

FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA AVALIAÇÃO DE RESULTADOS DE ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA DE LABORATÓRIOS DE EMISSÃO DE CARROS E MOTOCICLOS

Paulo R. M. Silva¹, Valnei S. Cunha¹, Werickson F. C. Rocha¹, Gabriel F. Sarmanho¹, Joyce C. Andrade², Marcos Toledo³ e Marcello Depieri⁴

¹Inmetro - Divisão de Metrologia Química

²Inmetro - Divisão de Comparações Interlaboratoriais e Ensaio de Proficiência

³Volkswagen do Brasil

⁴Magneti Marelli Automotive Systems – Powertrain

E-mails: prsilva@inmetro.gov.br, vs Cunha@inmetro.gov.br, wfrocha@inmetro.gov.br,
gfsarmanho@inmetro.gov.br, jcandrade@inmetro.gov.br,
marcos.toledo@volkswagen.com.br, marcello.depieri@magnetimarelli.com

RESUMO

Ensaio de Proficiência (EP) e Comparações Interlaboratoriais (CI) são ferramentas úteis na comparação de resultados analíticos obtidos em condições padrão. Um dos principais objetivos de tais iniciativas é o de aumentar a qualidade das medidas efetuadas. A ferramenta estatística usada nestes testes é de fundamental importância para obtenção de valores de consenso dos analitos, outliers e o desempenho individual dos laboratórios.

Neste trabalho, diferentes métodos estatísticos são utilizados para a avaliação de resultados dos últimos dois EPs de emissão em carros, organizados pela AEA-Inmetro. Duas ferramentas foram utilizadas: ISO/IEC 13528:2005 e o teste de Grubbs. Oito parâmetros de emissão foram avaliados nas duas rodadas. O procedimento de análise robusta ISO apresenta menores desvios-padrão dos resultados que levam a uma diminuição dos limites de aceitação, quando comparados ao teste de Grubbs.

Duas estratégias foram utilizadas nas últimas Comparações Interlaboratoriais (CI) de gases de emissão de motocicletas: Box-plot para a avaliação de outliers e ISO/IEC 13528:2005 onde 5 diferentes parâmetros foram avaliados (CO, CO₂, THC, NO_x e autonomia). Neste caso, a análise robusta permite uma visão mais apurada dos desempenhos dos laboratórios, assim como a obtenção de valores de consenso dos parâmetros avaliados.

INTRODUÇÃO

O problema da poluição do ar constitui um sério problema à saúde humana, diminuindo a sua qualidade de vida. Veículos automotivos é uma fonte potencial deste tipo de poluição, visto que a frota brasileira de carros dobrou na última década, enquanto que a frota de motos quadruplicou [1]. Faz-se então necessário que os níveis de emissão dos veículos automotores sejam avaliados [2,3].

A análise dos poluentes por um laboratório é um dos itens mais delicados de um ensaio de emissão e uma das formas de garantir que os resultados analíticos obtidos são aceitáveis é

participação em Ensaios de Proficiência (EP) e Comparações Interlaboratoriais (CI). Eles propiciam subsídios aos laboratórios na identificação e solução de problemas analíticos, contribuindo para a harmonização de metodologias e resultados obtidos.

Os ensaios de proficiência para análise de emissão em automóveis organizados através da colaboração entre Inmetro e Associação de Engenharia Automotiva (AEA) já estão na sua 6ª rodada e os de motocicletas na 4ª rodada. É uma excelente oportunidade para os laboratórios participantes deste tipo de iniciativa de reverem os seus processos de análise, assim como compartilhar as boas práticas nesta indústria.

Muitos ensaios de proficiência utilizam médias corrigidas após eliminação de outliers para estimativa dos “valores verdadeiros” de determinado parâmetro. Além disso, os desvios-padrão interlaboratoriais são frequentemente utilizados como medidas de desempenho de um laboratório, tal como o “z-score”, que é utilizado nos ensaios de proficiência de automóveis.

Há várias estratégias para o cálculo de outliers e em todas elas é necessário o uso da média dos valores obtidos e do desvio padrão. Até a quarta rodada do EP de carros, a utilização do teste de Grubbs foi a estratégia utilizada no cálculo dos outliers e na avaliação do desempenho individual de cada laboratório. O teste é indicado para pequenas amostras, mas em alguns casos, resultados discrepantes ($> \pm 2$ desvios padrão) não foram considerados como outliers.

Em casos onde não há um valor verdadeiro, o uso de box-plot (gráfico de caixa) é uma ferramenta muito utilizada na distribuição de um conjunto de dados. É formado por 5 medidas: 1º quartil (Q1), 3º quartil (Q3), mediana (Q2), valor mínimo (LI) e valor máximo (LS) e pode ser empregado para avaliação de outliers, mas não é utilizado como medidas de performance. Esta estratégia foi utilizada nas comparações interlaboratoriais para análise de gases de emissão de motocicletas.

Uma ferramenta estatística utilizada na verificação do comportamento dos laboratórios nos ensaios de proficiência de gases de emissão em carros é aquela descrita na norma ISO/IEC 13528:2005 [4]. Não há neste caso a eliminação de outliers, mas o cálculo de um desvio padrão robusto dos resultados reportados pelos participantes do EP.

Neste trabalho comparamos diferentes métodos estatísticos para avaliação dos resultados obtidos nos dois últimos ensaios de proficiência para gases de emissão em automóveis e as duas últimas comparações interlaboratoriais em motocicletas. Para automóveis foram comparados os testes de Grubbs e a análise robusta da ISO/IEC 13528:2005 para 8 diferentes parâmetros. Para as comparações interlaboratoriais em motocicletas foram comparados o box-plot e a análise robusta da ISO/IEC 13528:2005 para 5 diferentes parâmetros.

METODOLOGIA

As metodologias dos Ensaios de Proficiência e das Comparações Interlaboratoriais foram estabelecidas em protocolos [5-8] onde as características dos automóveis e dos motocicletas de teste, a logística de transporte, as datas de análise, a definição dos parâmetros determinados e os métodos de testes para cada um deles foram definidos em acordo com todos os participantes do processo.

Para os ensaios de proficiência em automóveis participaram treze e quinze laboratórios participaram nas duas rodadas avaliadas. Os parâmetros avaliados foram monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos totais (THC), hidrocarbonetos não-metano (NMHC), álcool não queimado (ANQ), aldeídos e autonomia. Nas Comparações Interlaboratoriais em motocicletas, sete laboratórios participaram nas duas rodadas, referentes aos ciclos PROMOT M3 e M4 e os parâmetros avaliados foram CO, CO₂, NO_x, THC e autonomia.

A estatística de Grubbs (G) foi calculada de acordo com as equações abaixo:

$$G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad (1)$$

$$G_p = \frac{\bar{x} - x_p}{s} \quad (2)$$

Onde “s” é o desvio-padrão, \bar{x} é a média dos valores obtidos, x_1 é o menor valor e x_p é o maior valor.

A análise robusta para todos os parâmetros foi efetuada de acordo com o anexo C da norma ISO/IEC 13528:2005.

Os valores de máximo (LS) e mínimo (LI) do box-plot são calculados de acordo com as equações 3 e 4 [9].

$$LI = Q1 - 1,5 * (Q3 - Q1) \quad (3)$$

$$LS = Q3 + 1,5 * (Q3 - Q1) \quad (4)$$

Onde Q1, Q3 são o primeiro e terceiro quartis e Q2 é a mediana.

Para avaliação dos resultados dos laboratórios participantes, foi usado o z-score. Ele é uma medida da distância relativa do resultado da medição do laboratório em relação ao valor designado do parâmetro avaliado. O z-score é calculado usando a equação 5.

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s} \quad (5)$$

Onde y_{ref} é o valor designado, y_i é a média de um determinado participante e “s” é o desvio-padrão da população.

A interpretação do z-score é:

$$\begin{aligned} |z| \leq 2 & - \text{Resultado satisfatório} \\ 2 < |z| < 3 & - \text{Resultado questionável} \\ |z| \geq 3 & - \text{Resultado insatisfatório} \end{aligned}$$

RESULTADOS

Ensaio de Proficiência de emissões em automóveis

A tabela 1 mostra as médias, os desvios padrão e o coeficiente de variação para os parâmetros avaliados em duas rodadas distintas. Para a 4ª rodada, a análise robusta ISO/IEC 13528:2005 mostra desvios-padrão menores se comparados com o teste de Grubbs para 7 dos 8 parâmetros avaliados. Os valores de desvio menores têm um impacto direto nos valores de referência de z-score, como mostrado na tabela 2.

Pelo teste de Grubbs para a 4ª rodada, foram observados três resultados questionáveis para CO, NOx e ANQ e dois resultados insatisfatórios para NMHC e autonomia. Já lançando mão da análise robusta da norma ISO/IEC 13528:2005, apenas para CO não foram observados resultados questionáveis e 5 laboratórios apresentaram resultados insatisfatórios para a avaliação de CO, NMHC, ANQ, aldeídos e autonomia.

Já para a quinta rodada do EP, verifica-se que 5 dos 8 parâmetros avaliados pelo teste de Grubbs possuem um desvio-padrão menor que o procedimento descrito na norma ISO/IEC 13528:2005, embora com valores próximos para ambas as estratégias e com comportamentos similares nos valores de referência de z-score. Este comportamento indica maior uniformidade no processo de medida pelos laboratórios participantes da 5ª rodada do EP de automóveis.

Tabela 1. Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para 8 parâmetros avaliados na 4ª e 5ª rodadas do Ensaio de Proficiência para gases de emissão em automóveis, utilizando teste de Grubbs e análise robusta da norma ISO/IEC 13528:2005.

4ª rodada						
Parâmetro	Teste de Grubbs			ISO 13528		
	x	s	CV (%)	x	s	CV (%)
CO (g/km)	0,277	0,055	19,9	0,267	0,035	13,1
CO ₂ (g/km)	174,0	3,8	2,2	174,0	4,0	2,3
NO _x (g/km)	0,040	0,012	30,0	0,040	0,010	25,0
THC (g/km)	0,055	0,006	10,9	0,055	0,004	7,3
NMHC (g/km)	0,041	0,011	26,8	0,043	0,004	9,3
ANQ (g/km)	0,064	0,033	51,6	0,061	0,018	29,5
Aldeídos (g/km)	0,0073	0,0014	19,2	0,0072	0,0008	11,1
Autonomia (km/L)	8,22	0,17	2,1	8,20	0,11	1,3

5ª rodada						
Parâmetro	Teste de Grubbs			ISO 13528		
	x	s	CV (%)	x	s	CV (%)
CO (g/km)	0,197	0,028	14,1	0,200	0,030	15,0
CO ₂ (g/km)	146,1	4,2	2,9	146,1	4,6	3,1
NO _x (g/km)	0,034	0,008	22,7	0,034	0,008	23,5
THC (g/km)	0,041	0,004	9,0	0,041	0,003	7,3
NMHC (g/km)	0,028	0,004	13,0	0,029	0,004	13,8
ANQ (g/km)	0,049	0,016	32,7	0,050	0,010	20,0
Aldeídos (g/km)	0,005	0,001	20,7	0,005	0,001	20,0
Autonomia (km/L)	9,83	0,26	2,6	9,82	0,29	3,0

Tabela 2. Comportamento dos participantes do EP de gases de emissão em automóveis de acordo com z-score para avaliação de parâmetros diferentes. A - $z \leq 2$, B - $2 < z < 3$, C - $z \geq 3$

Parâmetro	4ª rodada						5ª rodada					
	Teste de Grubbs			ISO 13528			Teste de Grubbs			ISO 13528		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
CO (g/km)	12	1	-	11	1	1	13	1	1	13	1	1
CO ₂ (g/km)	13	-	-	13	-	-	15	-	-	15	-	-
NO _x (g/km)	12	1	-	12	1	-	15	-	-	15	-	-
THC (g/km)	13	-	-	11	2	-	13	1	1	13	1	1
NMHC (g/km)	12	-	1	10	2	1	14	-	1	14	1	-
ANQ (g/km)	12	1	-	11	1	1	14	1	-	13	2	-
Aldeídos (g/km)	13	-	-	11	1	1	15	-	-	15	-	-
Autonomia (km/L)	12	-	1	10	2	1	14	1	-	15	-	-

As figuras 1 e 2 mostram exemplos típicos do comportamento de z-score dos laboratórios participantes para avaliação de CO em ambas as rodadas. Na 4ª rodada (figura 1), observa-se que apenas 1 laboratório apresentou resultado questionável para a determinação de CO pelo teste de Grubbs. Já pela análise robusta 1 laboratório mostrou resultado questionável e outro

um resultado insatisfatório. A análise robusta se mostra mais restritiva para os casos onde a variabilidade dos resultados é maior.

Para 5ª rodada (figura 2), os desvios-padrão das médias são similares e a distribuição dos resultados acompanha este comportamento. A quantidade de resultados questionáveis (1) e insatisfatórios são iguais para ambos os casos.

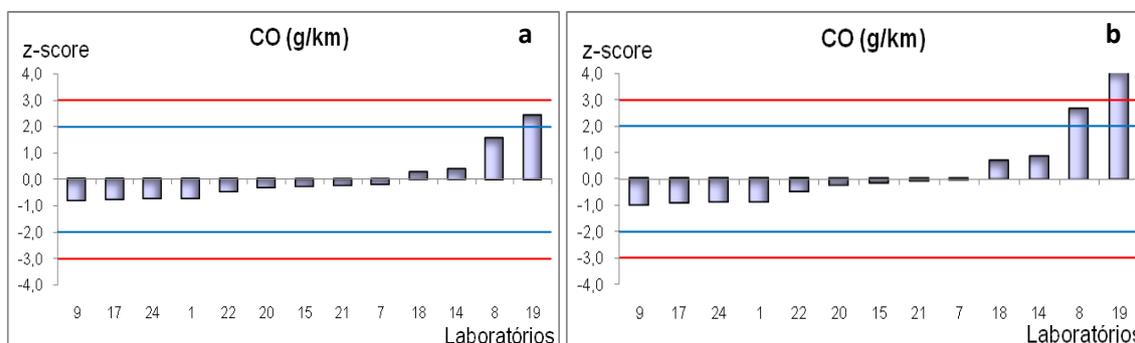


Figura 1. Comparação entre teste de Grubbs e análise robusta ISO/IEC 13528:2005 para avaliação de CO (4ª rodada). (a) Teste de Grubbs (b) Análise robusta ISO/IEC 13528:2005.

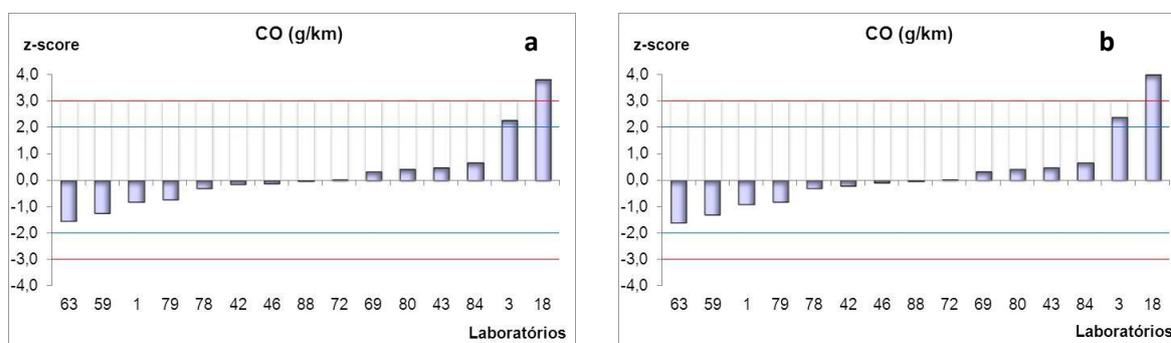


Figura 2. Comparação entre teste de Grubbs e análise robusta ISO/IEC 13528:2005 para avaliação de CO (5ª rodada). (a) Teste de Grubbs (b) Análise robusta ISO/IEC 13528:2005.

Comparação Interlaboratorial de emissões em motocicletas

No caso de Comparações Interlaboratoriais onde não há um valor de consenso para os parâmetros avaliados, o box-plot é uma boa maneira de se avaliar o comportamento dos laboratórios participantes neste tipo de exercício e avaliar outliers.

A tabela 3 mostra as médias, os desvios-padrão e os coeficientes de variação para as duas Comparações Interlaboratoriais de gases de emissão em motocicletas com a utilização do box-plot quanto da norma ISO/IEC 132528: 2005. Para a 2ª rodada, os coeficientes de variação para ambas as metodologias são similares e mesmo que os cálculos dos limites inferior e superior não dependam dos desvios-padrão da média, se observa uma boa concordância entre os outliers calculados pelo método do box-plot e o cálculo de z-score (tabela 4). Mesmo que o box-plot seja um método menos restritivo que a norma ISO/IEC 13528:2005.

Já para a terceira rodada, se observa uma grande diferença entre os coeficientes de variação para ambas as metodologias utilizadas e maiores que na rodada anterior. Ao se utilizar uma metodologia mais restritiva como a norma ISO 13528:2005, pode se verificar casos de resultados questionáveis e/ou insatisfatórios que não havia sido indicada pela metodologia do box-plot, como no caso da determinação de CO (tabela 4).

Tabela 3. Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para 5 parâmetros avaliados na 2ª e 3ª rodadas da Comparação Interlaboratorial para gases de emissão em motocicletas automóveis, utilizando box-plot e análise robusta da norma ISO/IEC 13528:2005.

2ª rodada (Ciclo PROMOT M3)						
Parâmetro	Box-plot			ISO 13528		
	x	s	CV (%)	x	s	CV (%)
CO (g/km)	1,794	0,227	12,7	1,787	0,241	13,5
CO ₂ (g/km)	47,769	3,276	6,9	48,250	2,520	5,2
NO _x (g/km)	0,031	0,004	14,4	0,030	0,004	13,3
THC (g/km)	0,239	0,068	28,3	0,227	0,068	30,0
Autonomia (km/L)	28,274	2,523	8,9	27,640	2,523	9,1

3ª rodada (Ciclo PROMOT M4)						
Parâmetro	Box-plot			ISO 13528		
	x	s	CV (%)	x	s	CV (%)
CO (g/km)	2,740	0,783	28,6	3,016	0,431	14,2
CO ₂ (g/km)	62,694	21,036	33,6	55,040	2,070	3,8
NO _x (g/km)	0,108	0,035	32,2	0,099	0,014	14,1
THC (g/km)	0,238	0,035	32,2	0,197	0,076	38,6
Autonomia (km/L)	37,435	2,540	6,8	37,050	0,780	2,1

Tabela 4. Comportamento dos participantes da CI de gases de emissão em motociclos de acordo com cálculo outliers pelo box-plot e pelo z-score para avaliação de parâmetros diferentes. LI – Limite Inferior, LS – Limite Superior, A - $z \leq 2$, B - $2 < z < 3$, C - $z \geq 3$

Parâmetro	2ª rodada (Ciclo PROMOT M3)					3ª rodada (Ciclo PROMOT M4)				
	Box-pot		ISO 13528			Box-plot		ISO 13528		
	LI<x<LS	Outliers	A	B	C	LI<x<LS	Outliers	A	B	C
CO (g/km)	7	-	7	-	-	7	-	5	1	1
CO ₂ (g/km)	5	2	6	1	-	6	1	6	-	1
NO _x (g/km)	7	-	7	-	-	6	1	6	-	1
THC (g/km)	7	-	7	-	-	6	1	6	-	1
Autonomia (km/L)	6	1	7	-	1	5	2	5	-	2

As figuras 3 e 4 mostram a comparação gráfica entre o box-plot e a distribuição de z-score para ambas as Comparações Interlaboratoriais. O gráfico de tipo caixa nos dá as faixas de aceitação, mas o comportamento individual em relação à média dos resultados é mais difícil observar. Já o z-score permite melhor avaliar individualmente cada laboratório participante. Na figura 3, onde a variação dos resultados de CO reportados pelos laboratórios é similar para ambas as metodologias, o comportamento é similar em relação a outliers ou resultados insatisfatórios pelos laboratórios participantes para avaliação de CO. Na 3ª rodada, o box-plot não indica outliers, enquanto a análise robusta indica um laboratório com resultado questionável e outro laboratório apresenta resultado insatisfatório.

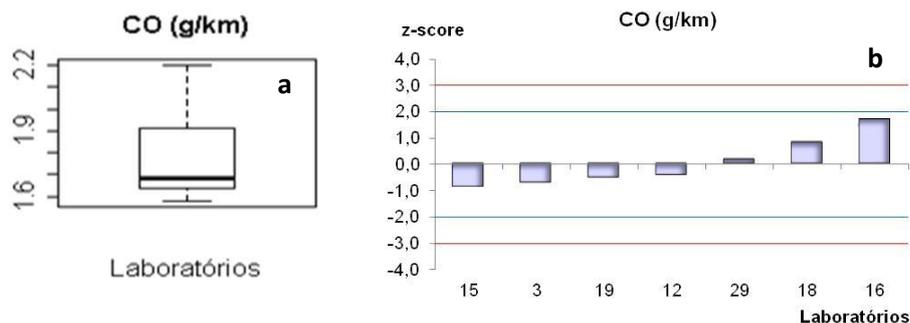


Figura 3. Comparação entre box-plot e análise robusta ISO/IEC 13528:2005 para avaliação de CO em Comparação Interlaboratorial de gases de emissão em motocicletas (2ª rodada, ciclo PROMOT M3). (a) Box-Plot (b) Análise robusta ISO/IEC 13528:2005.

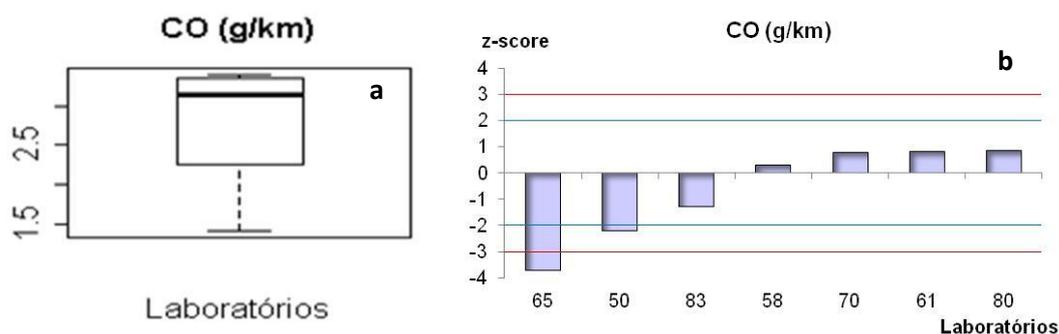


Figura 4. Comparação entre box-plot e análise robusta ISO/IEC 13528:2005 para avaliação de CO em Comparação Interlaboratorial de gases de emissão em motocicletas (3ª rodada, ciclo PROMOT M4). (a) Box-Plot (b) Análise robusta ISO/IEC 13528:2005.

CONCLUSÃO

Ensaio de proficiência de emissões veiculares é um processo único, conduzido apenas no Brasil. A utilização de métodos estatísticos apropriados contribui para o aprimoramento deste exercício e dos processos de análise dos laboratórios de emissão.

O procedimento de análise robusta descrito na norma ISO/IEC 13528:2005 é uma boa opção na diminuição dos limites de aceitação dos resultados reportados em um ensaio de proficiência, especialmente em casos de maior variabilidade dos resultados.

Novas rodadas dos ensaios de proficiência e automóveis e motocicletas estão atualmente em andamento, utilizando a análise robusta ISO/IEC 13528:2005.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido junto a Comissão Técnica de Acreditação de Laboratórios de Emissões e a Comissão Técnica de Acreditação de Laboratórios Emissões de Motos da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva – AEA.

Agradecemos aos membros das comissões pelas discussões e o total envolvimento na realização dos Ensaio de Proficiência e das Comparações Interlaboratoriais.

REFERÊNCIAS

- [1] Estatística da frota brasileira. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/frota.htm>. Acesso em 23/05/2013.
- [2] L.F.A. Garcia, S.M. Corrêa, R. Penteadó, L.C. Daemme, L. V. Gatti, D. S. Alvim, Measurements of Emissions from Motorcycles and Modeling Its Impact on Air Quality, **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 24, No. 3, 375-384, 2013.
- [3] C.D.R. Souza, S.D. Silva, M. A. V. Silva, M.A. D'agosto, A.P. Barboza, Inventory of conventional air pollutants emissions from road transportation for the state of Rio de Janeiro, **Energy Policy**, Vol. 53, 125-135, 2013.
- [4] ISO/IEC 13528: 2005, "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".
- [5] Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Emissões Veiculares – 4ª rodada. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/profiEmiVeicular.asp> Acesso em 20/05/2014.
- [6] Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Emissões Veiculares – 5ª rodada. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/profiEmiVeicular.asp> Acesso em 20/05/2014.
- [7] Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Emissões de motocicletos – Ciclo M3. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/relatorio-final-cicloM3.pdf> Acesso em 20/05/2014.
- [8] Relatório Final do Ensaio de Proficiência em Emissões de motocicletos – Ciclo M4. Disponível em http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/pdf/ciclo_promot_m4.pdf Acesso em 20/05/2014.
- [9] Miller, J.C. and Miller, J.N. **Statistics for Analytical Chemistry**, 3rd Ed. Ellis Horwood, Chichester, 1993.