos com o programa de Ensaio de Proficiência por Comparação Interlaboratorial para o Setor da Borracha podemos afirmar que o desenvolvimento desta atividade trata-se de um grande desafio, mas também uma importante e estratégica ferramenta de apoio à capacitação e promoção da confiabilidade metrológica brasileira, contribuindo certamente para a produtividade e competitividade de nossas empresas.

Referências

ABNT ISO/IEC GUIA 43-1. **Ensaio de proficiência por Comparações Interlaboratoriais – Parte 1: Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência.** ABNT, 1999.

ASTM D 4483. **Standard Practice for Determining Precision for Test Method Standards in the rubber and Carbon Black Industries.** West Conshohocken: ASTM, 2005.

ASTM E691 **Standard Practice for Conducting in Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method**. West Conshohocken: ASTM, 2005.

CHUIL, Q. S. H. et al. **Química Nova**. v. 27, n.6, nov./dez. 2004.

ILAC-G13 **Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes**. 2000.

INMETRO. **Ensaio de proficiência**. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, parte I, p. 2 - 30, 2000.

International Harmonized Protocol for Proficiency Testing of (Chemical) Analytical. **Journal of AOAC International** , v. 76, n. 4, 1993.

ISO GUIDE 35. **Certification of reference materials: general and statistical principles**. ISO, 2006.

REVISTA Metrologia & Instrumentação, v. 2, nº 13, Agosto 2002, p 14-22.

REVISTA Metrologia & Instrumentação, v. 2, nº 12, Junho 2002, p. 11-17.

OLIVIERI, Jose Carlos. **Programa Interlaboratorial**: proposta de modelo para interpretação de resultados de análises químicas. Dissertação (Mestrado Profissional). Unicamp, 2004.

NORDICINNOVATION. **Methodology of Inter-comparison Tests and Statistical Analysis of Test Results**. Disponível em : <<http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec482.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2007.

Nome do técnico responsável

Fernanda F. Nunes Escher

Nome da Instituição do SBRT responsável

SENAI-RS / Centro Tecnológico de Polímeros

Data de finalização

29 ago. 2007