

Métodos estatísticos utilizados em Ensaio de Proficiência de concentração de sedimento em suspensão

Magda Cristina Ferreira Pinto¹, Júlia Mazôco Leão de Melo Viana², Álvaro César Elias Mendes¹, Michelle Cançado Araújo Barros², Rafaela Cristina Rezende de Oliveira²

¹ CPRM – Serviço Geológico do Brasil; ² Rede Metrológica de Minas Gerais

E-mail: magda.pinto@cprm.gov.br, julia@rmmg.org.br, alvaro.mendes@cprm.gov.br, mcbarras@fiemg.com.br, rafaelacro@gmail.com

Resumo: O artigo apresenta uma comparação entre dois métodos estatísticos de avaliação de desempenho da primeira rodada do Programa de Ensaio de Proficiência da determinação da concentração de sedimento fluvial em suspensão. Os resultados de ambos os métodos apresentam correspondência entre as atribuições de avaliação de desempenho. Os resultados “questionáveis” pelo método de $D_{\%}$ foram avaliados como “insatisfatório” pelo método do z-score. Entretanto, *z-score* apresenta um sinal de alerta para os resultados $D_{\%}$ próximos aos limites de desempenho.

Palavras-chave: Sedimento fluvial, ensaio de proficiência, estatística

Abstract: The paper presents a comparison of two performance evaluation of statistical methods of the first round of the Proficiency Testing Program for determination of river sediment concentration in suspension. The results of both methods show correspondence between the performance measurement tasks. The results "questionable" by the method of $D_{\%}$ were evaluated as "unsatisfactory" by the z-score method. However, z-score shows a warning sign for the results $D_{\%}$ close to the performance limits.

Keywords: Fluvial sediment, proficiency test, hydrosedimentology.

1. INTRODUÇÃO

O Programa de Ensaio de Proficiência (PEP) é parte integrante do processo de obtenção de confiabilidade metrológica para medições e resultados analíticos gerados em laboratórios, ambientes de prática da atividade metrológica.

A participação em PEP é um dos requisitos exigidos aos laboratórios para obtenção/

manutenção da acreditação pela Coordenação Geral de Acreditação (CGCRE) do INMETRO, órgão responsável pela metrologia do país, em relação ao ensaio acreditado.

Em 2013, foi realizado o primeiro Programa de Ensaio de Proficiência de Determinação da Concentração de Sedimentos em Suspensão (PEP-Sedimentos) organizado pela Rede

Metrológica de Minas Gerais e a CPRM – Serviço Geológico do Brasil.

Este artigo objetiva apresentar comparação e análise dos resultados da aplicação de duas ferramentas estatísticas, diferença percentual $D_{\%}$ e z -score, descritas na ISO 13528:2005 [1], para avaliação de desempenho técnico dos laboratórios participantes do PEP-Sedimentos.

2. PREPARAÇÃO DE ITENS DE ENSAIO

Primeiramente, foi realizado um levantamento de oferta de Material de Referência de sedimento fluvial para utilização em ensaios de concentração de sedimento em suspensão, porém, sem sucesso. Devido a isso, um material característico de sedimento fluvial em suspensão foi preparado a partir da coleta de uma porção de sedimento de fundo na estação Governador Valadares (código 56850000), situada na bacia hidrográfica do rio Doce, pertencente à Rede Hidrometeorológica Nacional. Esse material foi submetido ao processo de peneiramento para obtenção de fração de granulometria menor que 62 μm , típico de sedimento fluvial em suspensão. Para a caracterização do material, foi utilizada a técnica de espalhamento a laser para obtenção da distribuição de tamanho de partícula.

A partir deste material foram preparadas amostras individuais para a realização do PEP-Sedimentos com quantidade de cerca de 400 g de amostra com duas concentrações alvo: 110 mg/L (Tipo A) e 240 mg/L (Tipo B). No total, 180 amostras foram preparadas, sendo 90 de cada tipo. As amostras foram destinadas à distribuição aos laboratórios participantes, aos testes de homogeneidade e estabilidade e às eventuais substituições. Esta fase foi realizada no laboratório subcontratado LAMIN-BH da CPRM – Serviço Geológico do Brasil, seguindo os requisitos de confidencialidade. Todas as amostras foram identificadas com códigos gerados aleatoriamente pela RMMG.

A amostra coletada para os estudos hidrossedimentométricos de rotina é utilizada na sua totalidade em uma única análise, ou seja, não há possibilidade de replicatas de análise na mesma porção sem que haja influência significativa nos resultados dos ensaios. Assim, para cada participante, foram encaminhadas seis amostras: três do Tipo A e três do tipo B, visando garantir a representabilidade.

3. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para avaliação de desempenho dos laboratórios participantes no PEP-Sedimentos foi adotada a ferramenta estatística diferença percentual $D_{\%}$. Posteriormente à finalização do PEP, foi aplicado também o método de z -score com intuito de comparar os resultados utilizados por essas duas ferramentas estatísticas.

3.1. Diferença percentual

A diferença percentual $D_{\%}$ foi calculada pela seguinte expressão (1):

$$D_{\%} = \frac{(x - X)}{X} \times 100 \quad (1)$$

sendo x o resultado da concentração de sedimento em suspensão informado pelo laboratório participante e X o valor designado do item de ensaio. Os resultados foram classificados conforme os seguintes critérios:

$|D_{\%}| \leq 10\%$: desempenho “Aceitável”;

$|D_{\%}| \geq 10\%$: desempenho “Questionável”.

3.2. z-score

O z -score foi calculado a partir da expressão (2):

$$z = \frac{(x - X)}{\hat{\sigma}} \quad (2)$$

sendo que $\hat{\sigma}$ é o desvio padrão alvo do ensaio proficiência. O valor de $\hat{\sigma}$ foi calculado considerando a faixa de aceitação de 10%, a partir da seguinte equação (3):

$$\hat{\sigma} = \frac{0,1X}{3} \quad (3)$$

O valor 3 corresponde ao valor crítico usado na interpretação do *z-score*.

Os resultados foram classificados conforme os seguintes critérios:

$|z| \geq 3$: desempenho “Insatisfatório”;

$2 < |z| < 3$: desempenho “Questionável”.

$|z| \leq 2$: desempenho “Satisfatório”;

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

16 laboratórios participaram da primeira rodada do PEP, constituindo, portanto, um conjunto de dados de 48 resultados de análise de concentração de sedimento em suspensão de cada tipo de amostra (Tipo A e Tipo B). Os resultados dos cálculos de $D_{\%}$ e *z-score* por tipo de amostra e laboratórios participantes estão apresentados graficamente nas figuras de 1 a 4. Nas figuras, adotou-se identificação das amostras diferente da que consta no relatório do PEP – Sedimentos [2]. Utilizou-se uma numeração sequencial de 1 a 16, agrupando as três amostras dos laboratórios participantes.

Comparando os resultados da aplicação dos dois métodos estatísticos, observa-se que ocorre correspondência entre as atribuições de avaliação de desempenho. Os resultados “questionáveis” pelo método de $D_{\%}$ foram avaliados como insatisfatórios pelo método do *z-score*. Entretanto, os resultados de $D_{\%}$ mais próximos dos limites de desempenho “aceitável” são atribuídos como um sinal de alerta para os do *z-score*.

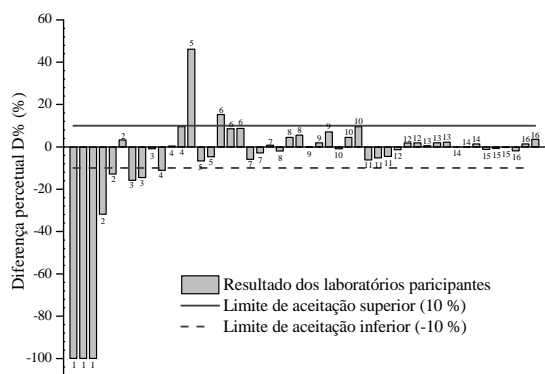


Figura 1: Diferença percentual $D_{\%}$ para a amostra A de cada laboratório participante.

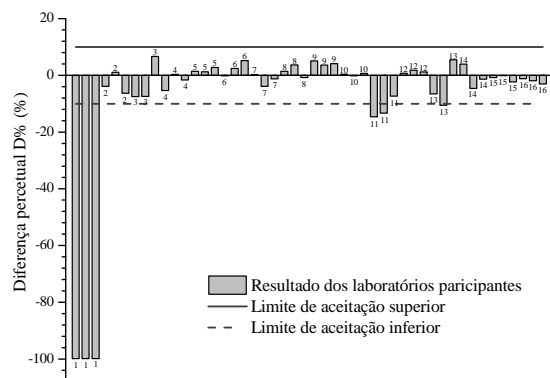


Figura 2: Diferença percentual $D_{\%}$ para a amostra B de cada laboratório participante.

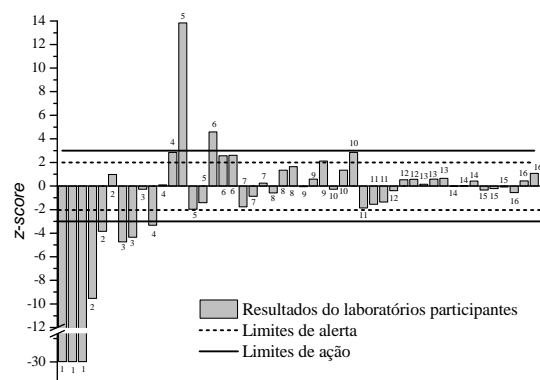


Figura 3: Avaliação de desempenho pelo método *z-score* para a amostra A.

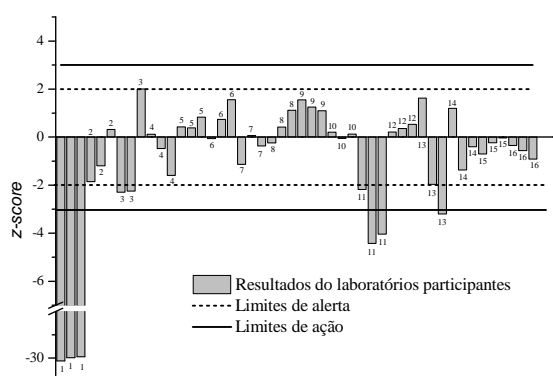


Figura 4: Avaliação de desempenho pelo método z -score para a amostra B.

Os resultados de $D_{\%}$ e z -score e de dados (descrição do procedimento, equação do mensurando, resultados de pesagem) contidos no relatório do PEP – Sedimentos [2] permitem indicar possíveis causas para os resultados atribuídos com desempenho “Questionável” ou “Insatisfatório”. Valores negativos de $D_{\%}$ e z -score significam que a concentração obtida pelo participante é menor que o valor designado, podendo significar perda de sedimento durante a execução da análise. E, ainda, valores negativos muito altos podem significar erro na equação para o cálculo da concentração de sedimento em suspensão, que é composta por variáveis de entrada e fatores multiplicadores.

De uma forma geral, o desempenho dos laboratórios participantes foi bastante satisfatório, como pode ser observado nas figuras 5 e 6.

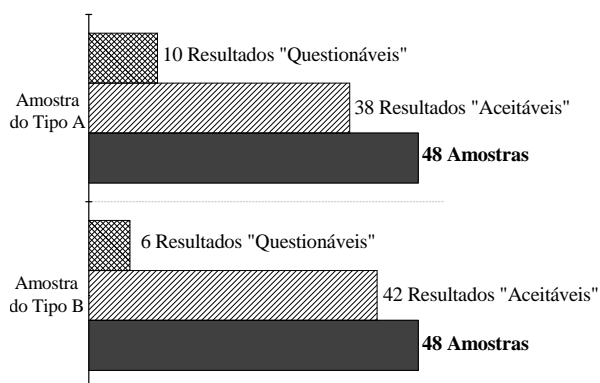


Figura 5: Resumo da avaliação dos resultados pelo método diferença percentual – $D_{\%}$.

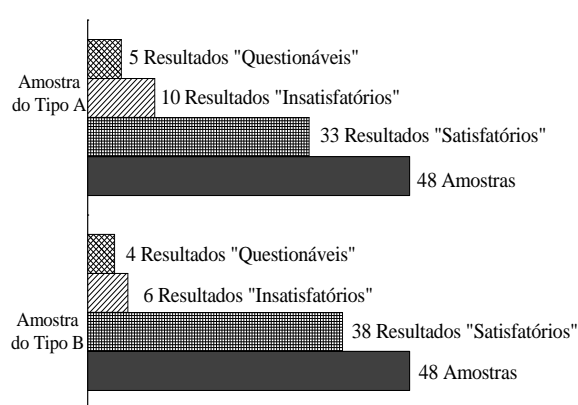


Figura 6: Resumo da avaliação dos resultados pelo método z -score.

5. CONCLUSÃO

Mediante os resultados da aplicação dos métodos estatísticos $D_{\%}$ e z -score na avaliação de desempenho, pode-se concluir que eles são bastante similares. Entretanto, o z -score permite um alerta para os resultados mais próximos dos limites de desempenho “aceitável”.

É importante destacar que a primeira rodada do PEP – Sedimentos representou o primeiro PEP na área de hidrossedimentologia do país. Os resultados de concentração de sedimento em suspensão são usados em projetos hidrossedimentológicos para estudos de viabilização e tempo de vida de represas no setor hidroelétrico, que representa a maior parte da geração de energia do país.

6. REFERÊNCIAS

- [1] ISO, 2005. International Organization for Standardization – Statistical Methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison, ISO 13528.
- [2] RMMG, 2013. Rede de Metrologia de Minas Gerais. Programa de ensaio de concentração de sedimento em suspensão – CS 01.2013, 1ª Rodada Rev. 01 – Relatório final.