

21

CONTROLE DE QUALIDADE EM PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA

José Leonardo Silva Andriotti

CPRM – Serviço Geológico do Brasil, andriotti@pa.cprm.gov.br

SUMÁRIO

Resumo	662
Abstract	662
21.1 Introdução	662
21.2 Precisão, Exatidão, Repetibilidade	664
21.3 Cartas de Controle	666
21.4 <i>Outils</i>	669
21.5 Conclusões	670
21.6 Referências	671

RESUMO

No presente capítulo são discutidos os conceitos fundamentais de controle de qualidade aplicáveis à Prospecção Geoquímica. São apresentados os conceitos indispensáveis que devem nortear o pesquisador da Geoquímica ao amostrar no campo, analisar em laboratório e interpretar os resultados de uma campanha exploratória. Dentre os conceitos discutidos estão as duplicatas e as replicatas, a precisão, a exatidão, a repetibilidade e a reprodutibilidade dos resultados. Também faz parte do escopo do presente a definição e discussão das cartas de controle de qualidade e seus avanços nos últimos anos. A presença de *outliers* entre os dados disponíveis para estudo e as formas de identificá-los e tratá-los completam os temas tratados.

Palavras-chave: controle de qualidade, cartas de controle, valores aberrantes

ABSTRACT

Quality control concepts applied to Geochemical Exploration are discussed in this chapter. Fundamental concepts to keep in mind when in field and in laboratory analytical activities are treated too, like duplicates, replicates, precision and accuracy. Control quality charts and its variations are also focused because of their importance in laboratory procedures, the same occurring with the presence of outliers among data and their treatment.

Keywords: quality control, quality control charts, outliers

21.1 INTRODUÇÃO

O controle de qualidade é uma etapa fundamental da análise de dados, os resultados não deveriam ser aceitos sem que tivessem sido submetidos a um controle de qualidade. Um preceito que deve nortear toda campanha de Prospecção Geoquímica é o que diz que não há compensações para dados de má qualidade. Segundo a *Royal Society of Chemistry (Analytical Quality Control, 1989)*, “o objetivo geral do controle de qualidade é assegurar que os resultados analíticos tenham a acuracidade adequada para as aplicações desejadas”.

Plant *et al.* (1975) referem que a precisão de uma campanha de exploração é uma estimativa da reprodutibilidade da amostragem e dos métodos analíticos utilizados, e que a precisão aceitável para cada projeto é normalmente estabelecida como resultante de um estudo orientativo, estudo este que pode estimar os valores relativos a erros aceitáveis em um projeto. Ao introduzirmos um controle de qualidade nas diversas etapas de um projeto de Prospecção Geoquímica (amostragem, análises de laboratório) estamos tomando uma precaução importante e tecnicamente recomendável, pois lançamos prévia suspeição sobre a qualidade de dados produzidos, às vezes, por nós mesmos. É importante ter em mente, também, que a implantação de um programa de controle de qualidade tem custo definido, e que a utilização de dados de má qualidade para planejar etapas futuras não tem. A qualidade dos dados varia no tempo, o que significa que o controle de qualidade deve ser uma atividade contínua no desenvolvimento de um projeto.

Considerando-se que, em especial no estudo de depósitos de baixos teores, as concentrações econômicas se tornam mais baixas à medida que sobem os preços das matérias primas ou acompanhando os avanços dos processos de beneficiamento, isto passa a ter mais importância. Trabalhos orientativos resultam em economia de tempo e de recursos.

O controle de qualidade possibilita a detecção de erros inaceitáveis quando eles aparecem, gera informações que podem ser usadas para demonstrar a acuracidade do monitoramento dos dados, e ensina a identificação da(s) fonte(s) de erro, fornecendo indicações para solucionar os problemas.

Vários autores e entidades dedicaram sua atenção ao controle de qualidade de campo em Prospecção Geoquímica, tentando chegar a um consenso sobre a forma de proceder para implementá-lo. Segundo Lett & Jackaman (2004), amostras de rotina de campo são as amostras coletadas em locais propostos, amostras duplicatas de campo são duas amostras separadas coletadas no mesmo local, amostra duplicata analítica é a primeira amostra em cada bloco de vinte amostras e é sempre mantida como reserva, e amostra controle analítico é a posição da amostra de controle de referência, que variará aleatoriamente em cada bloco. Assim, eles estabelecem um percentual de amostras adicionais de cinco por cento. A *Royal Society of Chemistry (Analytical Quality Control, 1989)* recomenda, para o controle de erros provenientes da preparação e análise de amostras duplicatas e padrões amostrais e analíticos uma proporção de até 5% do total de amostras coletadas para cada um dos tipos (duplicatas e padrões). A percentagem destes locais de amostras duplicatas varia normalmente entre um e dez por cento do total da campanha, dependendo da quantidade total de amostras, de acordo com a bibliografia que trata deste tema. Esta referência define que em determinado local ou ponto de amostragem de campo no qual se colete duas observações para representar aquela locação, define-se a segunda coleta como duplicata de campo, e que ela tem a mesma representatividade da outra, mas recebe um número de campo diferente, e que a duplicata analítica é aquela em que uma mesma observação é dividida em alíquotas, cada uma recebendo um número diferente. Em cada lote analítico o material de controle deveria ser colocado de forma aleatória na seqüência analítica e seria tratado da mesma forma que os materiais reais. Uma proporção de análises de controle para materiais reais seria entre 5 e 15%, é uma recomendação tida como um guia. São procedimentos comuns em Prospecção Geoquímica que visam ao controle de qualidade da amostragem de campo e da repetitividade das análises executadas, que podem apresentar problemas de amostragem de campo, de preparação em laboratório, de equipamentos de análise (calibragem, contaminação ou outro), de operação ou outros.

De acordo com Darnley *et al.* (1995), no capítulo *Field Methods for Regional Surveys*, amostras duplicatas seriam obtidas em pelo menos três por cento dos locais de amostragem de campo.

Além destes podem ser citados, dentre muitos outros autores, Levinson (1974), Thompson & Howarth (1976), Springett (1984), Cardwell (1984), Schwartz Jr. *et al.* (1984), Quintanilha *et al.* (1988) e Thompson (1992).

Considerando-se que o controle de qualidade tem como um dos seus objetivos identificar os erros cometidos nas diferentes etapas de um trabalho, cabem alguns comentários sobre o comportamento dos erros. É levado em consideração que o erro total segue distribuição gaussiana, distribuição que se caracteriza por ser resultado de uma combinação de um grande número de pequenos erros independentes. No ambiente de laboratório os pequenos erros são vistos como resultantes de variações em operações de manipulação, como subamostragem, pesagem, dissolução, diluição, e também do ruído eletrônico do instrumento, dentre outros. Em algumas situações essas contribuições podem não ser expressivas, mas são geralmente independentes, o que resulta em que a distribuição resultante se comporte como uma amostra aleatória retirada de uma população gaussiana.

Os erros analíticos são expressos em duas componentes, a sistemática e a aleatória, a sistemática vista como estando presente em qualquer medida feita sob certas condições, e a aleatória como tendo uma esperança zero, e assumimos que a distribuição de tais erros se aproxime da distribuição de Gauss. Os erros aleatórios podem ser reduzidos satisfatoriamente por meio de replicatas e tratamento estatístico, e os erros sistemáticos estão presentes em todos os resultados, são de mais difícil avaliação. Os erros sistemáticos são conhecidos como enfiamento, em inglês *bias*, e os erros aleatórios refletem imprecisão.

Em laboratórios o *bias* de um método pode ser estimado se dispusermos de materiais de referência certificados que possam ser usados como teste, e mesmo que não haja este tipo de material é possível estimá-lo pela execução de duas análises para um mesmo conjunto de amostras, uma com o método sob teste e outra com um método padrão existente. Os materiais de referência devem ser analisados juntamente com os materiais de rotina que fazem parte de um determinado lote. Considerando-se que conhecemos seu

“valor real” se pode usar os valores determinados no processo rotineiro para atestar a veracidade (confiabilidade) dos resultados, e assumimos que o erro sistemático estimado para os materiais de referência seja representativo daquele dos materiais desconhecidos do mesmo lote, mas é necessário que estejamos seguros que os materiais de referência sejam do mesmo tipo dos materiais do lote que está sendo analisado. Materiais de referência multielementares são especialmente difíceis de preparar em níveis anômalos, e podem ter muitas exigências para assegurar um resultado satisfatório.

21.2 Precisão, Exatidão, Repetibilidade, Reprodutibilidade

Levinson (1974) comenta que em exploração geoquímica a precisão, definida como a capacidade de reproduzir ou repetir o mesmo resultado, geralmente tem maior importância que a acuracidade, definida como sendo a aproximação a um determinado valor verdadeiro, pelo menos nas fases iniciais de um programa exploratório, e cita um exemplo em que valores de Zn se repetem em torno de 200 ppm, o que denota precisão, e que embora o valor verdadeiro seja 250 ppm não se gera um grande problema porque o que se tem em mãos é um conjunto de resultados medidos da mesma maneira, o que permite comparar resultados em diferentes locais de amostragem e, assim, delimitar anomalias, que são o interesse maior de uma fase inicial em exploração geoquímica.

Segundo Cardwell (1984), análise qualitativa é a identificação da presença de um elemento, a semi-quantitativa é o estabelecimento de uma concentração aproximada, e a quantitativa é o estabelecimento de um valor que consiste em melhor estabilidade, precisão, acuracidade e sensibilidade. É importante ressaltar que um método analítico quantitativo pode ter um resultado que seja apenas uma estimativa da concentração do analito presente, e que uma medida da segurança da estimativa é dada pelos pressupostos estatísticos das medidas de precisão e acuracidade.

A **precisão** mede o grau de concordância entre diversas medições feitas sobre o mesmo atributo, e serve para orientar os laboratórios sobre a dispersão do método adotado em certo procedimento analítico. A precisão se faz com amostras de controle, e pode ser expressa pelo coeficiente de variação, que é a divisão do desvio-padrão pela média aritmética da amostra, e comparações entre precisões em diferentes níveis de concentração podem ser feitas pela aplicação do teste F, concluindo-se que se as diferenças neste teste não forem significativas ao nível de confiança escolhido a precisão do método se mantém para todo o intervalo de medição. Precisão é a medida da concordância entre uma análise e sua replicata. A diferença numérica entre os dois valores é o erro. Não há nenhuma garantia, entretanto, de que uma resposta precisa seja acurada. As cartas de controle são ferramentas utilizadas para se aferir a precisão.

A **exatidão** ou **acuracidade** mede a concordância de vários resultados obtidos, por meio de seu valor médio, com o valor real, geralmente representado por um padrão de referência aceito como válido. A exatidão pode ser expressa em termos percentuais, é o resultado da divisão da média da amostra de referência pela média verdadeira, ou seja, pelo valor verdadeiro da amostra de referência, 100% é o seu valor mais elevado. Quando avaliando dados as repetições das análises sobre as amostras identificarão a precisão, enquanto que padrões de controle de alta qualidade (como os do *United States Geological Survey*, por exemplo) especialmente preparados identificarão a acuracidade.

As figuras 21.1 e 21.2 mostram, de forma esquemática, os conceitos de precisão e exatidão. Na figura 21.1 a situação **A** representa alta precisão e baixa acuracidade, ou seja, os valores se repetem mas não refletem o valor real do atributo estudado, a situação **B** representa imprecisão, uma vez que os valores não se repetem, mas há acuracidade, uma vez que a média dos resultados obtidos reflete o valor real, e a situação **C** une altas precisão e acuracidade, e a figura 21.2 mostra, na situação **a**, precisão baixa associada a viés, ou erro sistemático, a situação **b** retrata baixa precisão mas sem viés, a situação **c** mostra precisão elevada com viés também elevado e a situação **d** representa precisão elevada e não enviezamento.

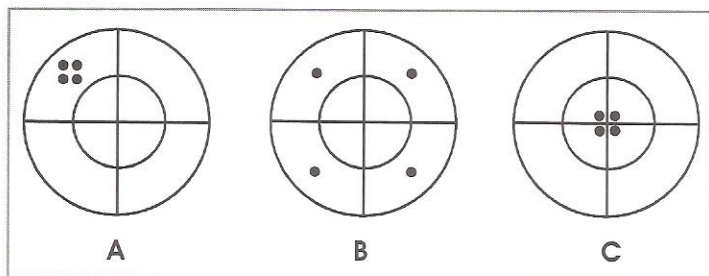


Figura 21.1 Precisão e Exatidão.

Repetibilidade é definida como sendo a diferença máxima aceitável entre medições feitas no mesmo dia, sobre o mesmo material, na bibliografia especializada é geralmente representada por r . A repetibilidade mede a concordância entre valores medidos com o mesmo método pela mesma pessoa, pelo mesmo equipamento, ou em mesma época. O valor de r é definido (para quantidades de dados iguais ou maiores que 10 e para 95% de confiabilidade) como sendo

$$r = 2,8 \cdot S_r$$

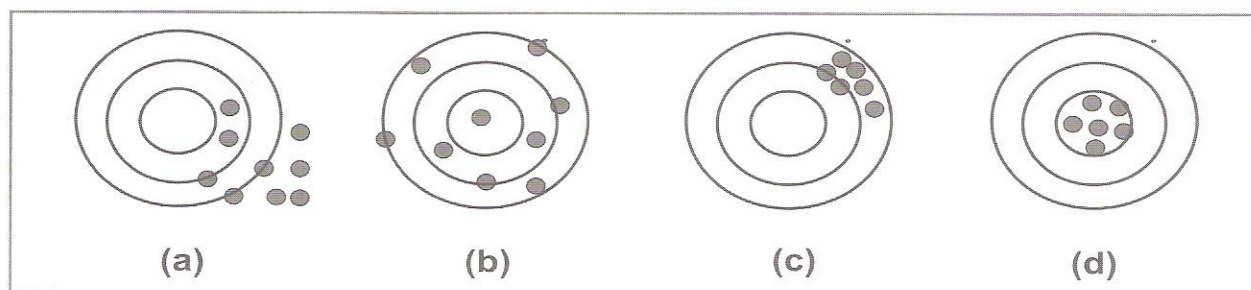


Figura 21.2 Precisão e Exatidão

onde 2,8 é resultado da operação $2 \cdot \sqrt{2}$, valor oriundo da distribuição normal, e S_r representa o desvio padrão dos resultados obtidos. Se trabalharmos com grau diferente de confiabilidade se usa

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_r$$

sendo o valor de t de Student relativo a um determinado α e um certo número de graus de liberdade.

Reprodutibilidade é definida como sendo a maior diferença aceitável entre medições feitas em dias diferentes, normalmente representada por R . É uma medida da concordância entre os resultados alcançados pela aplicação do mesmo método em amostras analisadas por operadores diferentes, ou laboratórios diferentes, ou mesmo equipamentos e épocas diferentes. O valor de R é definido (para quantidades de dados iguais ou maiores que 8 e para 95% de confiabilidade) como sendo

$$R = 2,8 \cdot S_R$$

onde 2,8 é resultado da operação $2 \cdot \sqrt{2}$, valor oriundo da distribuição normal, e S_R representa o desvio-padrão dos resultados obtidos. Se trabalharmos com grau diferente de confiabilidade se usa

$$R = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_R$$

sendo o valor de t de Student relativo a um determinado α e um certo número de graus de liberdade.

Por definição internacionalmente aceita material geoquímico de referência é uma amostra geoquímica com concentração de um ou mais constituintes suficientemente estabelecida para ser tratada como uma estimativa válida ou “verdadeira” da concentração para ser usada na calibragem de instrumentos analíticos

e na validação de métodos de medida, reprodutibilidade é a proximidade de concordância entre medidas de mesma quantidade por diferentes métodos e/ou analistas em longos intervalos, repetibilidade é a proximidade de concordância entre sucessivas medidas pelo mesmo método e/ou analista em um tempo curto, acuracidade é aproximadamente equivalente à verdade, concordância entre valores “verdadeiro” e medido, e precisão é equivalente à repetibilidade de curto espaço de tempo, dentro do laboratório ou do método ou reprodutibilidade de longo termo dentro de método.

21.3 CARTAS DE CONTROLE

Cartas ou gráficos de controle são ferramentas estatísticas que auxiliam no monitoramento da exatidão e da precisão dos resultados gerados em laboratórios. Diz-se que um processo (no caso, um conjunto de medidas feitas em determinado procedimento de laboratório) está controlado estatisticamente quando a exatidão e a precisão se fazem presentes, e esta presença pode ser detectada pelo fato de que tanto a média quanto o desvio-padrão fornecem resultados compatíveis com as previsões feitas para os seus valores quando da repetição dos procedimentos de laboratório ocorridos durante certo tempo. Este controle de processo significa que as medidas que estão sendo feitas estão sujeitas apenas a variações aleatórias características do próprio atributo que está sendo alvo de medições, e a ausência de controle nos alerta para a presença de erros, os quais precisam ser identificados e, no seguimento, associados às suas fontes causadoras. Processos classificados como fora de controle precisam sofrer alterações para que retornem à situação de controle. Para o uso desta ferramenta deve ser assumido que os erros analíticos tenham distribuição gaussiana, ou seja, possam ser estudados à luz dos valores de média aritmética e desvio-padrão dos dados obtidos. Os **Gráficos de Controle**, também chamados de **Cartas de Controle de Shewhart**, foram criados por Walter Shewhart em 1931 para estudo das variações que ocorrem durante um certo tempo; ele concentrou seus estudos sobre a média (medida de tendência central) e sobre o desvio-padrão (medida de dispersão) dos processos analisados.

As cartas de Shewhart são gráficos cartesianos nos quais aparecem plotados os valores da média aritmética e da amplitude obtidos em determinado caso de estudo, havendo linhas horizontais que recebem o nome de limites de controle, sendo os pontos situados externamente a estas linhas identificadores de problemas ou erros. As linhas que aparecem nestas cartas são as que representam a média aritmética e duplas de linhas que representam, respectivamente, afastamentos da média de um, dois e três desvios-padrão, em cada par de linhas que representa um limite se tem uma delas acima da média e outra abaixo da média. Em outras palavras, um par de linhas é traçado sobre os valores da média aritmética \pm um desvio-padrão criando um espaço igual a dois desvios-padrão que contém cerca de 68,2% dos dados disponíveis, de acordo com a distribuição normal, outro par é construído sobre os valores da média aritmética \pm dois desvios-padrão, o espaço gerado tem distância de quatro desvios-padrão entre seus valores máximo e mínimo, contendo cerca de 95,4% dos dados, e um terceiro par entre a média aritmética \pm três desvios-padrão, distância entre eles de seis desvios-padrão e contendo cerca de 99,7% dos dados. As figuras 21.3 e 21.4 mostram a representação destes intervalos. Quando se diz que um determinado intervalo dos antes referidos contém um certo percentual dos dados se faz, na realidade, uma referência a um modelo teórico, que é o da distribuição normal, e se está falando de probabilidade de ocorrência, em caso de ajuste dos dados disponíveis ao modelo de distribuição gaussiano.

A escolha destes limites condiciona as probabilidades de ocorrência dos erros tipo I e tipo II, sendo o erro do tipo I interpretado como sendo um alarme falso, identificando de forma incorreta, por não ser verdadeira, a atuação de fatores nocivos sobre o processo, e o erro do tipo II representa a incapacidade de detecção de uma situação realmente fora de controle. Maior distância entre os extremos da região limite escolhida, ou seja, quanto mais desvios-padrão ao redor da média tomamos, menor a probabilidade de erro tipo I, aumentando, em conseqüência, a probabilidade de ocorrência de erro do tipo II.

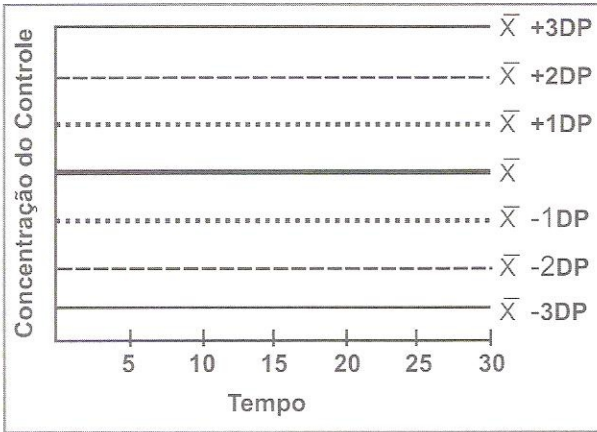


Figura 21.3 Carta de Controle de Shewhart.

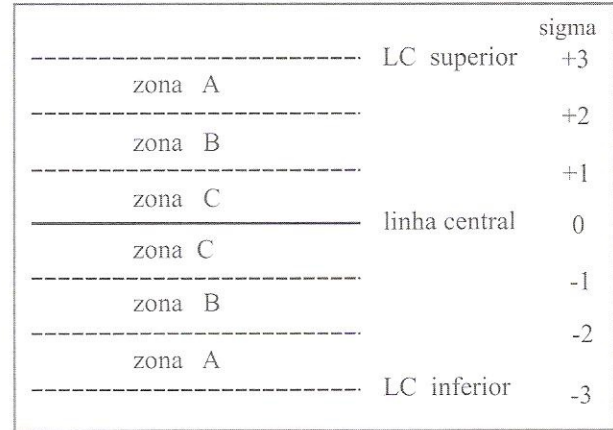


Figura 21.4 Carta de Controle de Shewhart.

É comum a utilização dos termos fora de controle e sob controle para caracterizar processos que tenham valores fora e apenas dentro dos limites estabelecidos, respectivamente, ou também se diz que o processo não atende ou atende às especificações exigidas para a situação.

Medidas de laboratório cujos valores estiverem, na carta de Shewhart, situadas fora do limite formado pelas linhas traçadas sobre a média aritmética \pm três desvios-padrão estão na zona denominada de **zona de ação**, ou seja, é exigida uma ação para a identificação e/ou correção da fonte geradora deste valor; medidas situadas fora dos limites gerados por média aritmética \pm dois desvios-padrão estão fora do que se denomina **limites de aviso**. A figura 21.5 mostra o que se chama de processo controlado, a figura 21.6 mostra um processo com pontos entre o segundo e terceiro intervalos, e a figura 21.7 mostra pontos circundados que apontam valores definidos como fora de controle.

Há que se levar em conta que o aparecimento de um valor situado fora destes limites não necessariamente exige ação corretiva se o próximo valor estiver dentro destes limites, sendo a existência de dois resultados consecutivos fora dos limites que alerta para a necessidade de uma ação; se os dois valores que se encontram fora dos limites estiverem no mesmo lado (ambos muito elevados ou muito baixos) se tem indicação de possível presença de *bias*, e se estiverem em lados opostos pode-se ter evidência da presença de erro aleatório. A carta de controle de Shewhart é usada como cheque de precisão de resultados. A principal função da carta de controle é como

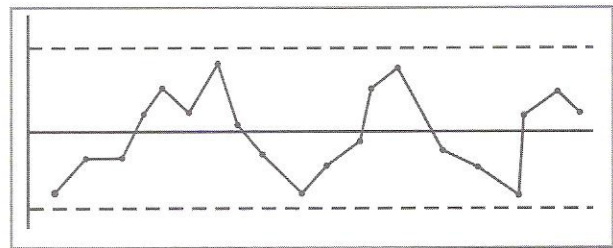


Figura 21.5 Processo Controlado.

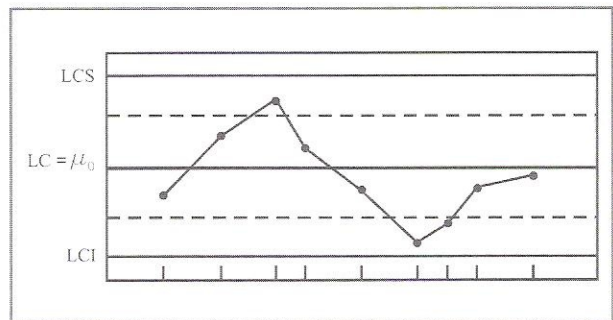


Figura 21.6 Pontos em Zona de Ação.

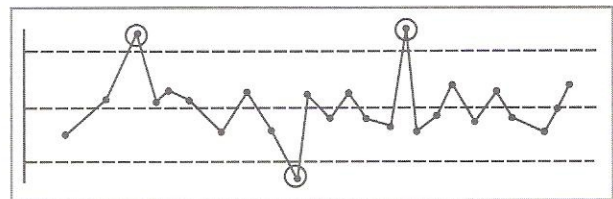


Figura 21.7 Processo fora de Controle.

meio de detectar o afastamento do controle estatístico dos dados e não como comprovação da acuracidade dos dados. De todo modo, é importante ressaltar que qualquer valor situado fora dos limites deve receber atenção e cuidados, mesmo que o afastamento seja de pequena monta. Um ponto fora dos limites de controle nos mostra tão somente que o processo está fora de controle, não significando que esteja muito errado, é apenas uma indicação de que o processo não é estatisticamente estável. Pelo raciocínio inverso, um processo estatisticamente estável pode apresentar uma variação insatisfatória.

Nos últimos quarenta anos as cartas de Shewhart tiveram várias adaptações, como as CUSUM (sommas acumuladas), que têm a vantagem de detectar erros menores, além do que o ponto a partir do qual o *bias* foi introduzido ser de visualização mais clara, o que aumenta o poder do instrumento; a determinação dos limites de decisão, entretanto, se torna mais complexa do que os das cartas de controle de Shewhart usuais.

Outra adaptação às cartas originais é a carta do tipo EWMA (*Exponentially Weighted Moving Average*), que tem como parâmetros o tamanho da amostra (n), o intervalo de tempo entre amostras (h), a distância entre os limites de controle e a linha central do gráfico (L) e a constante de amortecimento (λ), nesta abordagem são atribuídas ponderações gradualmente menores aos valores analíticos à medida que eles estiverem mais distanciados no tempo. Nas cartas usuais de Shewhart a decisão depende sempre apenas da medida mais recente. Quando não houverem restrições explícitas ao tamanho da amostra ou ao intervalo de tempo entre amostras, em uma ampla faixa de valores para o parâmetro d (definido como sendo igual a $|\mu_1 - \mu_0| / \sigma_0$, onde μ_1 é o valor obtido após uma variação brusca, μ_0 é o valor da média do processo e σ_0 é o desvio-padrão do processo) o tamanho ótimo de amostra é $n = 1$, e nas faixas de valores em que o n ótimo é diferente de um o desempenho do esquema EWMA não é significativamente superior ao do esquema de Shewhart. Cabe ao técnico de laboratório definir o valor do parâmetro d de interesse, ou seja, determinar o dimensionamento do afastamento da média em relação a um valor obtido que seja crítico para a definição da qualidade do processo.

Um adendo importante é que somente devem ser usados valores individuais quando se tiver poucas medidas disponíveis, estas cartas serão menos sensíveis do que as cartas que usam as médias em vez de os resultados individuais. Cada ponto em uma carta de controle variável é usualmente feito pela média de alguns valores, resultando em distribuição do tipo normal para toda a carta e resultando em controles mais estreitos, pois ao se usar a média em vez de dados individuais se suaviza os valores extremos, obtendo-se uma carta de controle que detecta mudanças menores. Em uma carta controle em que cada ponto representasse uma média de diversas medidas se teria como resultado pontos fora dos limites de controle que não estariam fora dos limites de uma carta de controle onde cada ponto representasse um valor individual.

As cartas de controle \bar{X} e XmR são, também, alternativas às cartas de controle convencionais de Shewhart. É recomendado, para os casos em que o tamanho da amostra for pequeno, assim consideradas, para este tipo de aplicação, aquelas compostas por dez ou menos observações, que se use o *range* (ou amplitude) em vez de se usar o desvio-padrão, e construir cartas de controle sobre \bar{X} e sobre o *range* R , sendo o *range* de uma amostra igual à diferença entre os dois valores extremos da mesma. Existe uma relação entre a amplitude média e o desvio-padrão de uma amostra quando a distribuição dos dados se ajustar à distribuição gaussiana, relação esta que depende apenas de n (tamanho da amostra). Para amostras compostas por mais de dez indivíduos é recomendada a utilização de desvios-padrão de subgrupos.

Em cartas de controle para medidas individuais, ou seja, em cartas de controle construídas para amostras cujo tamanho seja igual a um, se usa a média móvel de duas observações sucessivas para medir a variabilidade do processo. Cartas do tipo XmR (média móvel) representam melhor dados que não formam subgrupos com mais de uma medida, e se pode usar esta abordagem se, por exemplo, um processo que se repete sem frequência, ou que parece operar de modo diferente em tempos diferentes. Se tal ocorrer, o agrupamento dos dados pode causar o mascaramento das diferenças, o que pode ser evitado lançando

mão das cartas XmR sempre que não houver razões para que se agrupem os dados. A única condição exigida para usar cartas XmR é que a contagem média por amostra seja maior que um, que não hajam variações dentro de um subgrupo desde que cada subgrupo tenha uma amostra de tamanho um, e a diferença entre sucessivos subgrupos é, então, utilizada como medida de variação, a diferença é chamada *moving range* (média móvel). Resumidamente, as cartas de controle do tipo XmR são aplicáveis a dados contínuos, nos quais temos n subgrupos com tamanho de amostra igual a um.

Os usos, aplicações e variações dos tipos das cartas de controle podem ser melhor detalhados em farta bibliografia; Andriotti (2005), Conklin (2003), Costa (1998), Epprecht *et al.* (1998a e 1998b), Hirata (2002), Michel & Fogliatto (2002) e Neave & Wheeler (1996), dentre outros, abordam estes temas, além de sites na Internet, como, por exemplo, http://syque.com/quality_tools/toolbook/control, <http://www.sqconline.com> e <http://www.itl.nist.gov-div898-handbook-graphgal.htm>.

21.4 OUTLIERS

Em quase todos os testes interlaboratoriais um ou mais relatórios de resultados podem apresentar discordâncias com os demais, às vezes até com afastamentos muito grandes de valores; estes valores muito elevados com relação aos demais são conhecidos pelo nome em inglês *outliers*, e são usualmente detectados por meio de testes apropriados, como o de Grubbs, o de Dixon e o de Cochran, além de outros, para homogeneidade de resultados, e são eliminados do conjunto de dados antes do cálculo das estatísticas. Na prática de laboratórios se assume que os *outliers* representem erros de procedimento ou de registro.

A identificação de valores pertencentes a um conjunto de dados que possam ser caracterizados como *outliers* (ou valores aberrantes, segundo alguns autores de língua portuguesa), bem como o tratamento que se deve dar a eles é tema importante no tratamento estatístico de dados. *Outliers* são tão diferentes dos demais valores disponíveis para estudo que se pode suspeitar que sejam oriundos de alguma falha ou mesmo anormalidade na aplicação do teste aplicado, ou ainda estar-se na presença de uma observação que não pertence ao grupo de estudo.

Existem vários métodos para se fazer este estudo, um deles propõe classificar como *outliers* os dados que estão na área correspondente a 1% da curva de distribuição, o que pressupõe que sempre se terá *outliers* entre os dados, outro propõe eliminar todos os valores que estejam a uma distância da média maior que três desvios-padrão (muito similar ao anterior), o que tem limitações porque tanto a média quanto o desvio-padrão são afetados pelos *outliers*, outro propõe transformar os dados (logaritmos, raiz quadrada). A transformação ou eliminação de dados são ferramentas importantes mas não devem ser de aplicação rotineira e freqüente, até porque certas transformações, como logaritmo, por exemplo, exigem determinadas características com valores não nulos. Outro ponto a considerar é que ao se adotar uma transformação a relação da nova variável com as demais variáveis originais sofre modificações. Outra opção é a utilização de métodos não paramétricos, com a utilização de estatística robusta (mediana, *inter quartile range*). Neste caso, chamando-se **Q3** ao terceiro quartil, **Q1** ao primeiro quartil, e **IQR** à diferença (**Q3 – Q1**), seriam classificados como *outliers* aos valores inferiores a (**Q1 – 1,5 IQR**) e superiores a (**Q3 + 1,5 IQR**).

Um fato sem contestação é que a presença de *outliers* nos dados afeta as conclusões tiradas a partir do exame estatístico, são afetados os valores médios, as medidas de dispersão e as correlações com outras variáveis de interesse. O que não se deve fazer é simplesmente ignorar a presença dos *outliers*, nem tampouco apenas eliminá-los sem descobrir a razão de sua presença nos dados, sob pena de chegarmos a conclusões que não dizem respeito nem ao grosso dos dados nem aos valores mais elevados. Até alguns anos atrás as medições que se referiam à existência do buraco na camada de ozônio eram tratadas como *outliers* e eram automaticamente descartadas.

Dentre as várias possíveis fontes deste tipo de dado se pode citar a presença de erros analíticos, contaminação, erros de digitação e/ou transcrição de resultados, e erros de interpretação, como classificar erroneamente determinado grupo, incluindo seus valores em outro grupo.

O teste do escore z modificado tem sido usado de forma mais extensiva que o teste que considera como *outlier* simplesmente os valores que superam a soma da média aritmética com três desvios-padrão, ou a média menos três desvios-padrão, pois que tanto a média como o desvio-padrão são, já, afetados pela presença do *outlier*. O teste do escore z modificado usa estimadores robustos, como a mediana, o que garante não terem sido os valores utilizados para definir um *outlier* afetados pelo mesmo.

O teste de Grubbs é utilizado para dados que seguem a distribuição lognormal, e é um teste definido como sendo principalmente para testar variabilidade entre laboratórios.

O teste de Dixon para valores extremos atenta para a diferença entre os valores máximo e mínimo e seus valores vizinhos, é gerada uma razão r à qual é atribuída uma certa distribuição. O teste de Dixon é usado mais comumente na detecção de pequenas quantidades de *outliers*, e recomendado quando o número de observações está entre 3 e 25; os dados são ordenados de modo crescente e uma estatística é computada para o maior ou menor valor, suspeito de ser um *outlier*. Depois de estabelecido um nível de significância se o compara com um valor de tabela, se for menor que certo valor crítico a hipótese nula não é rejeitada, ou seja, aceita-se a hipótese de não existência de *outliers*, se a hipótese nula for rejeitada (valor calculado maior que o valor crítico) se conclui que o valor testado é um *outlier*. Para testar a existência de outros *outliers* se repete o teste, mas o poder deste teste diminui à medida que o número de repetições do mesmo aumenta.

O teste de Cochran é definido como sendo um teste para estudar variabilidade interna de um laboratório, é definido pela **estatística C**, que vale

$$C = S_{\text{máx}}^2 / \sum_{i=1}^p S_i^2$$

onde $S_{\text{máx}}$ é o desvio-padrão máximo no conjunto; a hipótese nula parte do princípio que a **estatística C** tem uma distribuição aproximada à de qui quadrado com **(m – 1) graus de liberdade**, onde m representa o número de variáveis. O teste de Cochran é afetado pela não normalidade dos dados, e usa uma tabela específica, a tabela de Cochran. O teste de Cochran é uma variante do teste **t** (de Student, que compara conjuntos cujas variabilidades não sejam muito diferentes entre si), quando as amostras apresentam diferenças de variabilidade, verificada por um teste **F**.

O teste de Doerffel (1967), confirmado por Dean & Dixon (1981), é utilizado para pequenos conjuntos de dados, e é representado basicamente por

$$Q = (X_a - X_r) / R$$

em que X_a é o valor que se suspeita seja um *outlier*, X_r é o valor adjacente (mais próximo) dele, R representa a amplitude dos dados (valor máximo – valor mínimo), e Q é o valor do teste. O valor testado será aceito se o Q calculado for inferior ao valor tabelado por Doerffel (1967) e por Dean & Dixon (1981).

21.5 CONCLUSÕES

O controle de qualidade se constitui em etapa indispensável antes da análise de dados, os resultados analíticos em Geoquímica não deveriam ser aceitos sem terem sido submetidos (e aprovados) a um controle de qualidade. Toda a campanha de Prospecção Geoquímica pode ser inviabilizada pelo uso de resultados analíticos sem confiabilidade, não há compensações para dados de má qualidade.

As conseqüências possíveis de se usar dados analíticos sem confiabilidade comprovada em Prospecção Geoquímica podem ser o aparecimento de anomalias e alvos que não existem na natureza, a não detecção de anomalias realmente existentes, a incorreta associação de elementos químicos e conseqüente interpretação errônea de ambientes e associações metalogênicas, e o incorreto planejamento e execução das etapas seguintes.

De cada etapa da Prospecção Geoquímica se espera resultados que estabeleçam padrões de dispersão e de comportamento de elementos químicos no ambiente estudado, que delimitem zonas de maior e/ou de menor concentração destes elementos, que levem à delimitação de alvos prioritários para o programa exploratório em andamento.

Todas estas demandas e expectativas com relação aos resultados obtidos e utilizados na interpretação de dados oriundos de campanhas de Prospecção Geoquímica podem ser frustradas se os dados não tiverem a confiabilidade que permita a sua utilização. Com relação à imperiosa necessidade de se contar com dados analíticos confiáveis a Prospecção Geoquímica apenas segue o que muitas outras áreas do conhecimento humano o fazem, como as áreas das ciências do solo, do meio ambiente (contaminações das águas, dos solos, do ar) e da saúde (análises laboratoriais para exames de sangue, urina, fezes e outros), por exemplo.

21.6 REFERÊNCIAS

- ANALYTICAL QUALITY CONTROL, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (November 1989). Principles of Data Quality Control in Chemical Analysis. *Analyst*, 114: 1497 – 1503.
- ANDRIOTTI, J. L. S. (2005). Técnicas estatísticas aplicáveis a tratamento de informações oriundas de procedimentos laboratoriais. CPRM, 41 p.
- CARDWELL, G. J. (1984). Analytical methods for applied geology. In: Applied Mining Geology, A. J. Erikson Jr. Ed., American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., p. 197 – 203.
- COCHRAN, W. G. & COX, G. M. (1957). Experimental designs. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York
- CONKLIN, J. D. (2003) Quality progress. Internet, 5 p.
- COSTA, A. F. B. (1998). Gráficos de controle \bar{X} para processos robustos – gestão e produção, 5(3): 259 – 271.
- DARNLEY, A, G. ET AL. (1995). A global geochemical database for environmental and resource management – recommendations for international geochemical mapping – final report of IGCP project 259 – Earth Sciences 19 - UNESCO Publishing.
- DEAN, R. B. & DIXON, W. J. (1981). Simplified statistics for small numbers of observations. *Anal. Chem.*, 23(1): 636 – 638.
- DIXON, W. J. (1950). Analysis of extreme values. *Ann. Math. Stat.*, 21, p. 488 - 506
- DOERFFEL, K. (1967). Die statistische auswertung von analysenergebnissen. In: Schormüller I (ed) *Handbuch der Lebensmittelchemie*, 2/2: 1194 – 1246.
- EPPRECHT, E. K., NINIO, A. L. E SOUZA, M. O. DE (1998a). Projeto ótimo de gráficos de médias móveis ponderadas exponencialmente (EWMA) para controle estatístico de processo – Pesquisa Operacional, 18(2): 109 – 130.
- EPPRECHT, E. K. & SANTOS, A. B. DOS (1998b). Um método simples para o projeto ótimo de gráficos de \bar{X} – Gestão e Produção, 5(3): 206 – 220.
- GRUBBS, R. H. In: Rohlf, F. J. & Sokal, R. R. (1969). *Statistical tables*. 2nd Edition, State University of New York at Stony Brook, p. 213, table 37.

- HIRATA, Y. S. (2002). Gráficos de controle para laboratórios de ensaios. *Biológico*, 64(2): 183 – 185.
<http://syque.com/quality-tools/toolbook/control/do-ind-mov-calc.htm>. Acesso em: ?
<http://www.sqconline.com/six-sigma-control-charts.html>. Acesso em: ?
<http://www.itl.nist.gov/div898-handbook-graphgal.htm>. Acesso em: ?
- JOURNAL OF GEOCHEMICAL EXPLORATION (1992). Reference samples: availability, preparation and appropriate use, 44: 57 – 58.
- LETT, R. & JACKAMAN, W. (2004). *Geofile 2004-2007 - stream geochemical survey guide*. Ministry of Energy and Mines, British Columbia.
- LEVINSON, A. A. (1974). *Introduction to exploration geochemistry*. Applied Pub. Ltd., 614 p.
- MICHEL, R. & FOGLIATTO, F. S. (2002). Projeto econômico de cartas adaptativas para monitoramento de processos. *Gestão & Produção*, 9(1): 17 – 31.
- NEAVE, H. R. & WHEELER, D. J. (1996). Shewhart's charts and the probability approach. Ninth Annual Conference of the British Deming Association, May 15, 6 p.
- PLANT, J.; JEFFERY, K; GILL, E. & FAGE, C. (1975). The systematic determination of accuracy and precision in geochemical exploration data. *Journal of Geochemical Exploration*, 4: 467 – 486.
- QUINTANILHA, J. A.; SUSLICK, S. B. & LEWIS JR., R. W. (1988). Controle e avaliação de erros em prospecção geoquímica. *Geociências*, São Paulo, 7: 317 – 319.
- SCHWARTZ JR., F. P.; WEBER, S. M. & ERICKSON JR., A. J. (1984). Quality control of sample preparation at the Mount Hope Molybdenum Prospect, Eureka County, Nevada. In: *Applied Mining Geology*, A. J. Erikson Jr. Ed., American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., p. 175 – 187.
- SHEWHART, W. A. (1931). *Economic control of the quality of manufactured products*. American Society for Quality Control, Milwaukee, Wisconsin.
- SPRINGETT, M. W. (1984). Sample practices and problems. In: *Applied Mining Geology*, A. J. Erikson Jr. Ed., American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., p. 189 – 195.
- THOMPSON, M. & HOWARTH, J. (1976). Duplicate analysis in geochemical practice. Part I. Theoretical approach and estimation of analytical reproducibility. *Analyst*, September, 101:690 – 698.
- THOMPSON, M. (1992). Data quality in applied geochemistry: the requirements, and how to achieve them. *Journal of Geochemical Exploration*, 44: 3 – 22.



JOSÉ LEONARDO SILVA ANDRIOTTI

Possui graduação em Geologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1975) e doutorado em Geociências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1999). Atualmente é professor universitário e geólogo da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Tem experiência na área de Geociências, com ênfase em Geoestatística, atuando principalmente em geoestatística, geoquímica, prospecção mineral e avaliação de reservas.