

METODOLOGIA PARA CERTIFICAÇÃO DE PADRÕES SECUNDÁRIOS PARA ANÁLISES QUÍMICAS EM AMOSTRAS DE MINÉRIO DE FERRO *

Juliana Cecília Costa Ribeiro Vieira¹

Luiz Paulo Serrano²

Resumo

Na Mina de Serra Azul da ArcelorMittal em Itatiaiuçu Minas Gerais há toda uma sistemática de controle dos processos produtivos desde a lavra, planta de concentração, estocagem, transporte ao pátio de carregamento, avaliação das características de qualidade no embarque em composições ferroviárias e assistência ao cliente no embarque do produto para a destinação final. As principais análises químicas (%) realizadas são: Fe, SiO₂, Al₂O₃, P, Mn, TiO₂, CaO, MgO e Perda Por Calcinação (PPC). Essas análises são padronizadas por normas técnicas ABNT ISO tanto para atender ao mercado interno quanto ao mercado externo. Não há como garantir a qualidade das análises se não houver uma certificação da qualidade dos padrões de referência de forma a calibrar equipamentos de análise, verificar e controlar metodologias e treinar e avaliar os analistas. A produção na Mina de Serra Azul é um processo dinâmico em constante evolução e requer uma gama grande de padrões de referência com características próprias que o mercado de material de referência não tem condições de suprir. A ArcelorMittal partiu então para desenvolver uma metodologia simplificada, mas eficiente com base em critérios estatísticos consagrados para produzir seus próprios materiais de referência secundários (ou internos) de forma a atender a sua própria demanda deste tipo de material.

Palavras-chave: Material de Referência; Estatística; Minério de Ferro.

METHODOLOGY FOR PREPARATION OF SECONDARY REFERENCE MATERIAL FOR CHEMICAL ANALYSIS IN IRON ORES.

Abstract

There is no way to guarantee the chemical quality of mining production if there is no certification of the quality of the reference standards. At the Serra Azul Mine, operated by ArcelorMittal in Itatiaiuçu Minas Gerais, there is a whole system of control of the production processes from the mining to the assistance to the customer in the shipment of the product to the final disposal. The chemical analyzes are standardized by technical standards ABNT and ISO. Production at the Serra Azul Mine requires a large range of benchmarks with its own characteristics that the reference material market can not afford. For this reason, ArcelorMittal has developed a simplified but efficient methodology based on established statistical criteria to produce its own secondary (or internal) reference materials to meet its own demand for this type of material.

Keywords: Reference Materials; Statistics; Iron Ore.

¹ *Graduada em Ciência Farmacêuticas e Técnica em química Industrial, supervisora de laboratório na ArcelorMittal Mineração Serra Azul, membro da Comissão de Estudos de Amostragem do CB41 Comitê Brasileiro de Minério de Ferro da ABNT, Itatiaiuçu, Minas Gerais, Brasil.*

- ² *Engenheiro químico, Bacharel em estatística, membro da Comissão de Estudos de Amostragem do CB41 Comitê Brasileiro de Minério de Ferro da ABNT e Consultor de métodos estatísticos para mineração, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Normalmente o processo de certificação de materiais de referência faz uso de programas **interlaboratoriais** com a participação de vários laboratórios de indiscutível competência em análise química de minérios sob a coordenação centralizada de uma instituição que prepara e envia as amostras para os testes e avalia os resultados dos participantes emitindo um certificado deste material de referência que é usado não só pelos participantes como por todas as empresas do ramo. No Brasil o principal organismo certificador é o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de São Paulo, que já produziu inúmeros trabalhos neste campo e preparou alguns padrões de minério de ferro. Entretanto este é um procedimento oneroso, demorado e que não atende as necessidades do processo de produção da ArcelorMittal que desenvolveu uma metodologia adequada a suas necessidades trabalhando num programa **intralaboratorial** utilizando seu quadro técnico e demais recursos próprios.

1.1 PREMISSAS BÁSICAS

Aleatorização: Tem por objetivo minimizar a possibilidade de que haja tendência nas execuções e entre os executantes.

Repetição: A repetição é indispensável para a comparação dos dados. Evidentemente, quanto maior o número de repetições mais confiável tende a ser a avaliação. No entanto, há formas de se definir um número mínimo de repetições para se atingir um determinado nível de confiança desejável.

Controle local (supervisão): O experimento deve ser conduzido de forma a avaliar as condições impostas ao planejamento e não o aspecto gerencial do controle de qualidade no dia a dia, ou seja, é preciso retirar toda e qualquer pressão sobre o executante.

Experiência profissional: É fundamental a avaliação prévia dos resultados. A Estatística é apenas uma ferramenta de auxílio à decisão, mas a experiência profissional do “pesquisador/dono” dos dados é tão importante quanto os números gerados com os testes estatísticos. O importante é criar **métricas** que possam aferir continuamente a qualidade dos resultados dos laboratórios.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Planejamento

Para realizar uma avaliação da qualidade dos resultados de análises intra/interlaboratórios, é necessário ser extremamente criterioso no desenvolvimento de um experimento, desde o seu planejamento até a sua execução, para que os objetivos traçados não sejam comprometidos por problemas na sua condução, com perda de tempo, recursos financeiros e humanos.

As amostra de minério para fins de serem certificadas como padrões internos, devem ser preparada com um rigor muito grande, a fim de garantir a qualidade do padrão. O Ideal é que se prepare aproximadamente 2,0 kg de material.

A amostra deve ser pulverizada e peneirada, não podendo ter não mais que 5% material retido na peneira 0,106 mm.

Após a pulverização a amostra é homogeneizada por 30 minutos em um homogeneizador em Y e depois ela é quarteada em quarteador rotativo.

É verificada a homogeneidade do material, através de análises químicas e só depois de aprovadas é realizada a certificação dos padrões.

Cada um dos 7 analistas recebeu 5 amostras teste, totalizando 35 resultados para cada execução dos ensaios de Fe (Via Úmida (VU) – Norma ABNT ISO 2597-2), SiO₂, Al₂O₃, P, Mn, CaO, TiO₂, MgO (Via Espectrometria de Fluorescência de Raios X) e Perda Por Calcinação. Neste trabalho apresentaremos apenas os resultados para Fe.

2.2 Modelagem do experimento

2.2.1 Apresentação dos Resultados

Os resultados das análises realizadas serão dispostos conforme a tabela 01.

Tabela 01 - Resultados das Análises.

Amostras	Laboratoristas						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
A1	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
A2	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
A3	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
A4	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
A5	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y

2.2.2 Teste de Homogeneidade

Existem métodos estatísticos que são utilizados para avaliação da homogeneidade de minérios finos. O método aplicado é **análise** de Variância - ANOVA – “TwoWay” para dois fatores de variabilidade - Laboratoristas e Amostras. Esta é um técnica para teste de médias, na qual as variabilidades associadas a determinadas fontes podem ser isoladas e estimadas.

Para validar a homogeneidade das amostras, o teste é realizado apenas para o elemento Ferro, pois é o elemento de maior percentual constituinte e de maior importância para a Mineração.

As variáveis são calculadas conforme a tabela 02, onde:

Tabela 02 - "ANOVA - TwoWay" para dois fatores de variabilidade - Laboratoristas e Amostras

Fatores	SQ	GL	QM	Fcalc/tab	ValorP
Labs	$SQ_L = \frac{\sum_{i=1}^L L^2}{A} - C;$	$V_L = L-1$	$QM_L = SQ_L / V_L$	$F_{CL} = QM_L / QM_R$	V_{PL}
Amostras	$SQ_A = \frac{\sum_{j=1}^A A^2}{L} - C;$	$V_A = A-1$	$QM_A = SQ_A / V_A$	$F_{CA} = QM_A / QM_R$	V_{pA}
Resíduos	$SQ_R = SQ_T - SQ_A - SQ_L$	$V_R = (L-1)*(A-1)$	$QM_R = SQ_R / V_R$	F_{tabL}	
Total	$SQ_T = \sum_{k=1}^{L*A} y^2 - C$	$V_T = (L*A)-1$		F_{tabA}	

L: número de analistas
 A: número de amostras
 Y: resultado de cada análise

O valor de C, é dado pela equação 1.

$$C = \frac{(\sum y)^2}{L * A}; \quad (1)$$

Na tabela de distribuição de probabilidade de **Fisher-Snedecor** (Montgomery-1997^[9]), para nível de significância de 5% procurar:

Para: F_{tabL} usar os valores de V_L e V_R
 F_{tabA} usar os valores de V_A e V_R

Os valores de V_{pL} e V_{pA} são obtidos por cálculo numérico diretamente da função de distribuição de probabilidade de Fisher – Snedecor.

A Hipótese da homogeneidade é aceita se $F_{CA} < F_{tabA}$ e $V_{pA} > 0,05$.

2.2.3 Análise descritiva do conjunto de dados

Foram determinados para o conjunto de 35 resultados, as estatísticas, conforme a tabela 03 abaixo.

Tabela 03 - Análise Descritiva dos Dados						
Mínimo	Mediana	Média	Máximo	Amplitude Máxima ($R_{máx}$)		Variância
Desvio Padrão		Coeficiente de Variação (CV)		Nº Réplica	Nº Analista	Dados Totais

As fórmulas para os cálculos não serão apresentadas por serem muito utilizadas e de fácil entendimento.

2.2.4 Avaliação de 'outliers' e simetria do conjunto de dados Grubs e BoxPlot

Antes de se efetuar a avaliação e interpretação de uma série de resultados obtidos em ensaios ou calibrações, ou de se efetuar o cálculo da incerteza, é necessário verificar a existência de valores que possam, eventualmente, serem considerados como dispersos.

Observações dispersas são valores anormalmente baixos ou altos, que aparecem como anomalias em uma série de dados.

Os testes mais comuns para determinar a presença de dados dispersos são os testes de **Cochran**, **Dixon** e de **Grubbs**. Vamos utilizar neste trabalho os testes de Cochran e Grubbs.

Teste de Grubbs

A avaliação dos dados é feita comparando o valor tabelado com os valores calculados. Para se proceder à avaliação, os dados devem ser ordenados em ordem crescente, após deve-se aplicar os cálculos conforme as equações 2 e 3.

$$G_n = \frac{X_1 - X_n}{S} \quad (2)$$

$$G_p = \frac{X_p - X_n}{S} \quad (3)$$

n = número de resultados

X_n = Média dos resultados

X₁ = menor valor

X_p = maior valor

S = Desvio padrão

G_n = Significância do menor valor

G_p = Significância do maior valor

Se o valor crítico tabelado (**G_c** – tabela C.1, ABNT 14597^[1]) for maior do que o valor calculado para o menor valor (**G_n**), isto é **G_c > G_n**, o menor valor dos resultados não será considerado discrepante.

Se o valor crítico tabelado (**G_c** – tabela C.1, ABNT 14597^[1]) for maior do que o valor calculado para o maior valor (**G_p**), isto é **G_c > G_p**, o maior valor calculado dos resultados não será considerado discrepante.

Caso seja identificado algum valor discrepante, o responsável pela execução do experimento deve procurar verificar se há alguma causa identificável e corrigi-la antes de continuar, caso contrário deve manter o resultado.

Box Plot

A avaliação do Diagrama de Caixa (Box Plot), nos **permite** verificar se os dados têm **uma** distribuição **simétrica** e **se há** presença de **“outliers”**.

Caso a avaliação apresente algum valor outlier, deve-se discutir com o analista e tentar encontrar as possíveis causas, a análise pode ser refeita. Não é possível excluir apenas uma análise, no caso seria necessário excluir o analista, o que não é conveniente em se tratando de um trabalho intralaboratorial.

2.2.5 Avaliação dos resultados médios por analistas

Efetuar a análise dos resultados médios, por analista, calcular a média e variância e apresentar os resultados, conforme tabela 4.

Tabela 4 : Resultados médio dos analistas		
Analista (p)	Médias	Variâncias
L1	X _m	S ² _{L1}
L2	X _m	S ² _{L2}
L3	X _m	S ² _{L3}
L4	X _m	S ² _{L4}
L5	X _m	S ² _{L5}
L6	X _m	S ² _{L6}
L7	X _m	S ² _{L7}

2.2.6 Valores discrepantes dos analistas (Teste de Grubbs)

Deve-se proceder ao teste de Grubbs, conforme descrito no item 2.2.4, utilizando os valores médios de cada analista, conforme as equações 2 e 3.

2.2.7 Variância dos analistas (COCHRAN)

Teste de Cochran:

A avaliação dos dados é feita comparando o valor tabelado (tabela B.1, ABNT 14597^[1]) com o valor calculado, conforme a equação 4.

$$C_c = \frac{S_{Max}^2}{S_{Total}^2} \quad (4)$$

S^2_{max} = Maior variância.

S^2_{Total} = Soma de todas as variâncias.

C_c é o valor Calculado

C_{tab} é um valor tabelado

Se o valor calculado for menor que o valor tabelado, **resultado homogêneo**, prosseguir com a avaliação dos resultados. Se o valor calculado for maior que o valor tabelado, **resultado heterogêneo**, avaliar as possíveis causas da heterogeneidade dos dados do analista com a maior variância.

Caso os valores sejam rejeitados nas duas ou em uma das avaliações, 2.2.6 / 2.2.7, deve-se discutir com o analista e tentar encontrar as possíveis causas, a análise pode ser refeita. Não é possível excluir apenas uma análise, no caso seria necessário excluir o analista, o que não é conveniente em se tratando de um trabalho intralaboratorial.

2.2.8 Análise de variância com um fator de variabilidade (ANOVA)

Utilizou-se como ferramenta de análise dos dados, a Análise de Variância com um fator ou Delineamento Inteiramente Casualizado – DIC (ANOVA “OneWay”, [Montgomery 1997^[9]]). A avaliação é feita conforme a tabela 5.

Neste artigo, vamos descrever apenas os resultados obtidos para Fe VU, os parâmetros para os demais elementos foram tratados com a mesma metodologia.

Tabela 5- Levantamento dos dados para ANOVA							
Laboratoristas (p)	Réplicas (n)					Total Fator 0	Media geral
L1	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi		\bar{X}
L2	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi		
L3	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi		
L4	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi		
L5	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi		
L6	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi		
L7	Xi	Xi	Xi	Xi	Xi		

n = numero de réplicas

Total fator O = a soma dos n resultados de cada p nível

p = numero de analistas

X_i = cada resultado

A média Geral é calculada conforme a equação 5.

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{\sum n} \quad (5)$$

Para análise da variância é necessário o cálculo de alguns fatores que serão utilizados na tabela 06, eles são representados pelas equações 6, 7 e 8.

$$A = \frac{(\sum X_i)^2}{np} \quad (6)$$

$$B = \frac{\sum (Total\ fator\ 0)^2}{n} \quad (7)$$

$$C = \sum X_i^2 \quad (8)$$

A análise de variância dá subsídios para determinação da **repetibilidade** e **reprodutibilidade**, além de avaliar a qualidade dos resultados dos analistas.

O Fator Analista é o fator de variabilidade estudado. A tabela 6 mostra como devem ser feitos os cálculos.

Tabela 6: ANOVA – “OneWay”

Fator	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (V)	Média da Soma dos Quadrados (QM)	Estimadores das variâncias (S ²)
Analista (₀)	SQ ₀ = B-A	V ₀ = $p-1$	QM ₀ = SQ ₀ / V ₀	S ² ₀ = (QM ₀ -QM _r)/ n
residual (_r)	SQ _r = C - B	v _r = $p(n-1)$	QM _r = SQ _r / V _r	S ² _r = QM _r
Total	SQ _T = C - A	v _T = $(pn)-1$		EQM

* se, QM₀ < QM_r, considerar S²₀ igual a zero. Em consequência S_R = S_r

2.2.9 Erro médio quadrático (EQM)

É uma métrica que permite avaliar a qualidade dos padrões secundários produzidos, e quanto mais próximos de zero melhor. Utilizada para monitoramento de cada elemento, na confecção dos padrões é definida pela equação 9.

$$EQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Resíduos)^2}{N}} \quad (9)$$

Resíduos = o resultado de cada réplica do analista menos a média do analista.

Essa pode ser uma métrica para comparação futura da modelagem. Por experiência, sabe-se que $EQM < 0,20\%$ para Fe é satisfatório, mas quanto menor for o EQM, melhor, já que o ideal é que o erro aleatório seja o menor possível (próximo de zero).

2.2.10 Comparações múltiplas DMS – t de Fischer

Teste t de Fisher: é a determinação da Diferença Mínima Significativa (DMS), a qual apresenta a diferença estatisticamente tolerável na comparação entre duas médias, calculado pela equação 10.

$$DMS = t_{(N,\alpha)} * \sqrt{\frac{2 * QM_r}{n}} \quad (10)$$

$t_{(N,\alpha)}$ é a variável da distribuição t de Students
 QM_r é determinado na tabela 06.

Se a diferença entre as médias dos analistas estiver acima do valor de DMS, encontrado, os analistas devem ser avaliados.

2.2.9 Determinação de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R)

Repetibilidade (r) é a tolerância entre duas medidas realizadas pelo mesmo analista ($a=2$).

Reprodutibilidade (R) é a tolerância dentre duas medidas realizadas por analistas diferentes ($a=2$). Os cálculos devem ser realizados conforme as equações 11, 12, 13 e 14.

$$S_r = \sqrt{QM_r} \quad (11)$$

$$S_R = \sqrt{S_0^2 + S_r^2} \quad (12)$$

$$r = Z_\alpha * \sqrt{a} * S_r \quad (13)$$

$$R = Z_\alpha * \sqrt{a} * S_R \quad (14)$$

Onde Z_α é uma variável padrão que determina o nível de confiança a ser adotado, para um nível de 95% de confiança o valor utilizado é 1,96. Esses valores já são tabelados [5].

2.2.10 Estimativa da exatidão

A exatidão fornece uma visão da qualidade dos resultados médios dos analistas em relação ao valor da média do Material de Referência Certificado (MRC) ou mesmo em relação a um padrão interno a critério do Coordenador do Experimento. Para essa métrica utilizamos o Índice de Score (Z), que é calculado conforme a equação 15.

$$Z = \frac{|\bar{X}_L - X_{MRC}|}{S_{MRC}} \quad (15)$$

\bar{X}_L = média de cada um dos analistas

X_{MRC} = valor de referência ou valor médio do material

S_{MRC} = Desvio padrão do material de referência ou dos valores médios.

A avaliação é feita conforme abaixo:

$z \leq 2$ pode-se considerar o resultado satisfatório.

$2 < z \leq 3$, o resultado é considerado duvidoso e.

$z > 3$, o resultado é considerado não satisfatório ou insatisfatório.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Apresentação dos Resultados

Os resultados obtidos nas análises estão apresentados na tabela 07.

Tabela 07 - Resultados das Análises

Amostras	Laboratoristas						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
A1	46,422	46,257	46,406	46,260	46,204	46,383	46,190
A2	46,438	46,315	46,313	46,290	46,371	46,415	46,230
A3	46,397	46,380	46,367	46,325	46,319	46,442	46,281
A4	46,378	46,339	46,320	46,281	46,365	46,296	46,311
A5	46,399	46,390	46,327	46,318	46,362	46,378	46,401

3.2 Teste de Homogeneidade

A tabela 08 apresenta os resultados encontrados para o teste de homogeneidades. Os valores grifados devem ser observados para validação da homogeneidade.

Tabela 08 - "ANOVA - TwoWay" para dois fatores de variabilidade - Laboratoristas e Amostras

Fatores	SQ	GL	QM	Fcalc/tab	ValorP
Labs	0,05967189	6	0,00995	3,833	0,008
Amostras	0,01853343	4	0,00463	1,786	0,165
Resíduos	0,06226697	24	0,00259	2,508	
Total	0,14047229	34	0,00413	2,776	

A Hipótese da homogeneidade é aceita se $F_{CA} < F_{tabA}$ e $V_{pA} > 0,05$, logo há evidência da **HOMOGENEIDADE** das amostras.

3.3 Análise descritiva do conjunto de dados

A tabela 9 traz o resultado da análise descritiva dos dados.

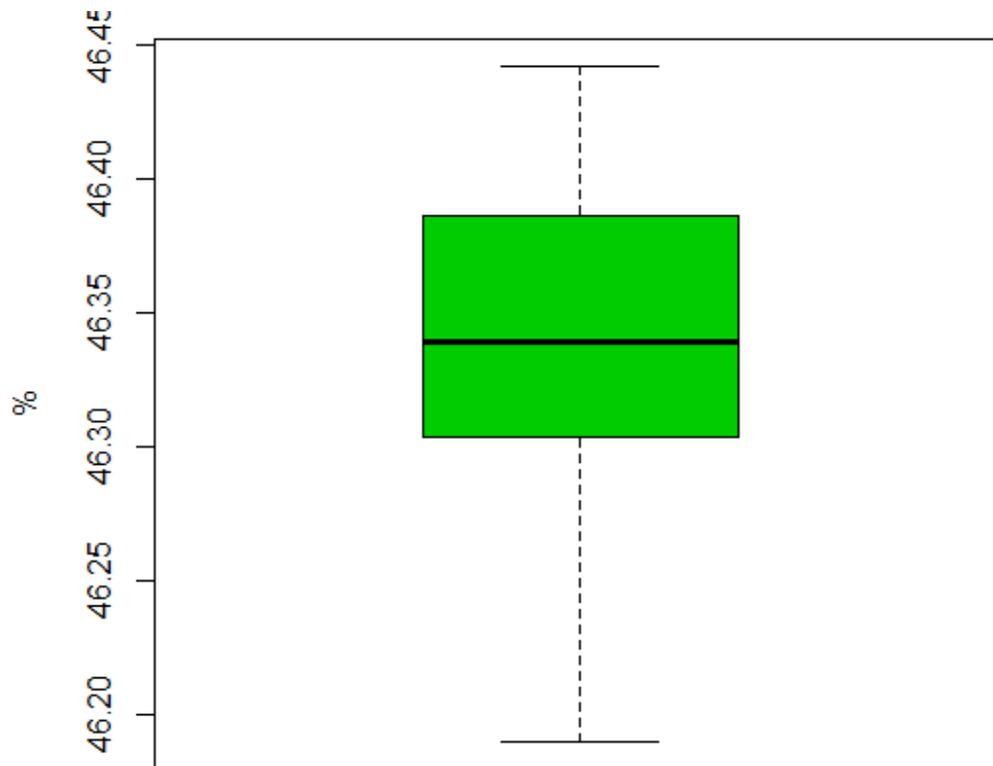
Tabela 9: Estatística descritiva do conjunto de dados

Min	Mediana	Média	Max	$R_{Máx}$	σ_{Tot}^2	σ_{Tot}	CV(%)	N
46,19	46,34	46,34	46,44	0,25	0,0041	0,064	0,14	35

3.4 Avaliação de 'outliers' e simetria do conjunto de dados - Grubbs e BoxPlot

A figura 01, apresenta a distribuição e simetria do conjunto de dados, mostrando que não há evidência de outliers.

$G_n=$	2,320	$G_p=$	1,600	$G_c=$	2,979
--------	-------	--------	-------	--------	-------



Amostras

Figura 01 - Box Plot – Avaliação Previa do Conjunto de dados

3.5 Avaliação dos resultados médios por analistas

A tabela 10, apresenta os resultados médios e variâncias de cada analista.

Tabela 10 : Resultados médio dos analistas

Analista (p)	Médias	Variâncias
L1	46,4068	0,0005477
L2	46,2948	0,0007187
L3	46,3466	0,0015413
L4	46,3362	0,0028857
L5	46,3828	0,0030247
L6	46,3242	0,0049397
L7	46,2826	0,0065423

3.6 Valores discrepantes dos analistas (Teste de Grubbs)

$G_n=$	1,268	$G_p=$	1,517	$G_c=$	2,020
--------	-------	--------	-------	--------	-------

Não há evidência de outliers.

3.7 Variância dos analistas (COCHRAN)

n	5
p	7
S^2_{max}	0,006542
S^2_{Total}	0,020200
C_c	0,324
C_{tab}	0,397

Há evidência da igualdade das variâncias

3.8 Análise de variância com um fator de variabilidade (ANOVA – “OneWay”)

A tabela 11 apresenta os dados calculados para realização da análise de variância.

Tabela 11: ANOVA OneWay

Fator	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (V)	Média da Soma dos Quadrados (QM)	Estimadores das variancias (S^2)	$F_{calc.}$	Valor P
Analista (0)	0,059672	6	0,009945	0,001412	3,446	0,011
residual (r)	0,0808	28	0,002886	0,002886	F_{tab}	
Total	0,140472	34			2,445	

Do ponto de vista teórico, o que se tem por trás da tabela 11, é um teste de hipóteses, em que as hipóteses a serem testadas são:

H_0 : não há evidências para se rejeitar a igualdade entre os resultados médios de todos os laboratoristas.

H_1 : pelo menos um laboratorista não apresenta média igual aos demais;

Se Valor-p < 0,05, [Hogg & Tanis 1999 ^[4]], rejeita-se H_0 em favor de H_1 , ao nível de significância de 5%. Ao nível de significância de 1% (Valor-p < 0,01) não rejeitaríamos H_0 . Nesse caso, se for considerado que os resultados são aceitáveis, pode-se concluir (com ressalvas) pela igualdade das médias dos laboratoristas.

Neste teste estatístico, fica evidenciado que há no mínimo um Laboratorista que **apresenta** média diferente dos demais, ao nível de **significância** de 5%. Observe-se o gráfico da Figura 02.

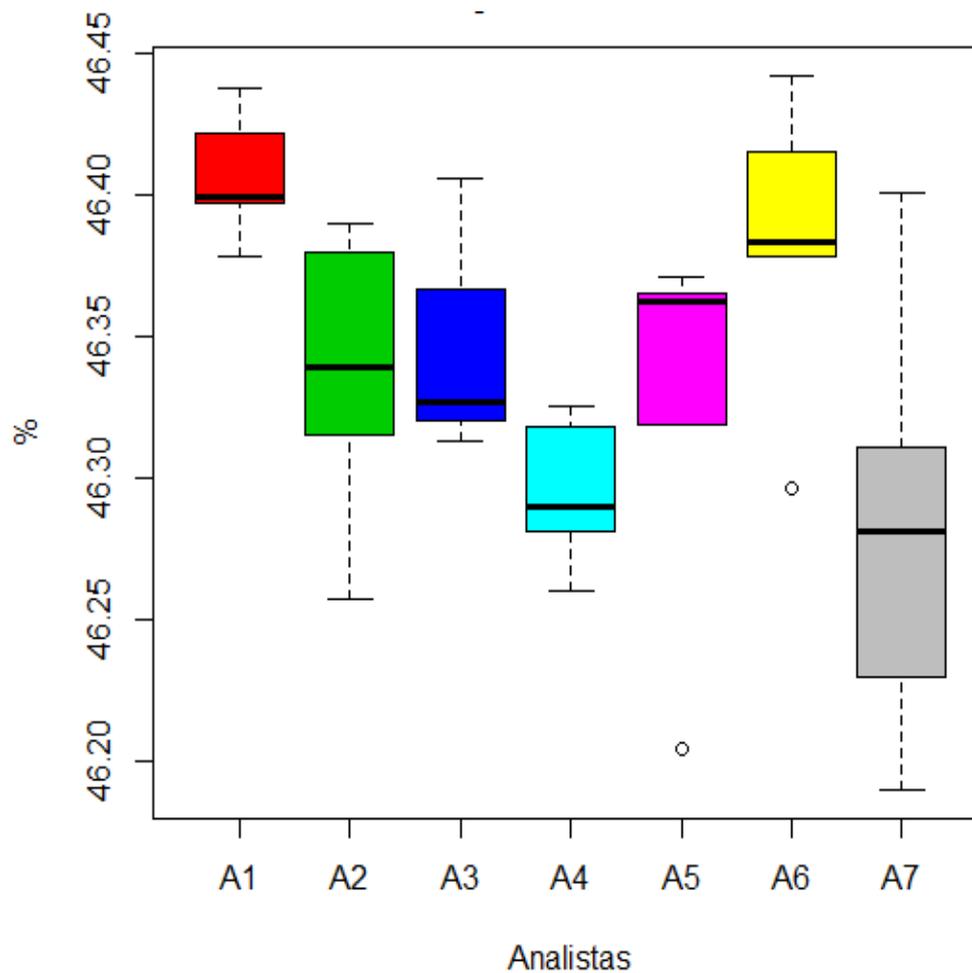


Figura 2- BoxPlot – Avaliação dos Analistas

3.9 Erro médio quadrático (EQM)

$EQM =$	$0,048\%$
---------	-----------

3.10 Comparações múltiplas DMS – t de Fischer

Foram assinalados em vermelho as diferenças que deram acima do valor de DMS. Observamos que os laboratoristas L1, L4 e L7, apresentaram diferenças acima do DMS, porém após discussões interna foi definido que eles não seriam retirados desse programa de certificação.

Analista	Diferença	Analista	Diferença
L2-L1	0,071	L4-L3	0,052
L3-L1	0,060	L5-L3	0,023
L4-L1	0,112	L6-L3	0,036
L5-L1	0,083	L7-L3	0,064
L6-L1	0,024	L5-L4	0,029
L7-L1	0,124	L6-L4	0,088
L3-L2	0,011	L7-L4	0,012
L4-L2	0,041	L6-L5	0,059
L5-L2	0,012	L7-L5	0,041
L6-L2	0,047	L7-L6	0,100
L7-L2	0,053	DMS	0,070

3.11 Determinação de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R)

Repetibilidade e reprodutibilidade foram calculadas para um nível de confiança de 95%.

$$r = 0,150 \%$$

$$R = 0,184 \%$$

3.12 Estimativa da exatidão

Analista (p)	Médias	Z-score
L1	46,4068	1,517
L2	46,2948	0,994
L3	46,3466	0,167
L4	46,3362	0,066

Analista (p)	Médias	Z-score
L5	46,3828	0,979
L6	46,3242	0,335
L7	46,2826	1,268
Média	46,339	
Desvio	0,0446	

Todos os analistas trabalham com exatidão aceitáveis.

4.0 Modelo de Certificado de Análise

Foi criado um modelo de certificado de análise. Na figura 03 apresentamos os resultados de todas as características de qualidade de interesse para o Material de Referência Interno identificado como PI. M001-JF, que possibilita ao analista verificar se as suas análises estão dentro dos parâmetros de repetibilidade, reprodutibilidade (em relação aos demais analistas) e exatidão aceitos pelo Z-Score.

CERTIFICADO DE ANÁLISE					
PI. M001- JF					
Material: Minério de Ferro		Origem: AMB - Mina Serra Azul		 ArcelorMittal	
Material de Referencia Interno					
Análise (%)	Valor Certificado	r	R	σ_M	Métodos Analíticos
Fe Total	56,377	0,333	0,333	0,119	Método Titrimétrico
SiO ₂	12,984	0,263	0,267	0,100	Método do Raios X
Al ₂ O ₃	2,976	0,101	0,102	0,038	Método do Raios X
P	0,0545	0,0023	0,0024	0,00085	Método do Raios X
Mn	0,0089	0,0014	0,0015	0,00052	Método do Raios X
CaO	0,0109	0,0041	0,0041	0,00145	Método do Raios X
TiO ₂	0,2625	0,0103	0,0103	0,00364	Método do Raios X
MgO	0,0110	0,0193	0,0196	0,00698	Método do Raios X
PPC	2,9190	0,108	0,110	0,039	Método Gravimétrico

r - Repetibilidade

R - Reprodutibilidade

σ_M desvio padrão do conjunto de todas as medidas realizadas

Definições:

Repetibilidade (r) é a tolerância entre duas medidas realizadas pelo mesmo analista.

Caso a diferença entre as análises seja maior que r, realizar mais uma análise e checar se a menor diferença é menor que r.

Caso a diferença a maior permaneça avaliar as condições do ensaio.

Caso a diferença entre as análises seja maior que R, realizar mais uma análise e checar se a menor diferença é menor que R.

Caso a diferença a maior permaneça avaliar as condições do ensaio.

Estimativa da Exatidão: Z-Score = |Valor Certificado - Média de duas medidas| / SigmaM

Se Z-score <=2 aprovado; Se 2 > Z-score <=3; aceitável; Se Z-Score >3 não aceitável. Avaliar condições do ensaio

Avaliações Estatísticas:

1.0 Testes de Homogeneidade - "ANOVA - TwoWay" para dois fatores de variabilidade - Laboratoristas e Amostras

2.0 Avaliação do Conjunto de Dados

3.0 Avaliação de Outliers - Teste de Grubs

4.0 Avaliação da normalidade - Testes Shapiro-Wilk e Anderson-Darling

5.0 Médias e Médianas dos Laboratóristas

6.0 Avaliação de outliers das médias dos Analistas

7.0 Variâncias dos laboratoristas - Teste de Cochran

8.0 Análise de Variância (ANOVA) um fator (One Way)

9.0 Determinação da Repe, Repro e Diferença Significativa (DMS)

10 Comparação de Tukey para os Analistas

11 Estimativa da Exatidão Z-Score

Técnicos Colaboradores:

Erlson Eduardo da Cruz

Carlos Eduardo Vieria Lima

Marcene Lourenço de Oliveira

Vagner Geraldo Guimarães

Reginaldo Miguel de Freitas

Adriano Silva de Macedo

Angélica Gonçalves dos Santos

Coordenadora do Experimento

Juliana Cecília Costa Ribeiro Vieira

Figura 03 – Modelo de certificado

5.0 Conclusões

Este Material de Referência Interno foi obtido num prazo de 3 meses e vai ser usado nas operações das Minas e das Usinas Siderúrgicas do grupo ArcelorMittal em Minas Gerais.

Com a maior quantidade de padrões o laboratório vai poder reduzir o custo direto, com a compra de padrões, além de intensificar os seus controles internos. Para as usinas os padrões são confeccionados de acordo com o material utilizado por cada uma, visto que é utilizado pó prensado, assim garantimos curvas com maior número de padrões e uma precisão muito melhor e com desvios menores, a um custo muito baixo na operação dos laboratórios, além de garantir melhores resultados.

Outro ponto importante é a utilização destes dados para avaliar os analistas, verificando a necessidades de treinamento, a existência de vícios de análises, dentre outros. O mais importante é a experiência do pesquisador (“dono dos dados”), para definir métricas que possam ser usadas para o acompanhamento da evolução da qualidade do laboratório.

A análise prévia do conjunto de dados é sempre muito importante no sentido de verificar alguma inconsistência com os dados antes de dar seguimento à avaliação estatística final.

É um trabalho que demanda recursos internos e tempo, mas que traz grande retorno financeiro e de qualidade, principalmente para quem trabalha com pastilha prensada.

Referências

- 1- ABNT NBR ISO 14597: (2012). Programa intralaboratorial de métodos analíticos - Determinação da repetibilidade e precisão intermediária.
- 2- Johnson & Wichern (1998). Applied Multivariate Statistical Analysis, Fourth Edition, Prentice Hall.
- 3- Peternelli, L. A. ; Mello, M. P. (2011). Conhecendo o R – Uma visão mais que estatística; Editora UFV – 2013)
- 4- Hogg & Tanis (1999). Probability and Statistical Inference, Fifth Edition, Prentice Hall.
- 5- Bussab, Wilton de O. e Morettin, Pedro A. (2011). Estatística Básica; 7ª Edição; Editora Saraiva.
- 6- Conover, W. J. (1999). Practical Nonparametric Statistics, Third Edition, Wiley.
- 7- ISO 5725-2: (1994). Accuracy (*trueness and precision*) of Measurement Methods and Results. Part 6: Use in practice of accuracy values, International Organization for Standardization; Geneva; 2001.
- 8- Grubbs, Frank E (1969), Procedures for detecting outlying observations in samples, Taylor & Francis Group, vol 11, p 1-21.
- 9- Montgomery, D. C. (1997), Design and Analysis of Experiments, Fourth Edition - Ed. John Wiley & Sons