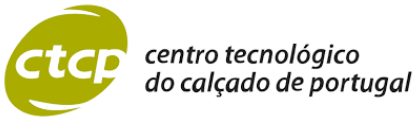
Técnicas Cromatográficas Avançadas para a Determinação de Substâncias Químicas presentes no Calçado e Controlo Estatístico de Parâmetros

Tânia Manuela Guedes Dias Braga
Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em Análise Química
Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2021

Orientador
Manuel Augusto Gomes de Oliveira Azenha, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador
Isabel Cristina de Jesus dos Santos, Química, Centro Tecnológico do Calçado de Portugal



Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, _____/_____/_____

Agradecimentos

As nossas conquistas pessoais não são só nossas, são também daqueles que estiveram ao nosso lado a apoiar e que de alguma maneira contribuíram para que isso fosse possível. Por isso não posso deixar de fazer algumas menções como forma de agradecimento.

Ao Centro Tecnológico do Calçado agradeço a oportunidade e por me acolherem de forma tão afetuosa.

Aos orientadores do Centro Tecnológico do Calçado, à Doutora Isabel Santos e o Doutor José Rodrigues, que sempre estiveram disponíveis para esclarecer todas as dúvidas.

Os meus agradecimentos ao orientador deste estágio, Doutor Manuel Azenha, pelo apoio, ensinamentos e disponibilidade prestada na realização deste trabalho.

Ao Pedro pela compreensão, paciência, companhia e palavra amiga sempre pronta.

Um agradecimento especial aos meus pais pelo apoio incondicional, carinho e encorajamento ao longo deste percurso.

Muito obrigada a todos!

Resumo

Os produtos químicos usados no calçado, ou nos seus componentes, apresentam riscos para a saúde dos utilizadores e para o ambiente. Por isso o uso de determinados produtos químicos é restrito ou totalmente proibido. Na União Europeia a utilização destes produtos é regulamentada pela legislação REACH. Para garantir que os seus produtos cumprem com a legislação, os produtores de calçado podem recorrer a laboratórios especializados.

Os laboratórios devem utilizar metodologias de controlo de qualidade que permitam identificar, prevenir e corrigir possíveis falhas ou interferências que possam afetar os resultados obtidos. O controlo de qualidade de um laboratório de análises químicas garante que os seus processos e operações sejam realizados com eficiência e que os seus resultados sejam de confiança.

Este documento descreve o trabalho realizado no estágio, que decorreu no Centro Tecnológico do Calçado, em São João da Madeira. Este trabalho centrou-se maioritariamente na elaboração de cartas de controlo associadas à análise de ftalatos por cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa.

Antes de se iniciar a elaboração das cartas de controlo foi feito um estudo da normalidade do conjunto de dados inicial, analisando a assimetria e o achatamento e fazendo o teste de Kolmogorov-Smirnov. Como a maior parte dos dados apresentava uma distribuição não normal, recorreu-se ao teste de Grubbs para a identificação e remoção de valores aberrantes.

Depois de se concluir quanto à normalidade procedeu-se então à elaboração das cartas de controlo, tendo sido feitos três tipos de cartas diferentes, Shewhart, somas cumulativas e de zonas, podendo assim comparar e verificar qual a que melhor se adequa aos requisitos do laboratório.

Na maior parte das cartas de controlo foram identificadas situações de perda de controlo, não tendo sido possível tirar conclusões viáveis quanto ao controlo do processo a partir deste dia, pois o processo não foi analisado diariamente, e por isso não houve intervenção aquando da situação de perda de controlo.

A maior parte das situações de perda de controlo identificadas nas cartas de controlo de amplitudes, não afetaram as cartas de controlo de indivíduos de Shewhart.

No final verificou-se que os três tipos de cartas em estudo tiveram um desempenho semelhante, identificando as mesmas situações de perda de controlo e ao

mesmo tempo. Isto deve ao facto de os pontos referentes a essas situações, estarem visivelmente fora dos limites de controlo.

Palavras-chave: Ftalatos; Cromatografia Gasosa; Qualidade; Cartas de Controlo

Abstract

Chemicals used in footwear, or in their components, pose risks to the health of users and the environment. Therefore, the use of certain chemicals is restricted or completely prohibited. In the European Union the use of these products is regulated by the REACH legislation. To ensure that their products comply with the law, footwear manufacturers can use specialized laboratories.

Laboratories must use quality control methodologies that make it possible to identify, prevent and correct possible failures or interferences that may affect the results obtained. The quality control of a chemical analysis laboratory ensures that your processes and operations are carried out efficiently and that your results are reliable.

This document describes the work carried out during the internship, which took place at the Footwear Technological Center, in São João da Madeira. This work focused mainly on the preparation of control charts associated with the analysis of phthalates by gas chromatography coupled to a mass spectrometer.

Before starting the preparation of the control charts, a study of the normality of the initial dataset was carried out, analyzing the skewness and kurtosis and using the Kolmogorov-Smirnov test. As most of the data had a non-normal distribution, the Grubbs test was used to identify and remove outliers.

After concluding as to normality, the control charts were then prepared, with three different types of charts being made, Shewhart, cumulative sums and zone, thus being able to compare and verify which one suits the laboratory's requirements.

In most of the control charts, situations of loss of control were identified, and it was not possible to draw viable conclusions regarding the control of the process from this day onwards, as the process was not analyzed daily, and therefore there was no intervention during the situation of loss of control.

Most of the loss of control situations identified in the range control charts did not affect the Shewhart control charts.

In the end, it was found that the three types of charts under study had a similar performance, identifying the same situations of loss of control at the same time. This is due to the fact that the points referring to these situations are visibly outside the control limits.

Keywords: Phthalates; Gas Chromatography; Quality; Control Charts

Índice

Agradecimentos ..... *IV*

Resumo ..... *VI*

Abstract ..... *IX*

Índice de Tabelas ..... *XIV*

Índice de Figuras ..... *XVI*

Abreviaturas ..... *XXIV*

1. Introdução *1*

1.1. Objetivo do Estágio **1**

1.2. Centro Tecnológico do Calçado de Portugal **1**

1.3. Calçado **4**

1.3.1. A indústria do calçado em Portugal 6

1.3.2. A indústria do calçado no mundo 6

1.3.3. Legislação 9

1.4. Substâncias críticas que podem estar presentes no calçado e/ou nos seus componentes **11**

1.4.1. Ftalatos 14

1.5. Cromatografia **18**

1.5.1. Introdução 18

1.5.2. Conceitos Gerais de Cromatografia 19

1.5.3. Cromatografia Gasosa 21

1.5.3.1. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa 23

1.6. Controlo de Qualidade **24**

1.6.1. Cartas de Controlo 25

1.6.1.1. Cartas de Controlo de Shewhart 25

1.6.1.2. Cartas de Controlo Cumulativas (CuSum) 30

1.6.1.3. Cartas de Controlo de Zonas 32

1.7. Determinação da capacidade do processo **33**

1.7.1. Normalidade da distribuição dos resultados prévios **34**

1.7.1.1. Avaliação da assimetria e achatamento 35

1.7.1.2. Teste de Kolmogorov-Smirnov 36

1.7.2. Teste de Grubbs 37

2. Procedimento experimental *39*

2.1. Materiais **39**

2.2. Reagentes **40**

2.3. Preparação de soluções **40**

2.3.1. Preparação do padrão interno 40

2.3.2. Preparação das soluções padrão 40

2.4. Preparação da amostra **41**

2.5. Condições cromatográficas 42

2.6. Tratamento de dados 42

3. Resultados e discussão..... 48

3.1. Separação cromatográfica dos ftalatos 48

3.2. Verificação da normalidade da distribuição dos dados prévios 50

3.2.1. Avaliação da assimetria e achatamento..... 50

3.2.2. Teste de Kolmogorov-Smirnov 54

3.2.3. Verificação da existência de valores aberrantes e reavaliação da normalidade da distribuição dos dados..... 56

3.3. Cartas de controlo 61

3.3.1. Cartas de controlo 63

3.3.1.1. Cartas de controlo para o composto DIBP 64

3.3.1.2. Cartas de controlo para o composto DBP 68

3.3.1.3. Cartas de controlo para o composto BBP 72

3.3.1.4. Cartas de controlo para o composto DEHP 76

3.3.1.5. Cartas de controlo para o composto DINP 80

3.3.1.6. Cartas de controlo para o composto DNOP 84

3.3.1.7. Cartas de controlo para o composto DIDP 88

3.3.1.8. Cartas de controlo para o composto DNHP 92

3.3.1.9. Análise das cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas absolutas 95

3.3.1.10. Análise das cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas corrigidas 97

3.3.1.11. Análise das cartas de controlo para os parâmetros *r*, *a* e *b* da curva de calibração 97

4. Conclusão 100

5. Referências Bibliográficas 102

Anexos 106

Anexo 1: Dados utilizados na construção das cartas de controlo 106

Anexo 2: Dados utilizados nas curvas de calibração 109

Anexo 3: Valores inseridos nas cartas de controlo para avaliar o desempenho do processo 112

Anexo 4: Cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas absolutas .114

Anexo 5: Cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas corrigidas.130

Anexo 6: Cartas de controlo para o parâmetro *r* da curva de calibração 146

Anexo 7: Cartas de controlo para o parâmetro *a* da curva de calibração 154

Anexo 8: Cartas de controlo para o parâmetro *b* da curva de calibração 162

Índice de Tabelas

Tabela 1: Ensaios realizados no CTCP 3
Tabela 2: Top 10 de países produtores de calçado, em milhões de pares, em 2019[9] ..7
Tabela 3: Top 10 de países exportadores e importadores de calçado, em milhões de pares, em 2019[9] 8
Tabela 4: Substâncias críticas analisadas pelo CTCP e a sua categoria[14] 12
Tabela 5: Substâncias críticas e os seus perigos[14] 13
Tabela 6: Ftalatos testados no CTCP 17
Tabela 7: Vantagens e desvantagens da cromatografia gasosa[33] 23
Tabela 8: Expressões de cálculo para as cartas de indivíduos e de amplitudes móveis de Shewhart 28
Tabela 9: Reagentes necessário à realização do ensaio 40
Tabela 10: Volumes utilizados na preparação das soluções padrão e respetiva concentração 41
Tabela 11: Condições cromatográficas utilizadas na determinação de ftalatos 42
Tabela 12: Compostos presentes na amostra e respetivos tempos de retenção 49
Tabela 13: Valores usados para a determinação da assimetria e achatamento e respetivos resultados para o padrão 5 ppm do composto DIBP 51
Tabela 14: Resultados da análise da assimetria e achatamento para as soluções padrão 52
Tabela 15: Resultados da análise das medidas de assimetria e achatamento para os parâmetros **r**, **a** e **b** da curva de calibração 53
Tabela 16: Valores usados no teste de Kolmogorov-Smirnov e respetivos resultados para o padrão 5 ppm do composto DIBP 54
Tabela 17: Resultados do teste de Kolmogorov-Smirnov para as soluções padrão 55
Tabela 18: Resultados do teste Kolmogorov-Smirnov para os parâmetros **r**, **a** e **b** 55
Tabela 19: Valores usados no teste de Grubbs e os parâmetros estatísticos obtidos para o padrão 5 ppm do composto DIBP 57
Tabela 20: Valores usados no teste de Grubbs para pares de valores extremos e os parâmetros estatísticos obtidos para o padrão 5 ppm do composto DIBP 58
Tabela 21: Número de valores aberrantes retirados aos dados das soluções padrão.59
Tabela 22: Número de valores aberrantes retirados aos dados dos parâmetros **r**, **a** e **b** da curva de calibração 59
Tabela 23: Resultados da análise das medidas de assimetria para as soluções padrão após o teste de Grubbs 60

Tabela 24: Resultados da análise das medidas de assimetria para os parâmetros **r**, **a** e **b** da curva de calibração após o teste de Grubbs 60
Tabela 25: Valores usados na determinação da amplitude móvel, média de amplitudes e desvio padrão estimado e o respetivo resultado para o padrão 5 ppm do composto DIBP 62
Tabela 26: Valores obtidos para os limites das cartas de controlo de amplitudes e de indivíduos 63
Tabela 27: Valores do desvio padrão estimado para todos os compostos e diferentes conjuntos de dados 63
Tabela 28: Dados utilizados na construção das cartas de controlo 106
Tabela 29: Dados utilizados para a curva de calibração 109
Tabela 30: Dados introduzidos nas cartas de controlo 112

Índice de Figuras

Figura 1: Imagem do que se acredita ser o aspeto do sapato introduzido pelas pessoas que viviam nas montanhas[63] 4
Figura 2: Processo de fabrico do calçado[7] 5
Figura 3: Consumo de calçado por continente em percentagem de número de pares[7] 7
Figura 4: Estrutura geral de um ftalato[17] 14
Figura 5: Potenciais formas de exposição dos humanos aos ftalatos[19] 15
Figura 6: a) Ilustração de uma separação de uma mistura A + B por cromatografia, b) representação do cromatograma obtido na cromatografia esquematizada em a)[28] 19
Figura 7: Tipos de cromatografia[32] 21
Figura 8: Esquema representativo de um GC[31] 22
Figura 9: Esquema representativo de um GC-MS[28] 24
Figura 10: Exemplificação de uma carta de controlo de Shewhart[34] 27
Figura 11: Exemplificação de um gráfico CuSu [35] 30
Figura 12: Exemplificação de uma máscara V[50] 31
Figura 13: Exemplo de uma carta de controlo de zonas [56] 33
Figura 14: Curva de uma distribuição normal[55] 34
Figura 15: Diferentes tipos de assimetria[59] 35
Figura 16: Diferentes tipos de achatamento[60] 36
Figura 17: Imagens relativas ao procedimento utilizado na análise da determinação de ftalatos por GC-MS; a) A amostra é cortada em pequenos pedaços; b) A amostra é colocada em balões de fundo achatado juntamente com uma mistura de n-hexano/acetona; c) A amostra é colocada num banho ultrassónico; d) A amostra em colocada em viais 41
Figura 18: Exemplo da determinação da assimetria e do achatamento usando o Excel 43
Figura 19: Exemplo de como foi realizado o teste de Kolmogorov-Smirnov no Excel .. 44
Figura 20: Exemplo de como foi realizado o teste de Grubbs a um valor extremo no Excel 45
Figura 21: Exemplo de como foi realizado o teste de Grubbs para o par de extremos no Excel 46
Figura 22: Exemplo da determinação dos limites das cartas de controlo de amplitudes e de indivíduos no Excel 46
Figura 23: Exemplo de como foram determinados os braços de uma máscara V no Excel 47

Figura 24: Cromatograma para a solução padrão de 40 ppm 48
Figura 25: Cromatogramas para os compostos DINP (m/z: 293) e DIDP (m/z: 307) ...49
Figura 26: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 64
Figura 27: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 66
Figura 28: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 68
Figura 29: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 70
Figura 30: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 72
Figura 31: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 74
Figura 32: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 76
Figura 33: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 78
Figura 34: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 80
Figura 35: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 82
Figura 36: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 84

Figura 37: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 86
Figura 38: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 88
Figura 39: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitude; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 90
Figura 40: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 92
Figura 41: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 94
Figura 42: Carta de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d9 Carta de controlo de zonas.....114
Figura 43: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 115
Figure 44: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 116
Figura 45: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 117
Figura 46: Cartas de controlo par ao padrão 5 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 118
Figura 47: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 119
Figura 48: Cartas de controlo par ao padrão 5 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 120

Figura 49: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 121
Figura 50: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 122
Figura 51: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Cartas de controlo de zonas.....123
Figura 52: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 124
Figura 53: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 125
Figura 54: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 126
Figura 55: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 127
Figura 56: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 128
Figura 57: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 129
Figura 58: Carta de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d9 Carta de controlo de zonas.....130
Figura 59: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 131
Figure 60: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 132

Figura 61: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 133
Figura 62: Cartas de controlo par ao padrão 5 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 134
Figura 63: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 135
Figura 64: Cartas de controlo par ao padrão 5 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 136
Figura 65: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 137
Figura 66: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 138
Figura 67: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Cartas de controlo de zonas.....139
Figura 68: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 140
Figura 69: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 141
Figura 70: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 142
Figura 71: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 143
Figura 72: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 144

Figura 73: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 145
Figura 74: Cartas de controlo para r do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 146
Figura 75: Cartas de controlo para r do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 147
Figure 76: Cartas de controlo para r do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 148
Figura 77: Cartas de controlo para r do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 149
Figura 78: Cartas de controlo para r do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 150
Figura 79: Cartas de controlo para r do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 151
Figura 80: Cartas de controlo para r do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 152
Figura 81: Cartas de controlo para r do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 153
Figura 82: Cartas de controlo para a do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 154
Figura 83: Cartas de controlo para a do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 155
Figure 84: Cartas de controlo para a do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 156

Figura 85: Cartas de controlo para a do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 157
Figura 86: Cartas de controlo para a do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 158
Figura 87: Cartas de controlo para a do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 159
Figura 88: Cartas de controlo para a do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 160
Figura 89: Cartas de controlo para a do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 161
Figura 90: Cartas de controlo para b do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 162
Figura 91: Cartas de controlo para b do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 163
Figure 92: Cartas de controlo para b do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 164
Figura 93: Cartas de controlo para b do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 165
Figura 94: Cartas de controlo para b do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 166
Figura 95: Cartas de controlo para b do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 167
Figura 96: Cartas de controlo para b do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 168

Figura 97: Cartas de controlo para b do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas 169

Abreviaturas

CTCP – Centro Tecnológico do Calçado de Portugal

APICCAPS – Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, Componentes, Artigos de Pele e seus Sucedâneos

IAPMEI – Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação

INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação

GC – cromatografia gasosa

MS – espectrometria de massa

LC – cromatografia líquida

GC-EDC – cromatografia gasosa com detetor por captura de eletrões

HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência

AC – antes de Cristo

REACH – registration, evaluation and authorization of chemicals

ECHA – European Chemical Agency

CADS – Cooperation for Assuring Defined Standard

TBT – tributilestanho

TPT – tripropilestanho

DBT – dibutilestanho

DOT – dioctilestanho

PVC – policloreto de vinil

EVA – acetato-vinil de etileno

PU – poliuretano

TPU – poliuretano termoplástico

PE – polietileno

PP – polipropileno

DEHP – ftalato de bis(2-etil-hexilo) (CAS:

DBP – ftalato de dibutilo

BBP – ftalato de benzilbutino

DIBP – ftalato de di-isobutilo

DINP – ftalato de di-isononilo

DIDP – ftalato de isodecilo

DNOP – ftalato de di-n-octilo

DNHP – ftalato de di-n-hexilo

LC – linha central

LSC – limite superior de controlo

LIC – limite inferior de controlo

LSA – limite superior de aviso

LIA – limite inferior de aviso

σ - desvio padrão

X – carta de controlo de médias ou indivíduos

R – carta de controlo de amplitudes ou amplitudes móveis

$\bar{x}$ – valor médio

$\bar{R}$ – valor média da amplitude

CuCum – cartas de controlo cumulativas

ARL (average run length) – comprimento médio de execução

ppm – parte por milhão

r – coeficiente de correlação

a – declive

b – ordenada na origem

STD5 – solução padrão de 5 ppm

STD20 – solução padrão de 20 ppm

1. Introdução

1.1. Objetivo do Estágio

O presente relatório enquadra-se no âmbito do estágio que integra o Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em Análise Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, e tem por objetivo dar a conhecer o Estágio Curricular realizado na instituição Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP), por forma a obter o grau de Mestre do curso referido.

O principal objetivo do estágio é complementar a formação que foi recebida, promovendo o desenvolvimento da sua componente prática.

As vantagens da formação complementar em estágio são a aproximação dos alunos a um ambiente profissional real e ao desenvolvimento de diferentes competências, como técnicas e interpessoais e sociais. Foi com base nestas vantagens que decidi escolher um estágio em detrimento da realização de uma tese.

Este estágio focou o tema "Técnicas Cromatográficas Avançadas para a Determinação de Substâncias Químicas presentes no Calçado e Controlo Estatístico de Parâmetros", tendo sido definidos os objetivos específicos de fazer uma pesquisa bibliográfica sobre as substâncias químicas potencialmente presentes nos materiais do calçado (impacto na saúde do utilizador e no ambiente), acompanhar os técnicos nos ensaios químicos de rotina nas técnicas cromatográficas com espectrometria de massa, interpretação de resultados, desenvolver um método de extração de dados; desenvolver cartas de controlo para avaliar as variáveis de controlo do ensaio, e desenvolver procedimentos de análise de tendências de risco.

1.2. Centro Tecnológico do Calçado de Portugal

O CTCP surge a partir do Laboratório de Controlo da Qualidade, que existe desde 1981, e é uma organização sem fins lucrativos, com sede em São João da Madeira, que foi criada em 1986 pela Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, Componentes, Artigos de Pele e seus Sucedâneos (APICCAPS) e por dois Institutos do Ministério da Economia, o Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação (IAPMEI) e o Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (INETI).[1]

O CTCP apoia empresas ligadas ao calçado com diferentes tipos de serviços, como ensaios laboratoriais, assistência técnica, formação e investigação.

O CTCP é composto por dois laboratórios de Controlo de Qualidade, que realizam ensaios físico-mecânicos, químicos, de conforto, microbiológicos e biodegradibilidade, certificação de produto e ensaios para calçado de trabalho e segurança.

O laboratório de ensaios do CTCP em São João da Madeira, onde o estágio foi realizado, é acreditado segundo a norma ISO 17025, e tem capacidade para realizar mais de 250 ensaios em conformidade com as normas nacionais e internacionais.

O laboratório de ensaios químicos tem como objetivo ajudar as empresas da indústria do calçado a manter os seus produtos dentro dos requisitos internacionais, no que diz respeito à presença de substâncias químicas que possam ser nocivas ao consumidor ou ao ambiente.[2]

Na Tabela 1, encontra-se uma lista dos ensaios acreditados, que são realizados no laboratório de ensaios químicos do CTCP.[3]

Tabela 1: Ensaios realizados no CTCP

Ensaio	Método
Determinação de ftalatos por GC-MS	ISO/TS 16181
Determinação de aminas aromáticas em peles por LC-MS/MS	ISO 17234 – 1
Determinação de aminas aromáticas em couro por GC-MS	ISO 17234 – 1
Determinação de aminas aromáticas em têxteis por LC-MS/MS	ISO 14362 – 1
Determinação de composto organoestânicos por GC-MS	ISO/TS 16179
Determinação de fenóis por GC-ECD	ISO 17070
Determinação de formaldeído por HPLC	ISO 17226 – 1
Determinação do Cr (VI) após envelhecimento	ISO 10195
Determinação do crómio (VI)	ISO 17075 – 1
Determinação do teor de formaldeído (método por extração com água)	ISO 14184 – 1
Determinação dos alquilfenóis etoxilatos – NPEO e OPEO (LC-MS/MS)	ISO 18218 – 1
Teor de formaldeído colorimetria	EN ISO 17226 – 2
Determinação de metais pesados por espetrofotometria de absorção atómica-chama	EN 14602
Determinação por GC-MS de certas aminas aromáticas derivadas de corantes azóicos - Parte 1: Deteção do uso de certos corantes azóicos acessíveis com e sem extração das fibras	ISO 14362 – 1

GC-MS - cromatografia gasosa-espectrometria de massa; LC-MS/MS - cromatografia líquida-espectrometria de massa; GC-EDC - cromatografia gasosa com deteção por captura de eletrões; HPLC - cromatografia líquida de alta eficiência

1.3. Calçado

O calçado é uma necessidade, proporcionando apoio e proteção aos pés contra as várias superfícies pisadas e contra condições ambientais extremas.

As suas origens não são conhecidas, no entanto, por meio de descobertas de calçados preservados e antigas representações pictóricas, é sabido que o calçado existe desde os tempos pré-históricos.

Uma sandália, feita de materiais fibrosos, foi encontrada em Missouri, nos Estados Unidos da América, é a mais antiga e tem cerca de 9000 anos. O sapato de couro mais antigo foi descoberto na Armênia e tem cerca de 3500 anos.

Durante o período *Cassita* (1600–1200 aC) na Mesopotâmia, as pessoas que viviam nas montanhas na fronteira com Irão, introduziram um primeiro tipo de sapato, um simples embrulho de couro, amarrado no pé com laços de couro, como o que está apresentado na Figura 1.

Figura 1: Imagem do que se acredita ser o aspeto do sapato introduzido pelas pessoas que viviam nas montanhas[63]

Acredita-se que as sandálias romanas tenham sido as primeiras a ser projetadas com o propósito específico para o calçado, desenvolvendo calçado adaptado ao pé esquerdo ou ao direito. Construídas com sola de cortiça e tiras de couro, as sandálias eram iguais para homem e mulher. Os romanos produziram uma variedade de calçados usados frequentemente de acordo com a posição de cada um na sociedade, incluindo a *caliga*, uma sandália de sola plana, que expunha os dedos, o *calceus* com o dedo do pé fechado e a *gallica*, também com o dedo do pé fechado, que se adequava melhor ao clima britânico.

Na Europa, no século XVII as botas eram bastante usadas, os sapatos tinham saltos altos e eram decorados com grandes rosetas feitas de renda e fitas. No século XVII, os sapatos eram decorados com fivelas de ouro e prata e pedras preciosas. No século XIX, as mulheres usavam sapatos em diferentes materiais, e os homens podiam escolher entre o sapato Oxford e o sapato Derby. No século XX surgiu uma variedade

de estilos e o design do calçado foi desenvolvido. Na atualidade, os sapatos refletem a influência de todas as épocas e designs anteriores.[4][5][6]

O calçado pode ser feito de pele, couro, tecido, plástico, metal, borracha e outros compostos sintéticos. O seu processo de fabricação envolve diferentes etapas, como se pode ver pela Figura 2.

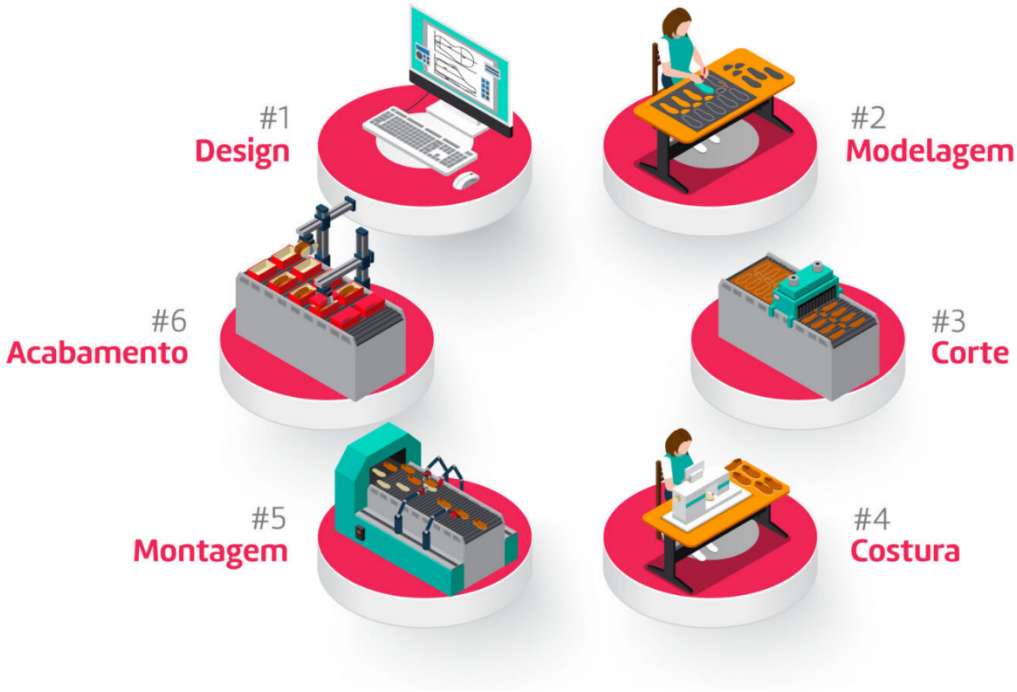


Figura 2: Processo de fabrico do calçado[7]

A etapa do **Design** é onde se realiza a parte criativa do processo de fabricação do calçado. É também nesta etapa que os materiais do calçado são escolhidos. Isso acontece pensando não apenas no estilo visual, mas no conforto de quem usará.

Na etapa da **Modelagem**, são feitos os moldes de cada uma das partes constituintes do calçado. Estes moldes individuais irão depois ajudar na produção do calçado.

É na etapa do **Corte** que começa a produção do calçado. É nesta etapa que os materiais escolhidos são cortados nas formas desejadas.

Na etapa da **Costura**, o calçado começa a ganhar forma. É aqui que se juntam as partes do calçado, que foram previamente cortadas.

No entanto, é na etapa da **Montagem** que o calçado toma a sua forma final. Nesta etapa, as peças individuais do calçado são colocadas todas juntas, formando assim o produto final, que será vendido nas lojas.

A última etapa é o **Acabamento**. Aqui o produto é verificado quanto a possíveis defeitos, quanto à sua qualidade e é feita uma limpeza antes de o produto ser embalado.[7]

1.3.1. A indústria do calçado em Portugal

A indústria do calçado é um dos principais setores da economia portuguesa. Entre empresas de produção de calçado e empresas de produção de componentes para calçado e marroquinaria, a indústria do calçado em Portugal engloba cerca de 1900 empresas, empregando quase 50 000 pessoas.

A indústria do calçado encontra-se principalmente no Norte de Portugal. Os principais centros de produção de calçado em Portugal encontram-se em Felgueiras e Guimarães, onde as empresas têm maior dimensão e estão direcionadas para a exportação; e em São João da Madeira e Vila Nova de Gaia, onde as empresas são de menor dimensão e a produção destina-se maioritariamente ao consumo nacional. Um terceiro, e mais pequeno, centro de produção, encontra-se em Benedita, que se especializa em calçado de segurança e para uso profissional.[8][9]

O principal mercado do calçado português é o mercado internacional. Em 2019, as exportações baixaram, mas Portugal exportou cerca de 2 mil milhões de dólares americanos em calçado, sendo os principais países de destino de exportação França, Alemanha, Países Baixos, Espanha e Reino Unido.

Portugal encontra-se na posição 8 na exportação mundial de calçado de couro. As principais características da indústria do calçado português são a sua flexibilidade e capacidade de resposta rápida às exigências, sem comprometer a qualidade do seu produto.[8][9]

1.3.2. A indústria do calçado no mundo

O mercado global de calçado é uma indústria multibilionária. Nos dias de hoje, o calçado deixou de ser apenas uma necessidade, tornou-se também numa forma de expressão de identidade das pessoas, fazendo com que a maioria tenha vários pares, de diferentes estilos e diferentes ocasiões.

Em 2019, foram produzidos 24,3 mil milhões pares de calçado em todo o mundo. Como é possível ver na figura 3, a Ásia destaca-se dos restantes continentes com 87,4% de quota de mercado da produção mundial de calçado.[9][10]

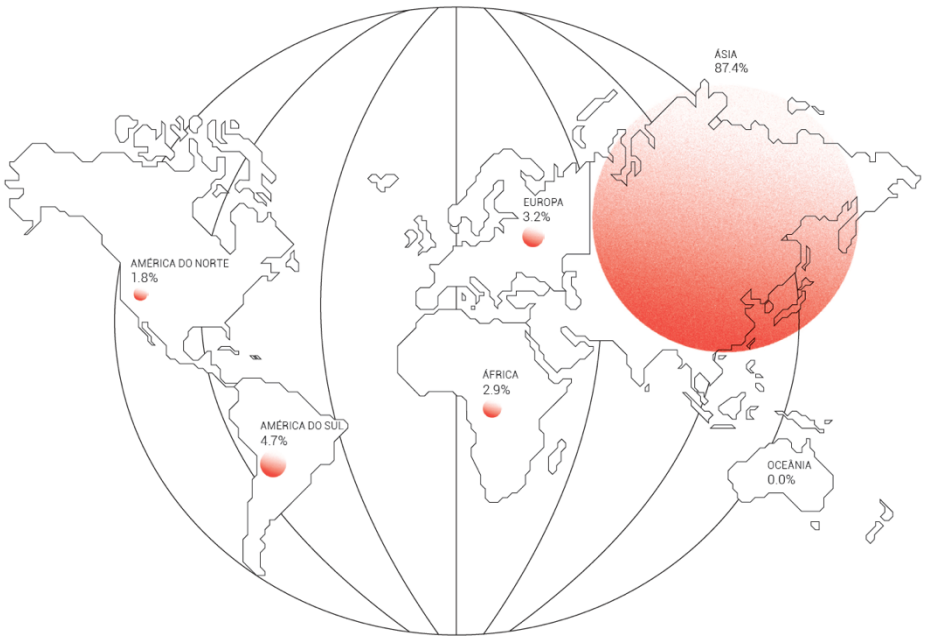


Figura 3: Consumo de calçado por continente em percentagem de número de pares[7]

Na Tabela 2 encontra-se a lista dos 10 principais produtores de calçado do mundo em 2019.

Analisando os valores por país, a China é a líder indiscutível da produção de calçado, uma posição que tem mantido nos últimos anos. A Itália é o único país europeu a constar desta lista, com uma quota de produção de 0,7% do calçado mundial.

Portugal aparece na posição 20, com cerca de 76 milhões de pares de calçado produzidos em 2019.[9][10]

Tabela 2: Top 10 de países produtores de calçado, em milhões de pares, em 2019[9]

Posição	País	Pares (Milhões)	Quota no mundo
1	China	13475	55,5%
2	Índia	2600	10,7%
3	Vietname	1400	5,8%
4	Indonésia	1228	5,1%
5	Brasil	908	3,7%
6	Turquia	535	2,2%
7	Paquistão	481	2,0%
8	Bangladesh	407	1,7%
9	México	251	1,0%
10	Itália	179	0,7%

Em 2019, foram exportados cerca de 15 mil milhões de pares calçado, o que corresponde a 62% do calçado produzido.

A China e o Vietname foram os países com mais exportações. Cinco países europeus aparecem na lista (Tabela 3) dos 10 países que mais exportaram em 2019.

Portugal aparece na posição 19, com 76 milhões de pares de calçado exportados.

Quanto às importações, a Europa é o continente que mais compra calçado a nível internacional, apresentando uma quota de mercado de importação de 35,4%.[9][10]

A lista de países com mais importações (Tabela 3) é encabeçada pelos Estados Unidos da América, em terceiro lugar aparece o Japão, e as restantes posições são ocupadas por países europeus.

Portugal aparece na posição 46, tendo importado 65 milhões de pares de calçado em 2019.

Na Tabela 3 encontra-se a lista dos 10 principais países importadores e exportadores de calçado em 2019.[9][10]

Tabela 3: Top 10 de países exportadores e importadores de calçado, em milhões de pares, em 2019[9]

Posição	**Importações**		**Exportações**	
	País	Pares (Milhões)	País	Pares (Milhões)
1	EUA	2470	China	9542
2	Alemanha	745	Vietname	1419
3	Japão	653	Indonésia	427
4	França	486	Alemanha	350
5	Índia	462	Índia	286
6	Reino Unido	357	Turquia	275
7	Bélgica	334	Bélgica	269
8	Itália	319	Itália	201
9	Países Baixos	289	Países Baixos	183
10	Rússia	267	Camboja	165

1.3.3. Legislação

Durante o processo de fabricação do calçado, são usados diferentes produtos químicos, e com o aumento da consciencialização por parte dos consumidores quanto à sua própria saúde e ao meio ambiente, tem-se tornado cada vez mais importante a regulação dos produtos químicos perigosos e das substâncias restritas usadas no processo de fabricação do calçado, pois estas podem ter efeitos nocivos no consumidor e/ou no meio ambiente.

Com o objetivo de melhorar o controlo de substâncias químicas usadas não só em processos industriais como também as que fazem parte do nosso dia-a-dia, surgiu o Regulamento REACH, que entrou em vigor a 1 de Junho de 2007.

REACH é o acrónimo de "**R**egistration, **E**valuation and **A**uthorization of **C**hemicals", o que, em português, quer dizer Registo, Avaliação e Autorização dos Produtos químicos.[11]

Este Regulamento impõe às empresas, fabricantes ou importadoras, a obrigação de reunir, produzir e difundir informações sobre as propriedades e os riscos de utilização das substâncias químicas, para que estas sejam utilizadas com a máxima segurança, protegendo assim tanto a saúde humana como o meio ambiente.

O Regulamento REACH, também garante a livre circulação de substâncias químicas no mercado da União Europeia, reforça a inovação e a competitividade da indústria e a promove o desenvolvimento de métodos alternativos na avaliação dos perigos das substâncias.[12]

Com o surgimento deste Regulamento, é criada a Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA – European Chemical Agency), que é a entidade responsável por implementar a legislação de produtos químicos na União Europeia para proteger as pessoas e o meio ambiente dos perigos presentes nestes produtos.

Em Portugal, as entidades responsáveis para a aplicação do Regulamento REACH são a Agência Portuguesa do Ambiente, a Direção-Geral das Atividades Económicas e a Direção-Geral da Saúde.

Tal como o próprio nome indica, o Regulamento REACH tem como principais ações: o registo, a avaliação, a autorização e a restrição de substâncias químicas, e os principais atores são: os fabricantes, os importadores e os utilizadores a jusante (de acordo com o artigo 3.13 do regulamento, um utilizador a jusante é qualquer pessoa singular ou coletiva estabelecida na Comunidade, que não seja o fabricante nem o importador, e que utilize uma substância, estreme ou contida numa preparação, no exercício das suas atividades industriais ou profissionais).

O REACH obriga a que cada substância produzida ou importada pelos Estados-Membros da União Europeia, em quantidades a partir de uma tonelada por ano, sejam registadas na ECHA. O produtor ou o importador, deve apresentar um dossier de informações relativamente às propriedades da substância, sendo esta usada para determinar os riscos e perigos associados à substância em questão. Sem a apresentação desta informação, não haverá um registo da substância e esta não poderá ser produzida ou comercializada.

No que à avaliação diz respeito, esta pode ser de dois tipos. Existe a avaliação do dossier, que é realizada pela ECHA, é uma avaliação da informação que foi fornecida no ato do registo da substância, para verificar que os requisitos exigidos são cumpridos. Neste dossier, encontram-se também propostas de teste em animais, cuja necessidade será avaliada durante este processo. O outro tipo de avaliação, é a das substâncias, que é realizada pelas Autoridades Competentes dos Estados-Membros, é uma avaliação realizada com o objetivo de estabelecer ações caso a substância submetida para registo apresente riscos para a saúde humana ou para o ambiente. No final desta avaliação, a substância poderá estar sujeita a restrições, de fabrico ou de comercialização, poderá ser colocada na lista prioritária para autorização, ou poderá ser proposta uma alteração da classificação ou rotulagem da substância.

Existem substâncias que são consideradas de “elevada preocupação”, e por isso não podem ser utilizadas ou comercializadas sem uma autorização.

Essa autorização será concedida caso os riscos associados à utilização da substância estejam devidamente controlados. Se isso não for possível, e não existirem substâncias ou tecnologias alternativas, então os benefícios socioeconómicos da utilização da substância, devem ultrapassam o risco para a saúde humana e para o ambiente.

Uma substância que apresente riscos inaceitáveis para a saúde humana ou para o ambiente, pode ser sujeita a uma restrição. Uma substância nestas condições, pode ver o seu fabrico e a sua comercialização limitada ou até mesmo proibida.[12]

O Regulamento REACH abrange todas as indústrias que trabalhem com substâncias químicas e não apenas a indústria do calçado.[11]

A indústria do calçado passou também a consultar as listas CADS (Cooperation for Assuring Defined Standard). O CADS é uma cooperação, fundada em 2007 sob a salvaguarda do Instituto Alemão do Calçado, que tem como objetivo a divulgação de conhecimento para a produção do calçado que assegurem a qualidade do produto final, tendo como prioridade a prevenção de substâncias perigosas no calçado.

Os valores limites a que as substâncias estão sujeitas variam, dependendo dos países fabricantes ou importadores. O CADS definiu requisitos mínimos para as substâncias perigosas.[13]

1.4. Substâncias críticas que podem estar presentes no calçado e/ou nos seus componentes

O calçado é um produto bastante heterogéneo, que inclui vários tipos de calçado, feitos de diferentes materiais, como couro, borracha, têxtil, entre outros.

As substâncias químicas desempenham um papel importante na produção do calçado e podem ser encontradas nos diferentes materiais. Muitas vezes, são adicionadas substâncias químicas a estes materiais para lhes dar determinadas propriedades, como suavizantes, corantes ou retardadores de chamas. Estes materiais também podem conter contaminantes ou resíduos químicos que foram usados durante o processo de produção.[14]

Caso estas substâncias químicas sejam libertadas para o ambiente, estas podem ter efeitos nocivos no consumidor e/ou no ambiente. Essas substâncias podem, entre outros, ter efeitos tóxicos, carcinogénicos, alergénicos.

Foi criada uma lista onde estão presentes as substâncias críticas que podem ser encontradas no calçado. Essas substâncias foram divididas em diferentes categorias, dependendo do grau de perigosidade.

- Substâncias Críticas Categoria 1: substâncias com efeitos perigosos comprovados para o utilizador
- Substâncias Críticas Categoria 2: substâncias com efeitos perigosos para o utilizador
- Substâncias Críticas Categoria 3: substâncias que são altamente suspeitas de terem efeitos perigosos para o utilizador
- Substâncias Críticas Categoria 4: substâncias que são suspeitas de terem efeitos perigosos para o utilizador [14]

Na Tabela 4, estão apresentadas algumas das substâncias críticas analisadas pelo CTCP, em que material elas se encontram e qual a sua categoria.

Na Tabela 5, encontram-se essas mesmas substâncias e os seus perigos.

Tabela 4: Substâncias críticas analisadas pelo CTCP e a sua categoria[14]

Substância	Couro			Material Sintético									Material Natural				Diversos			
	Couro	Couro Revestido	Placa de Couro	PVC	EVA	Borracha	PU – TPU elastano	PE – PP	Pliéster	Poliamida	Fibra de Cloreto	Poliacrílico	Latex	Têxtil Natural Celulósico	Têxtil Natural Proteico	Madeira – Cortiça	Adesivos	Hardware de Metal	Impressões para Têxtil	Materiais Celulósicos
Ftalatos		2		2	2	2	2										2		2	
Aminas Aromáticas	1	1	1																	
Compostos Organoestânicos (TBT, TPT)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	1
Compostos Organoestânicos (DBT, DOT)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		2	2
Compostos Organoestânicos (Outros)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3	3
Fenóis	4	4	4			4								4	4		4			4
Formaldeído	2	2	2						1	1	1	1		1	1					
Crómio (VI)	1	1	1																	
Crómio (VI) com Envelhecimento	3	3	3																	
Alquilfenóis Etoxilatos (NPEO e OPEO)									2	2	2	2		2	2					
Metais Pesados	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3	3

TBT - tributilestanho; TPT - tripropilestanho; DBT - dibutilestanho; DOT - dioctilestanho; PVC - policloreto de vinil; EVA - acetato-vinil de etileno; PU - poliuretano; TPU - poliuretano termoplástico; PE - polietileno; PP - polipropileno

Tabela 5: Substâncias críticas e os seus perigos[14]

Substância	Presença nos materiais do calçado	Perigos
Ftalatos	Usados como plastificadores para aumentar a flexibilidade	São suspeitos de causar cancro, problemas no fígado e rins, problemas no desenvolvimento dos órgãos reprodutivos
Aminas Aromáticas	São resultantes da decomposição de azo-corantes	São extremamente tóxicas e responsáveis por irritação vesicular e tumores
Compostos Organoestânicos	São principalmente usados como estabilizadores de plástico, catalisadores, pesticidas e desinfetantes para têxteis, couro e celulose	São poluentes ambientais e particularmente perigosos para as criaturas aquáticas. Certos compostos podem causar irritação na pele e nos olhos.
Fenóis	Usados principalmente como componentes de corantes e polímeros	São tóxicos quando ingeridos/inalados, em contacto com a pele, causam queimaduras na pele e lesões oculares graves, são suspeitos de causar defeitos genéticos e danos aos órgãos por exposição prolongada ou repetida.
Formaldeído	Presente devido ao tingimento das peles, preservação e acabamento dos produtos	É tóxico se ingerido/inalado, em contato com a pele, pode causar cancro, reações alérgicas na pele, é um dos mais comuns poluidores de interiores
Crómio (VI)	Aparece em peles que foram tingidas com crómio devido a reações indesejadas	Causa irritação na pele, olhos e membranas mucosas. Exposição prolongada pode causar danos permanentes nos olhos. Provoca cancro e alergias
Alquilfenóis Etoxilatos (NPEO e OPEO)	São usados como surfactantes não iónicos	São tóxicos para a vida aquática com efeitos duradouros, causam lesões oculares graves, são nocivos por ingestão e causam irritação na pele.
Metais Pesados	São usados como agentes de fixação de corantes e como estabilizadores em plásticos	São extremamente reativos e bioacumuláveis, não conseguindo ser eliminados pelo organismo

1.4.1. Ftalatos

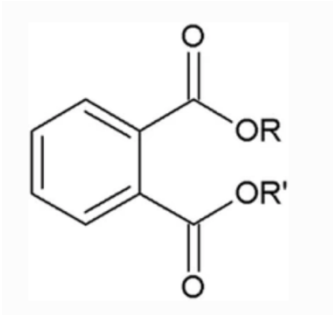


Figura 4: Estrutura geral de um ftalato[17]

Os ftalatos são ésteres do ácido ftálico, também conhecidos como ésteres do ácido 1,2-dibenzenodicarboxílico. Os ftalatos contêm um anel de benzeno com dois grupos funcionais (éster), a sua estrutura geral é apresentada na Figura 4.

Estes compostos são produzidos devido a uma reação de esterificação do ácido ftálico com vários álcoois, na presença de um catalisador.

Os ftalatos são líquidos oleosos que são caracterizados por ter uma alta temperatura de ebulição, uma fraca solubilidade em água e uma solubilidade satisfatória na maioria dos solventes orgânicos, e podem ser classificados em dois grupos: ftalatos de baixo peso molecular, como o ftalato de dibutilo (DBP) ou o ftalato de benzilbutilo (BBP) e ftalatos de alto peso molecular, como o ftalato de di-isodecilo (DIDP) ou o ftalato de di-isononilo (DINP).

Os ftalatos são os plastificantes mais produzidos para aumentar a flexibilidade dos polímeros de alto peso molecular. O seu baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição tornam-nos também muito úteis como transportadores de transferência de calor.[15][16]

Os ftalatos podem ser encontrados em diferentes produtos como: brinquedos, pisos de vinil e revestimentos de parede, detergentes, óleos lubrificantes, embalagens de alimentos, produtos farmacêuticos, bolsas de sangue e tubos e produtos de higiene pessoal, como verniz para as unhas, sprays de cabelo, loções pós-barba, sabonetes, champôs, perfumes e outras preparações de fragrâncias.

Na indústria do calçado, os ftalatos são usados como plastificantes nas solas dos sapatos, para aumentar a sua flexibilidade, durabilidade e longevidade.

Quando são usados como plastificantes, os ftalatos não se ligam permanentemente aos produtos aos quais são adicionados. Eles migram facilmente para o ar, água, solo e alimentos.[15]

Os ftalatos e o meio ambiente

Os ftalatos contaminam o meio ambiente através de várias fontes de emissão, incluindo volatilização de materiais, processos industriais, combustão de resíduos e processos de tratamento de águas residuais.

Os ftalatos representam riscos para os ecossistemas aquáticos e terrestres, principalmente em zonas próximas das indústrias de processamento de ftalatos. Alguns ftalatos são bioacumuláveis e foram detetados em organismos aquáticos.

Como são libertados para o meio ambiente, os ftalatos criam um risco de exposição para humanos e outros organismos vivos.[15]

A influência dos ftalatos na saúde

Os ftalatos podem ser encontrados em diversos materiais, desde as embalagens de bens alimentares aos tecidos que usamos para vestir, desde o ar que respiramos até às nossas casas.

Os humanos são expostos aos ftalatos através de alimentos (não só pela sua ingestão, mas também por tudo o que está relacionado como embalagens, lava-louças, utensílios de cozinha), de inalação (ar, pós, fragâncias), medicamentos e dispositivos médicos, cosméticos e perfumes, vestuário e calçado, brinquedos, entre outros.[18]

Na Figura 5 encontra-se um esquema com as potenciais formas de exposição dos humanos aos ftalatos.

Figura 5: Potenciais formas de exposição dos humanos aos ftalatos[19]

No calçado, os ftalatos podem ser encontrados em componentes de plástico flexível, especialmente no revestimento de couro e têxtil, em pigmentos de tinta, adesivos e em revestimento polimérico.[14]

A exposição a ftalatos em pequenas doses por um curto período de tempo, não causam doenças graves nos humanos. No entanto, ensaios controlados, realizados em roedores, mostram que a exposição a alguns ftalatos em doses elevadas, prejudicam a

reprodução e o desenvolvimento da gestação, causando malformações dos órgãos reprodutivos.[20]

Os ftalatos são suspeitos de serem causadores de cancro, podendo danificar o fígado e os rins. Trabalho de investigação, identificou uma ligação entre as alergias em crianças e os ftalatos bis(2-etil-hexilato) (DEHP) e benzilbutilo (BBP).[14]

Na Tabela 6 são apresentados os ftalatos analisados no CTCP.

Tabela 6: Ftalatos testados no CTCP

Nome do ftalato	Abreviatura	Descrição Geral[21]	Limites REACH
Ftalato de bis(2-etil-hexilo)	DEHP (número CAS: 117-81-7)	É um líquido espesso, de incolor a claro com um leve odor. É usado como plastificante para resinas, em pesticidas e como solvente de tintas.	Não podem ser utilizados, como substâncias ou componentes de preparações, em concentrações superiores a 0,1% em massa de material plastificado.[22]
Ftalato de dibutilo)	DBP (número CAS: 84-74-2)	É um líquido oleoso incolor a ligeiramente amarelado com um leve odor. É usado como repelente de inseticidas em roupas e como plastificante e solvente.	
Ftalato de benzilbutilo	BBP (número CAS: 85-68-7)	É um líquido límpido e oleoso. É usado como plastificante no polivinil e em resinas celulósicas e como intermediário orgânico.	
Ftalato de di-isobutilo	DIBP (número CAS: 84-69-5)	É um líquido oleoso incolor com um leve odor de éster. É usado como plastificante em PVC e borracha.	
Ftalato de di-isononilo	DINP (número CAS: 28553-12-0 ou 68515-48-0)	É um líquido oleoso incolor com um leve odor de éster. É usado como plastificante em produtos fabricados a partir de PVC.	
Ftalato de di-isodecilo	DIDP (número CAS: 26761-40-0 ou 68515-49-1)	É um líquido incolor. É usado como um plastificante e amaciante em polímeros.	
Ftalato de di-n-octilo	DNOP (número CAS: 117-84-0)	É um líquido oleoso incolor. É usado como plastificante em materiais plásticos e de borracha.	
Ftalato de di-n-hexilo	DNHP (número CAS: 84-75-3)	É um líquido viscoso oleoso castanho/amarelo com um leve odor aromático. É usado como plastificante no PVC.	

A principal técnica usada na análise de ftalatos é a cromatografia gasosa acoplada a diferentes detetores, como espectrometria de massa, ionização de chama ou captura de eletrões. No entanto, na última década têm sido desenvolvidos novos métodos usando a cromatografia líquida de alta eficiência, também esta acoplada a diferentes detetores, como o espetrofotómetro no ultravioleta ou espectrometria de massa.[23][24][25]

Durante este estágio, a técnica utilizada para a análise dos ftalatos foi a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

1.5. Cromatografia

1.5.1. Introdução

A cromatografia é uma técnica bastante poderosa e versátil entre as técnicas mais modernas de análise, destacando-se pela sua facilidade em separar, identificar e quantificar espécies químicas. As amostras podem ser gasosas, líquidas ou sólidas e podem ser amostras simples, como uma mistura de apenas duas espécies químicas, ou amostras complexas, como uma mistura de múltiplos componentes.[26]

Foi no século XX que o conceito de cromatografia foi introduzido e reconhecido na comunidade científica, devido aos trabalhos publicados pelo botânico russo Michael Semenovich Tswett, que identificou um mecanismo de separação com base na adsorção de pigmentos em materiais sólidos.

Em 1906, M. Tswett publicou dois trabalhos, onde descreve a sua experiência de separação de componentes de extratos de folhas de plantas, num tubo de vidro que tinha no seu interior carbonato de cálcio. M. Tswett interpretou que as diferentes velocidades com que os pigmentos se deslocaram ao longo do tubo, se deviam à diferença de afinidade do carbonato de cálcio para adsorver os diferentes pigmentos, levando assim à sua separação. Apesar de ter indicado que a separação não dependia da cor, mas sim das interações das substâncias, coloridas ou não, M. Tswett introduziu o termo “cromatografia” para designar o processo de separação. O termo “cromatografia” tem origem nas palavras gregas *khrômatos*, que significa cor, e *graphé*, que significa escrita.[27]

A técnica descrita por M. Tswett caiu no esquecimento durante anos, até começar a evoluir na década de 1940, quando Martin e Synge desenvolveram a cromatografia líquido-líquido, usando uma coluna com uma fase estacionária líquida constituída por partículas de sílica e revestida por uma fina película de água. Martin e Synge desenvolveram os conceitos de altura equivalente de prato teórico (eficiência de separação), lançando as bases fundamentais da cromatografia gasosa e da cromatografia líquida de alta eficiência.[26]

1.5.2. Conceitos Gerais de Cromatografia

A cromatografia é uma técnica na qual os componentes de uma mistura são separados entre duas fases, com base nas diferenças da constante de partição dos componentes entre as duas fases. Uma das fases permanece fixa (fase estacionária) enquanto a outra move-se através dela (fase móvel). Durante a passagem da fase móvel pela fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, sendo cada componente seletivamente retido pela fase estacionária, originando tempos de retenção diferentes. A fase móvel pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. A fase estacionária pode ser um líquido ou um sólido. A cromatografia pode ser vista como uma série de equilíbrios de distribuição dos analitos entre a fase móvel e a fase estacionária.[28][29][30]

Este processo pode ser explicado recorrendo à Figura 6.

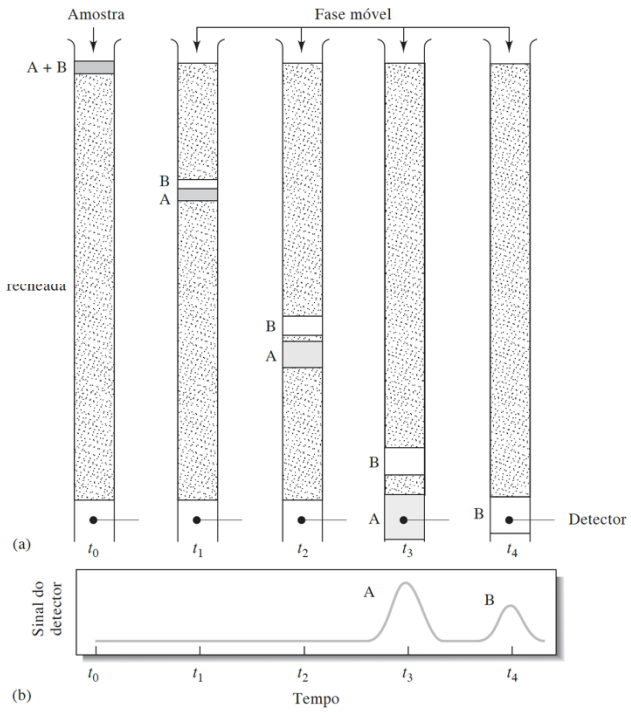


Figura 6: a) Ilustração de uma separação de uma mistura A + B por cromatografia, b) representação do cromatograma obtido na cromatografia esquematizada em a)[28]

Uma solução contendo os compostos A e B é colocada no início de uma coluna onde já se encontram as fases móvel e estacionária. Quando a saída da coluna é aberta, A e B são arrastados por solvente fresco que é introduzido no início da coluna, e começam a percorrer a coluna. Se B é mais fortemente retido do que A na fase estacionária, então B passa menos tempo livre em solução. O soluto B percorre a coluna mais lentamente do que A e emerge na parte final depois de A.[31]

No final de uma análise cromatográfica obtém-se um cromatograma. O cromatograma é um gráfico geralmente bidimensional onde está representada a resposta do detetor em função do tempo. A passagem de um componente pelo detetor é assinalada no cromatograma pelo aparecimento de um pico cuja altura (ou área) é proporcional à concentração do componente. Cada pico corresponde a uma substância que foi eluída da coluna, e tem um tempo de retenção que vai permitir identificar as diferentes substâncias.[31]

Na Figura 6b está representado o cromatograma referente ao exemplo descrito anteriormente.

A cromatografia pode ser classificada de diferentes formas, tendo em conta a técnica aplicada, o mecanismo de separação e as diferentes fases usadas.

No que à técnica diz respeito, a cromatografia pode ser em coluna, onde a fase estacionária é mantida num tubo estreito e a fase móvel é forçada através do tubo sob pressão ou por gravidade, ou planar, onde a fase estacionária é suportada sobre uma placa plana.[28]

Quanto ao mecanismo de separação, a cromatografia pode ser de adsorção, que usa uma fase estacionária sólida e uma fase móvel líquida ou gasosa, cromatografia de partição que usa uma fase estacionária líquida, em que uma fina camada do líquido está revestida na superfície de um suporte sólido, permuta iónica que usa uma fase estacionária sólida ligada covalentemente a grupos iónicos e uma fase móvel líquida, cromatografia de exclusão molecular, cuja separação é baseada na capacidade (devido ao seu tamanho) das moléculas da amostra entrarem nos poros existentes na fase estacionária, que é formada por grãos que possuem poros de diferentes tamanhos, e a cromatografia por afinidade, que faz a separação tendo em conta as interações específicas entre um tipo de molécula de soluto e uma segunda molécula que é covalentemente ligada à fase estacionária.[31]

A Figura 7 mostra os diferentes tipos de cromatografia.

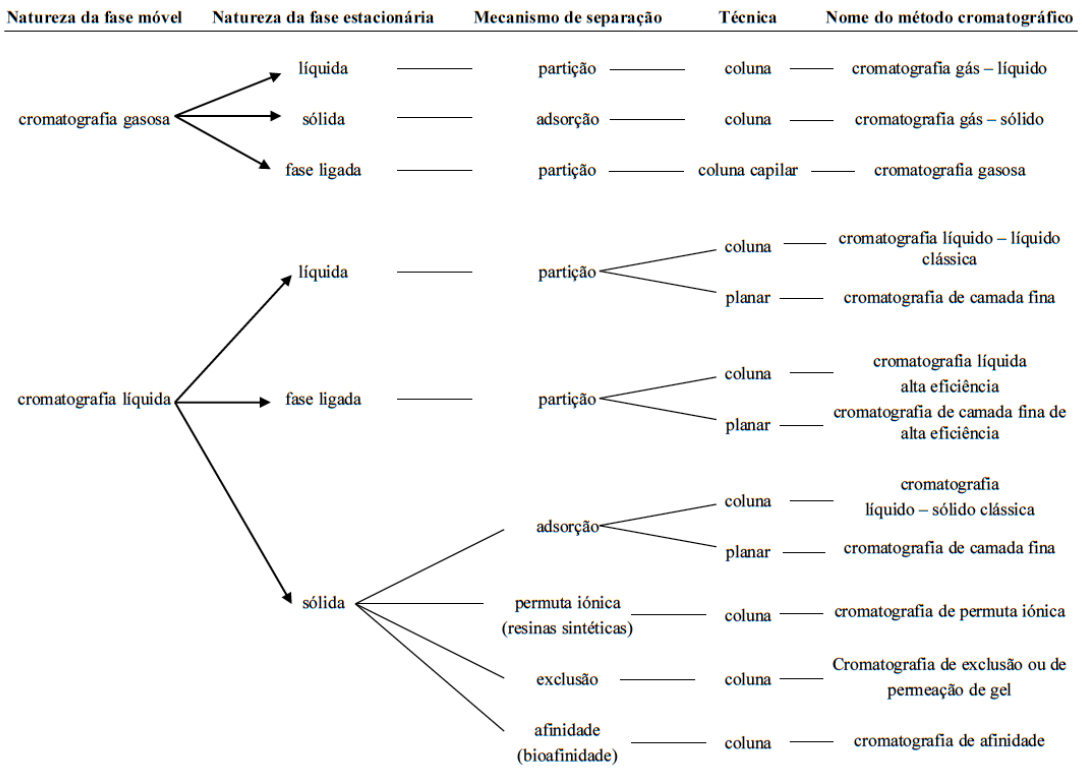


Figura 7: Tipos de cromatografia[32]

1.5.3. Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma das técnicas mais usadas em análises qualitativas e quantitativas.[27]

Esta técnica aplica-se na análise de compostos voláteis ou semivoláteis, termicamente estáveis, e a compostos não voláteis que possam ser transformados em compostos voláteis ou semivoláteis através de reações de derivatização. É uma técnica de cromatografia em coluna, na qual a fase móvel é gasosa e a fase estacionária é um líquido imobilizado ou um sólido que está inserido dentro da coluna.[29]

A separação e a identificação de uma mistura com o GC envolve três etapas principais: a injeção de uma amostra, que ocorre no injetor, a separação da amostra em componentes individuais, que ocorre dentro da coluna, e a deteção dos componentes que estavam presentes na amostra, que ocorre no detetor.

Na Figura 8 encontra-se um esquema representativo de um GC.

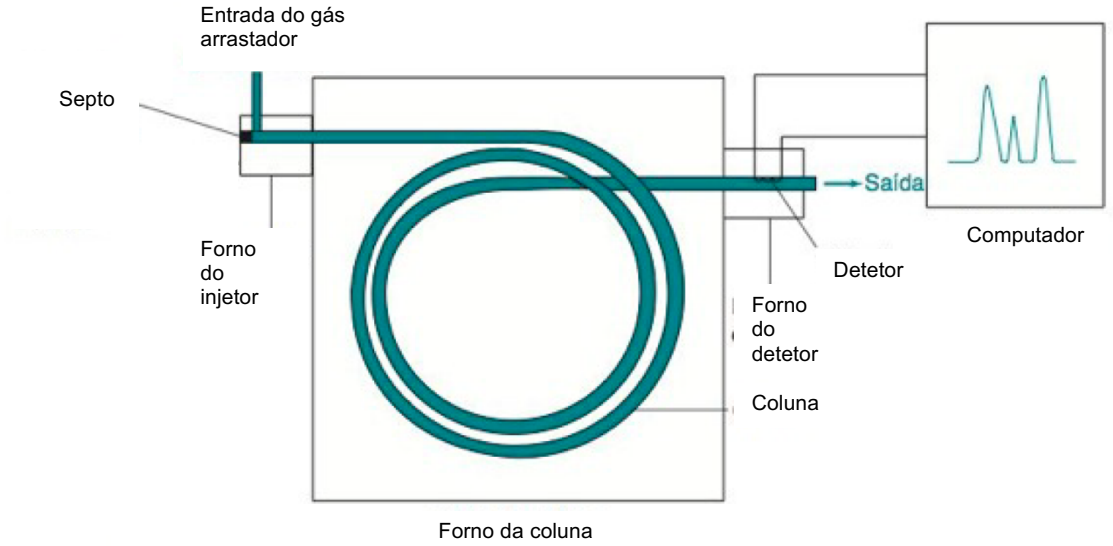


Figura 8: Esquema representativo de um GC[31]

A amostra é injetada e vaporizada no início da coluna cromatográfica. A eluição é feita por um fluxo de fase móvel gasosa inerte (gás arrastador). Quando comparada com outros tipos de cromatografia, a fase móvel do GC, não interage com as moléculas do analito, a sua única função é transportar o analito através da coluna. Usando um gradiente de temperatura controlado, a amostra é transportada através da coluna pelo fluxo da fase móvel. Os compostos voláteis ou semivoláteis são então separados com base na sua volatilidade relativa, e/ou nas suas interações com a fase estacionária. A coluna deve estar sujeita a um programa de temperatura que garanta a separação e a eluição dos solutos no menor tempo possível. O detetor é mantido a uma temperatura superior à da coluna para que todos os solutos se mantenham na fase gasosa. [30][31]

Na Tabela 7 encontram-se as vantagens e desvantagens da cromatografia gasosa.

Tabela 7: Vantagens e desvantagens da cromatografia gasosa[33]

Vantagens	Desvantagens
• Eficiente, fornecendo alta resolução • Sensível, detetando facilmente ppm e muitas vezes ppb • Requer pequenas amostras, • Confiável e relativamente simples • Barato	• Não é adequado para amostras termicamente instáveis • Bastante difícil para uma amostra preparativa grande • Geralmente requer espectrometria de massa para confirmação da identidade do pico

1.5.3.1. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa

Um dos detetores mais poderosos, úteis e populares para a cromatografia gasosa é o espectrómetro de massa.

Depois que os componentes deixarem a coluna de GC, o MS vai partir cada composto em fragmentos ionizados e neutros. Para fazer isso, um feixe de eletrões de alta energia colide com a molécula para produzir partículas eletricamente carregadas. Cada fragmento carregado terá uma certa massa. A massa do fragmento dividida pela carga é chamada de relação massa/carga (m/z).

As etapas finais do processo envolvem a deteção e a análise dos iões. As áreas dos picos são proporcionais à quantidade do composto correspondente. Quando uma amostra complexa é separada por GC-MS, esta vai produzir muitos picos diferentes no cromatograma e cada pico dá origem a um espectro de massa exclusivo usado para identificar o composto. Usando as bibliotecas de espectros de massa disponíveis comercialmente, compostos desconhecidos e analitos alvo podem ser identificados e quantificados.[28][33]

Um GC-MS combina as vantagens da cromatografia e da espectrometria de massa. Mantém a velocidade de análise e poder de resolução do GC e o MS fornece uma identificação positiva e análises quantitativas até ao nível de ppb. No entanto, são instrumentos muito caros e mais complicados de operar do que um GC.[33]

Na Figura 9 encontra-se um esquema representativo de um GC-MS.

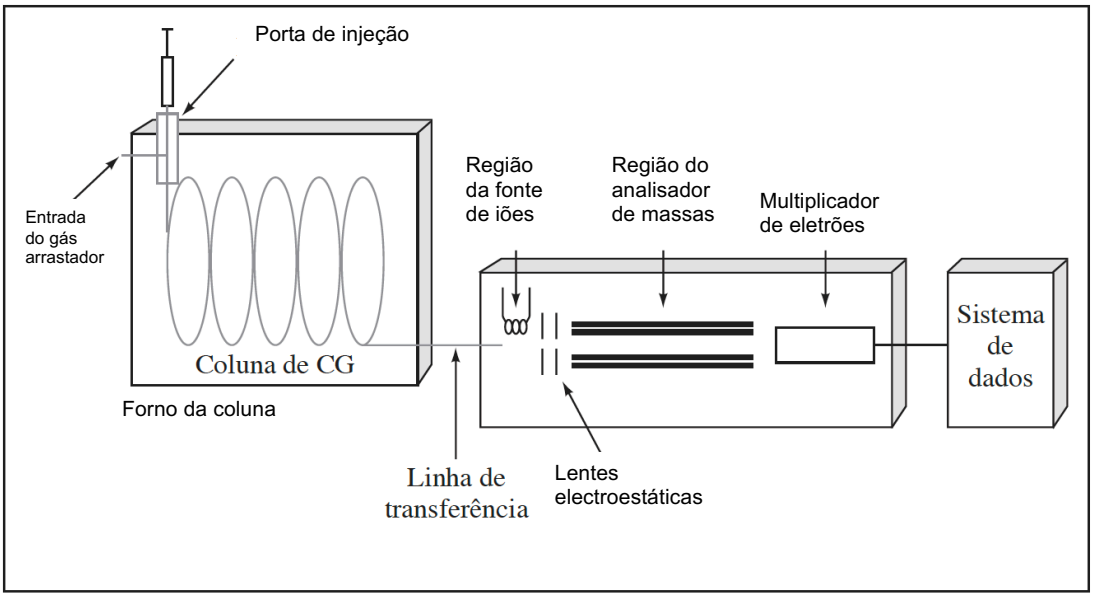


Figura 9: Esquema representativo de um GC-MS[28]

1.6. Controlo de Qualidade

De acordo com a norma ISO/IEC 17025:2018 (7.7.1), "o laboratório deve ter um procedimento para monitorizar a validade dos resultados. Os dados daí resultantes devem ser registados para que as tendências sejam detetáveis e, sempre que praticável, devem ser aplicadas técnicas estatísticas na análise dos resultados", ou seja, o laboratório deve ter sistemas de controlo da qualidade.[34]

Os sistemas de controlo da qualidade têm como objetivo manter a fiabilidade dos resultados que foi previamente atingida, assegurar a comparabilidade dos resultados analíticos e garantir que as condições de validade do método se mantêm. Estes procedimentos de controlo da qualidade vão fornecer evidências da confiança nos resultados.

É importante para o laboratório manter uma consistência dos seus resultados para manter a confiança dos seus clientes. No entanto, essa consistência é difícil de manter devido à ocorrência de erros. Para demonstrar a consistência dos resultados ao longo do tempo, foram desenvolvidas técnicas estatísticas para mostrar a existência de tendências nos resultados.[35]

O controlo da qualidade de um laboratório é uma avaliação contínua dos métodos analíticos utilizados e das rotinas de trabalho do laboratório. Das ferramentas estatísticas desenvolvidas para o controlo da qualidade, as mais habitualmente usadas são as cartas de controlo. As cartas de controlo são representações gráficas que permitem uma avaliação visual da variabilidade e estabilidade do processo.[36]

No ponto seguinte encontra-se informação mais detalhada sobre as cartas de controlo.

1.6.1. Cartas de Controlo

As cartas de controlo foram introduzidas em 1924 por Walter Shewhart, que entendeu que, mesmo que um processo tenha sido bem projetado, existirá sempre uma variabilidade associada ao resultado desse processo. Estas cartas tornaram-se na ferramenta mais importante e utilizada no controlo de qualidade interno de um laboratório.[36][37]

As cartas de controlo são uma ferramenta fundamental de controlo estatístico de processo. Elas podem ser usadas para:

a) monitorizar o processo, obtendo regularmente medições e marcando os dados na carta o mais rápido possível, para detetar quaisquer mudanças no processo,
b) resolver problemas, marcando os dados obtidos nas cartas, esperando que estas ajudem a identificar a(s) causa(s) do problema.[38]

Como as cartas de controlo são bastante utilizadas em situações de rotina de um laboratório, é importante que se faça uma determinação dos padrões de controlo ou das amostras com teores de analito conhecidos em cada sessão de trabalho e por cada lote de amostra considerado pelo laboratório, pois estas permitem monitorizar o desempenho de um método ao longo do tempo e identificar um desvio dos resultados ou um aumento na variabilidade dos mesmos.[39]

As cartas de controlo são fáceis de construir e de utilizar. No entanto, para que sejam um indicador confiável e eficiente do processo, é importante selecionar o tipo de carta mais apropriado para o processo em estudo.

Existem diferentes tipos de cartas de controlo. No entanto, para o objetivo deste trabalho apenas foram abordadas as cartas de Shewhart, de somas cumulativas e de zonas.

1.6.1.1. Cartas de Controlo de Shewhart

As cartas de controlo de Shewhart são um método gráfico de controlo comummente aplicado no controlo estatístico de um processo. Este modelo reconhece dois tipos de variabilidade. O primeiro tipo é a variabilidade aleatória, que tal como o nome indica, deve-se a causas aleatórias, incontroláveis. Durante o processo existem causas que estão presentes, mas não são facilmente identificáveis. Cada uma destas causas constitui um componente muito pequeno da variabilidade total, mas nenhuma contribui com uma quantidade significativa.

O segundo tipo é a variabilidade devido a causas atribuíveis, sistemáticas. Este tipo de variabilidade identifica mudanças no processo, que podem ser atribuídas a algumas causas identificáveis que não são parte específica do processo, como a falta de uniformidade no material, o desempenho irregular do equipamento ou mudanças ambientais, e que podem, pelo menos teoricamente, ser eliminadas.

Um processo encontra-se sob controlo quando a sua variabilidade resulta de causas aleatórias. Após a determinação desta variabilidade, e desde que não sofra alteração, qualquer desvio que possa existir é considerado como resultado de causas atribuíveis, sistemáticas e devem ser identificadas e eliminadas.[40]

Shewhart sugeriu que as medições da característica em estudo, devem ser registadas em função do tempo, sendo observadas as flutuações do valor medido.

A carta é formada por uma linha central (LC), que corresponde ao valor alvo, que pode ser um valor de referência ou a média dos resultados obtidos anteriormente, em torno da qual os valores inseridos nas cartas devem oscilar. Existem também duas outras linhas que são colocados em cada um dos lados da linha central, e que são chamadas de limites de ação ou de controlo (limite superior de controlo, LSC e limite inferior de controlo, LIC). Estas linhas definem uma zona dentro da qual se espera que os dados estejam aleatoriamente distribuídos. Estes limites de controlo são um elemento de elevada importância na avaliação do processo. Se um dos valores ficar fora dos limites de ação, então o processo pode estar fora de controlo. A carta está a sugerir que uma causa especial de variabilidade pode estar presente e que é necessário fazer alterações no processo.

Em algumas cartas, está presente um segundo conjunto de linhas, chamadas de limites de aviso (limite superior de aviso, LSA e limite inferior de aviso, LIA). Se um ponto estiver fora destes limites, mas não fora dos limites de controlo, é necessária uma maior atenção pois existe a suspeita de que uma causa especial pode estar a afetar o processo.[41]

Na Figura 10 encontra-se exemplificada uma carta de controlo de Shewhart.

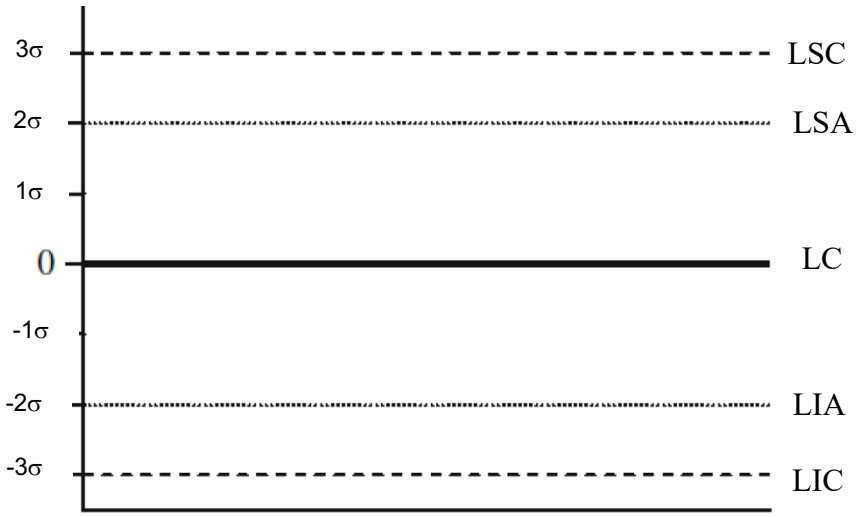


Figura 10: Exemplificação de uma carta de controlo de Shewhart[34]

Os limites de controlo são colocados a uma distância de três desvios padrão (3σ) em cada um dos lados da linha central. Shewhart escolheu este valor porque, de um ponto de vista económico, fazia sentido equilibrar o custo de procurar problemas no processo quando eles não existiam e falhar na procura de problemas quando o processo não funciona como é esperado. Se os limites fossem colocados demasiado perto da linha central, a procura de problemas que não existem iria aumentar, e se os limites fossem colocados demasiado afastados havia o risco de existirem problemas no processo que não eram detetados.

A marcação de limites a uma distância de 2σ da linha central, os limites de aviso, pode ser vantajoso, pois se alguma das medições ficar fora destes limites significa que em breve é possível ocorrer uma situação fora de controlo, no entanto esta situação não obriga a nenhuma ação corretiva.[40][43]

Quando a característica em estudo é uma variável, é necessário controlar o valor médio dessa característica, tal como a sua variabilidade. O controlo do valor médio é feito usando uma carta de controlo de médias (X), enquanto o controlo da variabilidade é feito usando uma carta de controlo de amplitudes (R), em que a amplitude é a diferença entre o maior e o menor valor para duas ou mais amostras separadas. [44]

Ambas as cartas são formadas da mesma maneira, uma linha central que representa o valor alvo e pares de limites de aviso e de controlo. No entanto, nas cartas de controlo de amplitudes os pares de limites não são simétricos em relação à linha de referência.[35]

Para interpretar corretamente uma carta de controlo X é necessário analisar primeiro a carta R. Os limites da carta de controlo X são determinados usando o valor médios das amplitudes por isso se a carta R indicar que a variabilidade do processo se encontra fora de controlo os limites da carta X não têm significado. [45]

Nem sempre é possível obter mais do que uma medição, existindo apenas um valor. Quando isto acontece o controlo do processo é feito usando as observações individuais. Neste tipo de cartas os limites são determinados através das amplitudes móveis. A amplitude móvel é a diferença absoluta entre medições sucessivas. O valor médio das amplitudes móveis é usado para calcular os limites das cartas de controlo. Essas expressões de cálculo encontram-se na Tabela 8.[43]

Tabela 8: Expressões de cálculo para as cartas de indivíduos e de amplitudes móveis de Shewhart

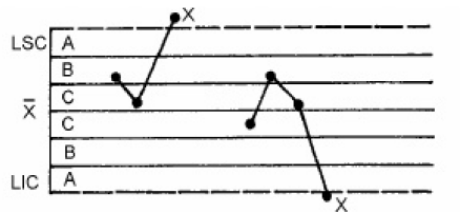
Carta	LC	LSC	LIC	LSA	LIA
Indivíduos (X)	$LC = \bar{x}$	$LSC = \bar{x} + \frac{3}{d_2} \times \bar{R}$	$LIC = \bar{x} - \frac{3}{d_2} \times \bar{R}$	$LSA = \bar{x} + \frac{2}{d_2} \times \bar{R}$	$LIA = \bar{x} - \frac{2}{d_2} \times \bar{R}$
Amplitude móvel (R)	$LC = \bar{R}$	$LSC = D_4 \times \bar{R}$	$LIC = D_3 \times \bar{R}$	$LSA = D_4^* \times \bar{R}$	$LIA = D_3^* \times \bar{R}$
Os valores de d_2, D_4, D_3, D_4^* e D_3^* são valores tabelados para n=2					

Numa carta de controlo de amplitudes existem situações fora de controlo se, pelo menos um ponto estiver fora dos limites de controlo, ou se se verificar uma tendência dentro dos limites, sete pontos consecutivos do mesmo lado da linha central ou numa linha crescente ou decrescente.

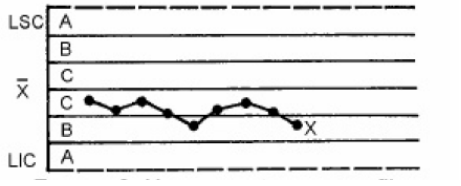
A norma ISO 8258 (1991) sugere um conjunto de oito regras para interpretar padrões nas cartas de controlo de médias e de indivíduos.

Na aplicação destas regras a carta de controlo é dividida em seis zonas com uma distância de 1σ entre cada limite de zona. A essas zonas são atribuídas as letras A, B, C, C, B, A, em que as zonas C são simétricas à linha central. Segundo esta norma, um processo encontra-se fora de controlo se se verificar uma das seguintes situações:[43]

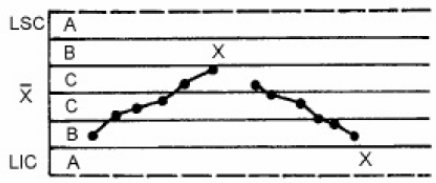
- Um qualquer ponto fora dos limites de controlo



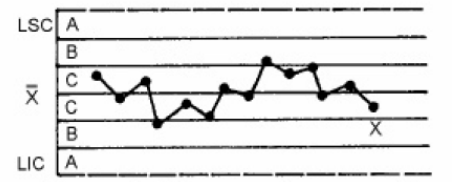
- Nove pontos consecutivos de um mesmo lado da linha central



- Seis pontos consecutivos em sentido ascendente ou descendente

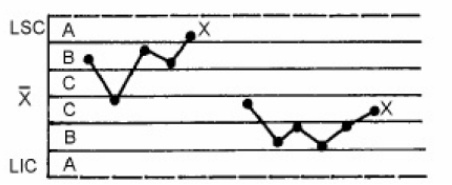


- Catorze pontos crescendo ou descendo alternadamente

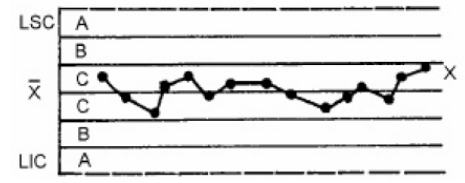


- Dois de três pontos consecutivos na zona A, do mesmo lado da linha central

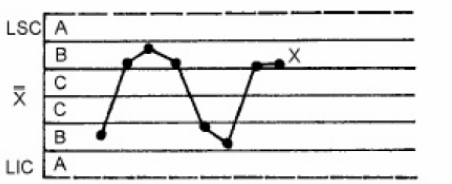
- Quatro de cinco pontos consecutivos na zona B ou A, do mesmo lado da linha central



- Quinze pontos consecutivos na zona C



- Oito pontos de ambos os lados da linha central, sem nenhum na zona C



1.6.1.2. Cartas de Controlo Cumulativas (CuSum)

O método CuSum foi descrito pela primeira vez por E. S. Page em 1954, e é baseado no monitoramento sequencial de uma medida cumulativa de desempenho ao longo do tempo.

As cartas CuSum representam a soma cumulativa dos desvios entre cada ponto de dados e um valor alvo. O valor alvo pode ser um valor de referência ou a média dos resultados obtidos. Este valor alvo é subtraído a cada um dos resultados da análise de controlo, e a diferença é adicionada à soma de todas as diferenças anteriores.[35][46]

Na representação gráfica destas cartas de controlo, nos eixos dos xx estão apresentados os números de observação e nos eixos dos yy a soma cumulativa, como está exemplificado na Figura 11.

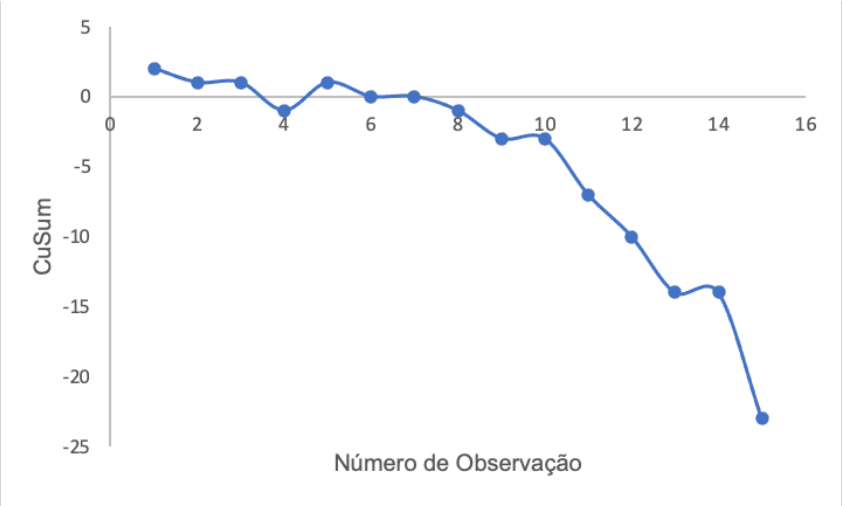


Figura 11: Exemplificação de um gráfico CuSu [35]

Quando o processo se encontra sob controlo o gráfico CuSum é horizontal, oscilando em torno do valor zero. Quando o valor da medição está acima do valor alvo, o gráfico tem uma inclinação positiva (aumento do valor de CuSum) e quando está abaixo o gráfico tem uma inclinação negativa (diminuição do valor de CuSum). Quanto maior for a discrepância entre o valor da medição e o valor alvo, maior será a inclinação da linha traçada.[47]

Com um gráfico CuSum obtém-se a indicação clara dos pontos de mudança no processo, sendo assim possível dizer com uma certa rapidez e precisão o momento em que um processo foi alterado para que uma ação corretiva apropriada possa ser tomada. No entanto, o gráfico CuSum que está representado na Figura 11 não é uma carta de controlo pois faltam-lhe os limites estatísticos.[48]

Para fazer um controlo usando este tipo de cartas, pode ser utilizada uma máscara V. Neste tipo de cartas são traçados limites na forma de um V que são sobrepostos no gráfico CuSum. O ponto de origem de uma máscara V é o ponto CuSum mais recente e os limites são estendidos para trás no eixo horizontal. À medida que os dados são recolhidos, a sequência das somas cumulativas é atualizada e a origem da máscara é realocada para o ponto mais recente. Se algum ponto ultrapassar os limites o processo encontra-se fora de controlo.[49]

É importante que uma carta de controlo detete o mais rapidamente possível se ocorreu alguma alteração na média do processo. Ao número médio de medições que são necessárias para detetar essa mudança chama-se comprimento médio de execução (ARL - average run length).[35]

Na Figura 12 encontra-se um exemplo de uma máscara V.

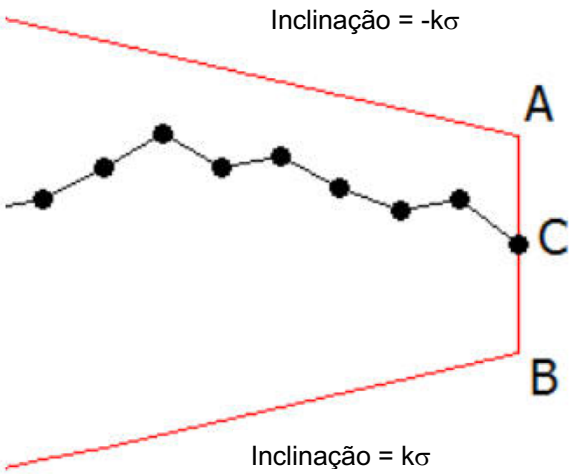


Figura 12: Exemplificação de uma máscara V[50]

O ponto C representa a CuSum mais recente. Os segmentos de linha vertical AC e CB têm comprimento $h\sigma$, em que h é o intervalo de decisão e σ é o desvio padrão, e as inclinações dos braços são $-k\sigma$ (superior) e $k\sigma$ (inferior), onde k é normalmente chamado de valor de referência.[50]

Os valores de h e k devem ser selecionados para que se obtenha um bom desempenho de ARL. Usando h = 4,0 e k = 0,5 geralmente obtém-se uma CuSum que tem boas propriedades ARL.[51]

Quando comparadas com as cartas de controlo de Shewhart, as cartas de controlo CuSum são geralmente mais eficazes a detetar pequenas mudanças no processo, pois reagem mais rapidamente a uma alteração à média do processo.

1.6.1.3. Cartas de Controlo de Zonas

As cartas de controlo de zonas foram desenvolvidas em 1987 por Jaehn. Estas combinam características das cartas de controlo de Shewart e das cartas de controlo de somas cumulativas.

Visualmente, as cartas de controlo de zonas são semelhantes às cartas de controlo de Shewart, no entanto as cartas de zonas têm um total de sete linhas de apoio, formando assim uma carta de controlo com oito zonas, quatro de cada lado da linha central, sendo estas zonas delimitas da seguinte forma: uma pela linha central e σ, uma delimitada por σ e 2σ, outra delimitada por 2σ e 3σ e a última zona fica acima dos limites de 3σ.[35][52][53]

Cada valor marcado na carta vai receber uma pontuação, dependendo da zona em que se encontra. Na versão original, se o ponto ficar na zona delimitada pela linha central e σ, a pontuação atribuída é um. Se ficar na zona entre σ e 2σ, a pontuação atribuída é dois. Se ficar na zona entre 2σ e 3σ, a pontuação atribuída é quatro. Se a amostra ficar acima dos limites de 3σ, a pontuação atribuída é de 8.

O valor inicial é marcado na carta e é-lhe atribuído a correspondente pontuação, dependendo zona onde ficar. À medida que cada valor é obtido as pontuações são acumuladas, a pontuação do último ponto é adicionada à pontuação do ponto anterior. Este procedimento repete-se até que um ponto passe para o lado oposto da linha central. Quando isso acontece o processo de acumulação termina e a soma é reiniciada apenas com base no último ponto marcado. Quando se observa o ARL deste tipo de cartas, verifica-se que estas têm uma performance ligeiramente melhor do que as cartas de Shewhart, e ambas apresentam uma elevada taxa de falsos positivos, podendo levar a conclusões erradas.[35][52][53]

Para contornar esta situação, Jaehn sugeriu alterar, de um para zero, a pontuação da zona delimitada pela linha central e σ, pois assim a taxa de falsos positivos é menor. Esta alteração melhora consideravelmente a performance das cartas de controlo de zonas.

Comparando com as cartas de Shewhart, este tipo de carta é mais fácil de aplicar porque a pontuação cumulativa determina quando um sinal é produzido, não havendo a necessidade de verificar padrões ou contagem de pontos. Se a pontuação total for igual ou superior a 8, o sistema é considerado fora de controlo e é necessária uma ação corretiva.[35][52][53]

Na Figura 13 encontra-se um exemplo de uma carta de controlo de zonas.

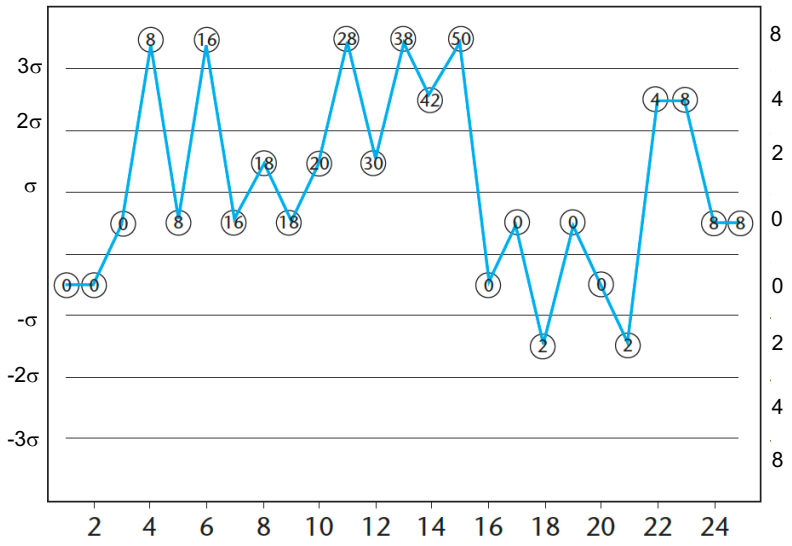


Figura 13: Exemplo de uma carta de controlo de zonas [56]

1.7. Determinação da capacidade do processo

Para construir uma carta de controlo, a média e o desvio padrão da característica da qualidade em estudo são geralmente estimados a partir de um conjunto de dados obtidos em ensaios anteriores, por isso é importante que estes valores sejam obtidos através de um número mínimo entre 20 e 25 amostras. No entanto o valor do desvio padrão não convém que seja determinado diretamente a partir deste conjunto de dados, pois o seu valor pode ser sobrestimado por qualquer alteração no valor da média, ou seja, o desvio padrão deve ser estimado a partir das amplitudes e não a partir de um conjunto de dados obtidos em diferentes dias, pois os valores médios das repetições podem variar ao longo dos dias, mas a amplitude mantém-se aproximadamente a mesma.[35][51][54]

O método mais comum de estimar o desvio padrão na população é através de um conjunto de amplitudes de medições replicadas. Depois de obtido um valor médio para as amplitudes, esse valor é dividido pela constante d_2, que depende do número de réplicas, para assim se obter o valor estimado do desvio padrão.

$$\sigma = \frac{\bar{R}}{d_2}$$

Este procedimento garante que apenas a variabilidade inerente do processo seja medida, sendo eliminado qualquer desvio nos valores, como já referido.[35][51][54]

Uma avaliação da normalidade da distribuição destes dados iniciais é um pré-requisito na aplicação do controlo estatístico do processo baseado em cartas de controlo porque a distribuição normal é uma suposição subjacente.

Durante a análise de um conjunto de elementos de uma distribuição é possível que existam valores que parecem ser discrepantes dos restantes, podendo ter resultados de erros grosseiros. Como os valores da média e do desvio padrão do processo dependem das observações, é necessário verificar se estes valores que diferem dos restantes são ou não valores aberrantes, pois eliminar um valor mesmo ele não sendo um valor aberrante, pode deslocar o valor da média e tornar o desvio padrão mais pequeno, e manter um valor, caso este seja um valor aberrante, os resultados obtidos são mais pessimistas.

O teste recomendado pela ISO para a determinação de valores aberrantes é o teste de Grubbs.[35]

1.7.1. Normalidade da distribuição dos resultados prévios

A distribuição normal padrão tem uma curva de densidade em forma de sino descrita pela média e desvio padrão, e os valores extremos no conjunto de dados não têm um impacto significativo no valor médio. Se os dados de uma variável contínua seguem a distribuição normal, então 68,3%, 95,5% e 99,7% das observações estão entre a média ± 1σ, média ± 2σ e média ± 3σ, respetivamente, tal como está ilustrado na Figura 14.

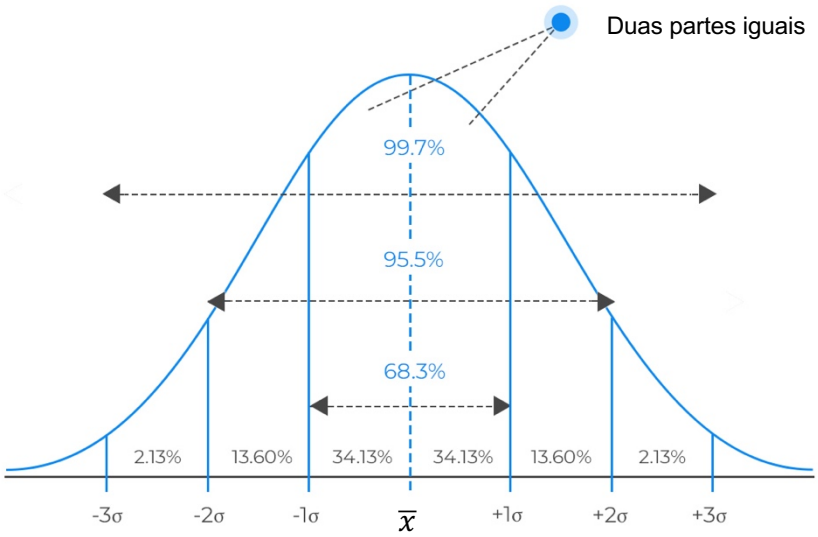


Figura 14: Curva de uma distribuição normal[55]

A falha da suposição de uma distribuição normal pode levar a conclusões erradas sobre o desempenho do processo. A não normalidade da distribuição dos dados pode representar a existência de erros durante a análise das cartas de controlo. A aplicação do controlo estatístico tradicional a dados não normais pode ainda levar a conclusões incorretas sobre a capacidade do processo.[57][58]

Para a verificação da Normalidade existem muitos testes que podem ser aplicados. Para este trabalho foram utilizados a assimetria (skewness) e o achatamento (kurtosis) e o teste de Kolmogorov-Smirnov.

1.7.1.1. Avaliação da assimetria e achatamento

A assimetria é o grau de distorção da curva em forma de sino característica da distribuição normal. A distribuição normal é simétrica quando as três medidas de tendência central - a média, a mediana e a moda - têm o mesmo valor. Ao analisar estes valores, se eles forem quase iguais, então há evidências que sugerem que a distribuição é simétrica, tendo uma assimetria de 0. Se os três valores forem discrepantes, a distribuição é assimétrica, ou seja, a distribuição tem uma cauda mais longa que a outra.

A assimetria (g) é calculada da seguinte forma:

$$g = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^3}{(n-1)\sigma^3}$$

em que $\bar{x}$ é a média, σ é o desvio padrão e n é o número de amostras.

Se o valor da assimetria for maior do que duas vezes o valor do erro padrão, ou seja, duas vezes maior do que o valor esperado do desvio padrão, isso indica que os dados não se distribuem de forma simétrica e, portanto, não se verifica a normalidade.

O erro padrão da assimetria é dado por $\sqrt{6/n}$.

Na Figura 15 encontram-se os diferentes tipos de assimetria, podendo esta ser positiva quando se desloca para a direita e negativa quando se desloca para a esquerda[58].

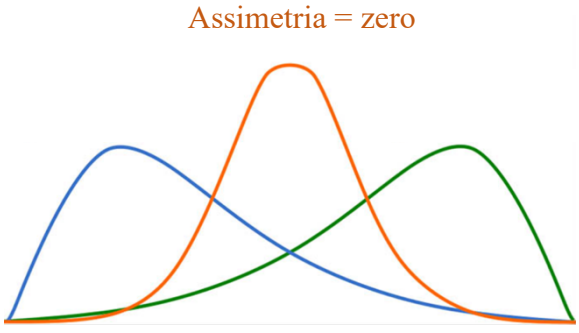


Figura 15: Diferentes tipos de assimetria[59]

O achatamento caracteriza o pico ou achatamento relativo de uma distribuição em comparação com a distribuição normal.

O achatamento (k) é calculado da seguinte forma:

$$k = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^4}{(n-1)\sigma^4}$$

em que $\bar{x}$ é a média, σ é o desvio padrão e n é o número de amostras.

Se o valor do achatamento for zero, esta distribuição tem um achatamento semelhante à distribuição normal. Isso significa que os valores extremos da distribuição são semelhantes aos de uma distribuição normal. Se o valor do achatamento for superior a zero, isto indica uma distribuição com um pico mais alto do que a distribuição normal. Se o valor do achatamento for menor do que zero, então a distribuição apresenta um pico menor do que a distribuição normal.[58]

Tal como acontece na assimetria, se o achatamento for maior do que duas vezes o erro padrão, não se verifica a normalidade.

O erro padrão do achatamento é dado por $\sqrt{24/n}$.

Na Figura 16 encontram-se os diferentes tipos de achatamento.

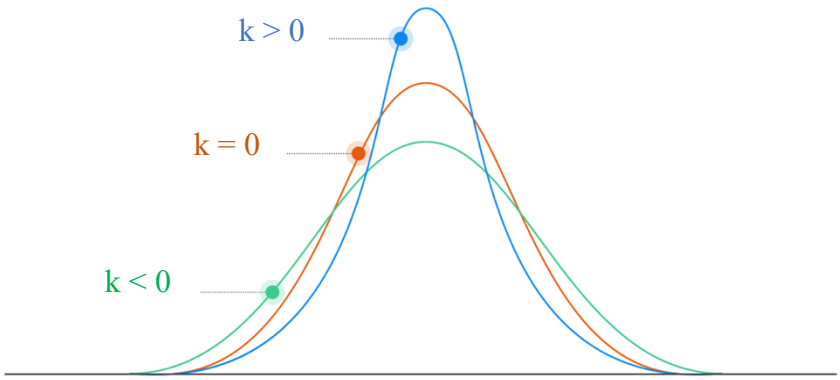


Figura 16: Diferentes tipos de achatamento[60]

Uma distribuição é considerada aproximadamente normal se a assimetria e o achatamento dos dados se encontrarem entre – 1 e + 1.[57]

1.7.1.2. Teste de Kolmogorov-Smirnov

O teste de Kolmogorov-Smirnov é um teste não paramétrico e é usado para determinar se duas distribuições diferem. Este verifica o grau de concordância entre a distribuição de um conjunto de valores (observados) e alguma distribuição teórica, ou seja, verifica se os dados seguem uma distribuição normal. Este teste é mais apropriado para amostras de grande tamanho (n > 50).[57]

O teste de Kolmogorov - Smirnov pode ser utilizado para avaliar as hipóteses:

- H_0: F(x) = F*(x) (Os dados seguem uma distribuição normal)
- H1: F(x) ≠ F*(x) (Os dados não seguem uma distribuição normal)

Este teste observa a diferença máxima absoluta entre a função de distribuição de frequência acumulada que ocorreria na distribuição teórica, neste caso a distribuição normal, e a função de distribuição de frequência acumulada observada, ou seja, dada uma amostra de n observações, determina-se $D = \max|F^*(x)| - F(x)$, onde F*(x) é a função de distribuição normal e F(x) é a função de distribuição cumulativa. O valor de D é comparado com um valor crítico para um dado nível de significância, e se D exceder esse valor crítico, a hipótese de as observações serem de uma distribuição normal é rejeitada.[35][61][62]

1.7.2. Teste de Grubbs

O teste recomendado pela ISO para a determinação de valores aberrantes é o teste de Grubbs. Os dados testados são os valores e os pares de valores mínimos e máximos, e o resultado é uma probabilidade que indica se os dados pertencem à população básica.

Este teste compara o desvio do valor suspeito da média da amostra com o desvio padrão da amostra. Usa-se este teste para testar a hipótese nula de que um valor suspeito ser aberrante versus a hipótese alternativa de que o valor suspeito não ser aberrante. O valor do teste de Grubbs é comparado com o valor crítico tabelado para um dado nível de significância. A hipótese nula de que o valor suspeito é aberrante é aceite se o valor de teste Grubbs for menor do que o valor crítico.[35][63]

Teste de Grubbs a um valor extremo

Os valores extremos, valor mínimo e valor máximo, são avaliados usando os seguintes parâmetros estatísticos.

Para o valor mínimo: $G_1 = \frac{(\bar{y} - y_1)}{s}$

Para o valor máximo: $G_p = \frac{(y_1 - \bar{y})}{s}$

O teste é aplicado de forma independente aos valores mínimo e máximo, comparando o valor de G obtido (G_1 ou G_p) com um valor crítico tabelado para um dado nível de significância.

Teste de Grubbs a pares de valores extremos

Os pares de valores extremos são avaliados usando os seguintes parâmetros estatísticos.

Para o valor mínimo:

$$G_{d,1,2} = \frac{s_{1,2}^2}{s_0^2}$$

em que:

$$s_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^{p} (y_i - \bar{y}_{1,2})^2$$

$$\bar{y}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^{p} y_i$$

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^{p} (y_i - \bar{y})^2$$

Para o valor máximo:

$$G_{d,p-1,p} = \frac{s_{p-1,p}^2}{s_0^2}$$

em que:

$$s_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (y_i - \bar{y}_{p-1,p})^2$$

$$\bar{y}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} y_i$$

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^{p} (y_i - \bar{y})^2$$

O teste é aplicado de forma independente aos pares de valores mínimo e máximo, comparando o valor de G obtido ($G_{d,1,2}$ ou $G_{d,p-1,p}$) com um valor crítico tabelado para um dado nível de significância.[64]

2. Procedimento experimental

Apesar de inicialmente o estágio ter sido presencial, devido à situação pandémica em que o país se encontra a minha presença no laboratório do CTCP foi de curta duração, passando o estágio a ser feito à distância. Por este motivo não tive a oportunidade de realizar os procedimentos, apenas de os observar.

A determinação de ftalatos em componentes de calçado, foi realizada de acordo com a norma ISO/TS 16181.

2.1. Materiais

Os materiais de laboratório utilizados na realização deste trabalho experimental foram os seguintes:

- Tesoura
- Balões volumétricos de 50,00 mL (classe A)
- Balão de fundo achatado de 100 mL
- Provetas de 250 mL e 50 mL
- Adaptador com torneira
- Micropipetas (10-100 μL e 100-1000 μL)
- *Vials* de 2 mL

2.2. Reagentes

Os reagentes utilizados neste procedimento encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Reagentes necessário à realização do ensaio

Reagentes	**Marca**
Hélio 6.0	Linde
n-hexano ≥ 95,0%	Fisher Chemical
Acetona ≥ 99,8%	Fisher Chemical
DEHP 98,5%	AccuStandard
DBP 99,0%	AccuStandard
BBP 98,0%	AccuStandard
DIBP 99,51%	Dr Ehrenstorfer
DINP 99,9%	Dr Ehrenstorfer
DNOP 98,0%	AccuStandard
DIDP 100%	AccuStandard
DNHP 97,97%	Dr Ehrenstorfer
Diciclohexil ftalato (DCHP) 99,9% (padrão interno)	Dr Ehrenstorfer

2.3. Preparação de soluções

2.3.1. Preparação do padrão interno

Para a preparação de uma solução stock de padrão interno com a concentração de 1,01 mg/mL, pesou-se 0,0252 g de DCHP e transferiu-se para um balão volumétrico de 25 mL, perfazendo-se o volume com n-hexano.

2.3.2. Preparação das soluções padrão

Para a preparação das soluções stock das soluções padrão foram pesadas as massas que se encontram na Tabela 10 e transferidas para balões volumétricos de 50 mL, perfazendo-se o volume com n-hexano, de modo a obter as concentrações pretendidas. A partir destas soluções stock são feitas diluições para se obter as soluções de 5, 10, 20, 30 e 40 ppm para a construção da curva de calibração.

Tabela 10: Volumes utilizados na preparação das soluções padrão e respetiva concentração

Ftalato	DEHP	DBP	BBP	DIBP	DINP	DNOP	DIDP	DNHP
Massa (g)	0,0132	0,0119	0,0131	0,0142	0,0535	0,0133	0,0520	0,0280
Concentração (μg/ml)	264	238	262	284	1070	266	1040	560

2.4. Preparação da amostra

Após a chegada da amostra esta foi cortada em pequenos pedaços (Figura 17a). Usando a balança analítica (Mettler Toledo, AB204-S (±0,1 mg)) foram pesadas 2,0 ± 0,1 g de amostra que foram depois transferidas para um balão de fundo achatado onde foram adicionados 40 mL de uma mistura de n-hexano/acetona na proporção de 80%/20% (Figura 17b). Os balões foram então tapados com um adaptador com torneira e colocados num banho ultrassónico (Sónica, Ultrasonic Cleaner) a 50 ºC durante 2h para garantir a extração total dos ftalatos (Figura 17c). Dos extratos obtidos, mediu-se 980 μL, que foram transferidos para *vials* onde foram também adicionados 20 μL do padrão interno (Figura 17d). Depois de terminado este procedimento, foi então realizada a análise GC-MS que se encontra descrita no ponto seguinte.

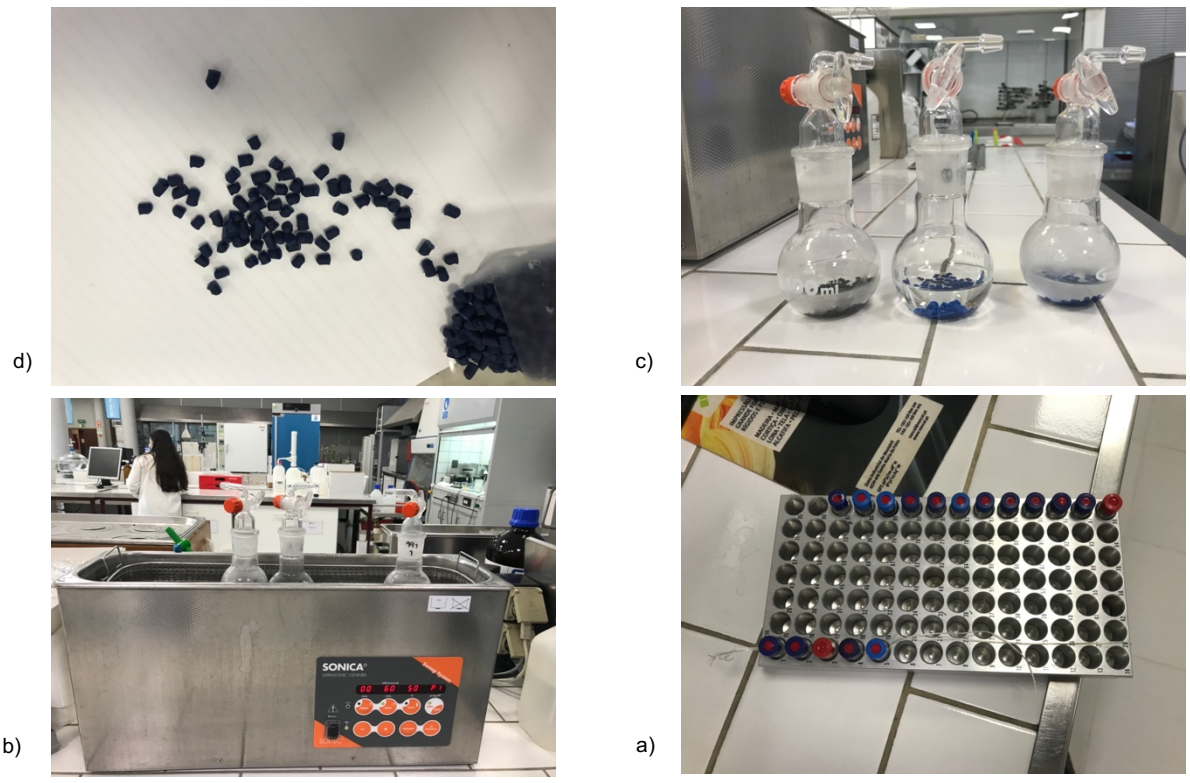


Figura 17: Imagens relativas ao procedimento utilizado na análise da determinação de ftalatos por GC-MS; a) A amostra é cortada em pequenos pedaços; b) A amostra é colocada em balões de fundo achatado juntamente com uma mistura de n-hexano/acetona; c) A amostra é colocada num banho ultrassónico; d) A amostra em colocada em viais

2.5. Condições cromatográficas

A análise cromatográfica foi realizada num GC da marca Agilent Technologies, modelo 7890A, com uma coluna HP5MS ultra-inerte e hélio como gás arrastador, acoplado a um MS da marca Agilent Technologies, modelo 5975C. As condições cromatográficas e os parâmetros MS utilizados na análise dos ftalatos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Condições cromatográficas utilizadas na determinação de ftalatos

Condições cromatográficas	
Volume de injeção	1 μL
Velocidade de injeção	50 μL/s
Tempo de análise	31 minutos
Modo de injeção	Splitless
Temperatura do injetor	280 ºC
Programa de temperatura	50 ºC por 0 min 30 ºC/min até 150 ºC por 1 min 8 ºC/min até 250 ºC por 0 min 6 ºC/min até 305 ºC por 5 min
Fluxo do gás arrastador	1 mL/min
Parâmetros MS	
Gama de massa/carga (m/z)	50 - 310
Temperatura linha de transferência (ºC)	230
Temperatura quadrupolo (ºC)	150

2.6. Tratamento de dados

A determinação de ftalatos em componentes de calçado é um método implementado do laboratório do CTCP. No entanto ainda não existem cartas de controlo para este método.

Para se iniciar o desenvolvimento das cartas foram disponibilizados os resultados referentes a análises efetuadas no ano de 2020.

Através dos cromatogramas chegou-se às áreas dos picos, que por sua vez permitiram determinar as concentrações dos diferentes compostos. Neste trabalho usou-se as áreas de pico de três formas diferentes, na forma em que foram obtidas (áreas absolutas), como áreas corrigidas e convertidas em concentrações através do método de calibração com padrão interno.

Para transformar as áreas obtidas em áreas corrigidas, dividiu-se a área obtida de cada um dos compostos pela área do padrão interno, DCHP.

$$Área\ Corrigida = \frac{A_P}{A_{PI}}$$

A concentração foi obtida através da curva de calibração, $y = ax + b$, em que y é o valor da área corrigida, a é o declive da reta, x o valor da concentração e b é a ordenada na origem.

Antes de avançar para a construção das cartas de controlo foi necessário apurar a normalidade dos dados prévios. Nos casos em que os testes indicaram a não normalidade da distribuição, era evidente a existência de valores não concordantes com os restantes. Nessas situações assumiu-se a hipótese da normalidade da distribuição e foram aplicados testes estatístico para verificar a existência de valores aberrantes que pudessem distorcer os testes de normalidade.

Para o estudo da normalidade dos dados prévios foram determinadas a assimetria e o achatamento, utilizando as fórmulas integradas do Excel =DISTORÇÃO(conjunto de dados) e =CURT(conjunto de dados) respetivamente.

Na Figura 18 encontra-se ilustrada a forma como foi determinada a assimetria e o achatamento no Excel.

	N	O	P	Q	R	S
1						
2	STD5					
3						
4	Skewness	=DISTORÇÃO(C3:C34)				
5	Kurtosis	=CURT(C3:C34)				
6						
7	standard error skewness		=RAIZQ(6/C35)		=SE(ABS(O4)>2*P7;"Distribuição não é nornal";"Distribuição é normal")	
8	standard error kurtosis		=RAIZQ(24/C35)		=SE(ABS(O5)>2*P8;"Distribuição não é normal";"Distribuição é normal")	
9						
10						
11	STD20					
12						
13	Skewness	=DISTORÇÃO(D3:D34)				
14	Kurtosis	=CURT(D3:D34)				
15						
16	standard error skewness		=RAIZQ(6/D35)		=SE(ABS(O13)>2*P16;"Distribuição não é nornal";"Distribuição é normal")	
17	standard error kurtosis		=RAIZQ(24/D35)		=SE(ABS(O14)>2*P17;"Distribuição não é normal";"Distribuição é normal")	
18						

Figura 18: Exemplo da determinação da assimetria e do achatamento usando o Excel

Foi também realizado no Excel o teste de Kolmogorov-Smirnov para comparação.

Os dados prévios foram colocados por ordem crescente e determinou-se a média e o desvio padrão. Depois de se obter a frequência cumulativa, esta foi dividida pelo tamanho da amostra, obtendo-se a função de distribuição cumulativa esperada. Os

dados prévios foram normalizados utilizando a fórmula integrada do Excel =NORMALIZAR(x;média;desv_padrão). Estes dados normalizados foram então utilizados para calcular os valores da função de distribuição cumulativa (F(x)) usando a fórmula do Excel =DIST.S.NORM(z;VERDADEIRO). O passo seguinte foi determinar a diferença absoluta entre a distribuição cumulativa e o valor da função de distribuição cumulativa esperada, e encontrar o valor máximo deste conjunto de dados, que foi comparado com o valor crítico para um nível de significância de 0,05 (Anexo 3). Se os dados tiverem uma distribuição normal, o valor crítico é maior do que o valor máximo encontrado.

Na Figura 19 encontra-se ilustrada a forma como foi realizado o teste de Kolmogorov-Smirnov no Excel.

	D	E	F	G	H	I
4	Amostra	Acumulado	Esperado	Z-score	F(x)	Diferença
5	256316	1	=E5/$E$34	=NORMALIZAR(D5;$E$35;$E$36	=DIST.S.NORM(G5;VERDADEIRO)	=ABS(F5-H5)
6	256901	2	=E6/$E$34	=NORMALIZAR(D6;$E$35;$E$36	=DIST.S.NORM(G6;VERDADEIRO)	=ABS(F6-H6)
7	257607	3	=E7/$E$34	=NORMALIZAR(D7;$E$35;$E$36	=DIST.S.NORM(G7;VERDADEIRO)	=ABS(F7-H7)
8	259133	4	=E8/$E$34	=NORMALIZAR(D8;$E$35;$E$36	=DIST.S.NORM(G8;VERDADEIRO)	=ABS(F8-H8)
9	263641	5	=E9/$E$34	=NORMALIZAR(D9;$E$35;$E$36	=DIST.S.NORM(G9;VERDADEIRO)	=ABS(F9-H9)
10	294696	6	=E10/$E$34	=NORMALIZAR(D10;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G10;VERDADEIRO)	=ABS(F10-H10)
11	298177	7	=E11/$E$34	=NORMALIZAR(D11;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G11;VERDADEIRO)	=ABS(F11-H11)
12	307556	8	=E12/$E$34	=NORMALIZAR(D12;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G12;VERDADEIRO)	=ABS(F12-H12)
13	313629	9	=E13/$E$34	=NORMALIZAR(D13;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G13;VERDADEIRO)	=ABS(F13-H13)
14	318539	10	=E14/$E$34	=NORMALIZAR(D14;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G14;VERDADEIRO)	=ABS(F14-H14)
15	319580	11	=E15/$E$34	=NORMALIZAR(D15;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G15;VERDADEIRO)	=ABS(F15-H15)
16	319622	12	=E16/$E$34	=NORMALIZAR(D16;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G16;VERDADEIRO)	=ABS(F16-H16)
17	323257	13	=E17/$E$34	=NORMALIZAR(D17;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G17;VERDADEIRO)	=ABS(F17-H17)
18	323485	14	=E18/$E$34	=NORMALIZAR(D18;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G18;VERDADEIRO)	=ABS(F18-H18)
19	328090	15	=E19/$E$34	=NORMALIZAR(D19;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G19;VERDADEIRO)	=ABS(F19-H19)
20	328090	16	=E20/$E$34	=NORMALIZAR(D20;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G20;VERDADEIRO)	=ABS(F20-H20)
21	337255	17	=E21/$E$34	=NORMALIZAR(D21;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G21;VERDADEIRO)	=ABS(F21-H21)
22	337255	18	=E22/$E$34	=NORMALIZAR(D22;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G22;VERDADEIRO)	=ABS(F22-H22)
23	345139	19	=E23/$E$34	=NORMALIZAR(D23;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G23;VERDADEIRO)	=ABS(F23-H23)
24	346788	20	=E24/$E$34	=NORMALIZAR(D24;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G24;VERDADEIRO)	=ABS(F24-H24)
25	363518	21	=E25/$E$34	=NORMALIZAR(D25;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G25;VERDADEIRO)	=ABS(F25-H25)
26	366857	22	=E26/$E$34	=NORMALIZAR(D26;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G26;VERDADEIRO)	=ABS(F26-H26)
27	385860	23	=E27/$E$34	=NORMALIZAR(D27;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G27;VERDADEIRO)	=ABS(F27-H27)
28	392986	24	=E28/$E$34	=NORMALIZAR(D28;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G28;VERDADEIRO)	=ABS(F28-H28)
29	395140	25	=E29/$E$34	=NORMALIZAR(D29;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G29;VERDADEIRO)	=ABS(F29-H29)
30	398624	26	=E30/$E$34	=NORMALIZAR(D30;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G30;VERDADEIRO)	=ABS(F30-H30)
31	425430	27	=E31/$E$34	=NORMALIZAR(D31;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G31;VERDADEIRO)	=ABS(F31-H31)
32	433131	28	=E32/$E$34	=NORMALIZAR(D32;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G32;VERDADEIRO)	=ABS(F32-H32)
33	433703	29	=E33/$E$34	=NORMALIZAR(D33;$E$35;$E$3	=DIST.S.NORM(G33;VERDADEIRO)	=ABS(F33-H33)
34	Contagem	=CONTAR(B5:B33)				
35	Média	=MÉDIA(B3:B5)				
36	Desv.Pad	=DESVPAD(B5:B33				
37	Máximo	=MÁXIMO(I5:I33)				
38	Alfa	Valor crítico	Conclusão			
39	0,1	=1,22/RAIZQ(E34)	=SE(E39>$E$37;"A amostra tem uma distribuição normal";"A amostra não tem uma distribuição normal"			
40	0,05	=1,36/RAIZQ(E34)	=SE(E40>$E$37;"A amostra tem uma distribuição normal";"A amostra não tem uma distribuição normal"			
41	0,02	=1,51/RAIZQ(E34)	=SE(E41>$E$37;"A amostra tem uma distribuição normal";"A amostra não tem uma distribuição normal"			
42	0,01	=1,63/RAIZQ(E34)	=SE(E42>$E$37;"A amostra tem uma distribuição normal";"A amostra não tem uma distribuição normal"			

Figura 19: Exemplo de como foi realizado o teste de Kolmogorov-Smirnov no Excel

Para a identificação e remoção de valores aberrantes foi aplicado o teste de Grubbs.

Com os dados prévios foi determinada a média e o desvio padrão. No conjunto de dados foram encontrados os valores extremos, o mais alto e o mais baixo. Ao valor mais alto foi subtraído o valor da média e depois dividido pelo desvio padrão. Já ao valor mais

baixo foi subtraído ao valor da média e dividido pelo desvio padrão. Os valores obtidos foram comparados com os valores tabelados. Se os valores obtidos forem iguais ou inferiores ao valor tabelado para um nível de significância de 0,05, então o resultado é aceite e os valores não são considerados aberrantes. Se forem superiores ao valor tabelado para um nível de significância de 0,01, o resultado é rejeitado e os valores são considerados aberrantes. Os valores tabelados para o teste de Grubbs encontram-se no Anexo 4.

Na Figura 20 encontra-se ilustrada a forma como foi realizado a teste de Grubbs a um valor extremo no Excel.

	A	B	C
1	**STD5**		
2			
3	Data	Área	G1 ou Gp
4	25.03.20	328090	
5	08.04.20	319622	
6	14.04.20	328090	
7	15.04.20	256901	
8	23.04.20	313629	
9	07.05.20	337255	
10	08.05.20	337255	
11	19.05.20	345139	
12	28.05.20	385860	
13	03.06.20	395140	
14	18.06.20	433131	
15	02.07.20	425430	
16	03.07.20	433703	=(B16-B33)/B34
17	09.07.20	398624	
18	23.07.20	366857	
19	29.07.20	319580	
20	06.08.20	298177	
21	13.08.20	263641	
22	15.09.20	259133	
23	28.09.20	256316	=(B33-B23)/B34
24	02.10.20	257607	
25	13.10.20	323257	
26	23.10.20	307556	
27	28.10.20	294696	
28	04.11.20	346788	
29	06.11.20	318539	
30	19.11.20	323485	
31	25.11.20	363518	
32	21.12.20	392986	
33	Média	=MÉDIA(B4:B32)	
34	Desvio padrão	=DESVPAD(B4:B32)	
35	Gtab(0,05;29)	2,893	
36	Gtab(0,01;29)	3,218	

Figura 20: Exemplo de como foi realizado o teste de Grubbs a um valor extremo no Excel

O teste de Grubbs para os pares de valores extremos foi feito usando as expressões referidas no ponto 1.7.2.

Na Figura 21 encontra-se ilustrada a forma como foi realizado a teste de Grubbs para o par de valores extremos no Excel.

	A	B	C	D	E	F
40						
41	Dia	Área	$(y_i-\bar{y})^2$	$(y_i-y_{i-1,2})^2$	$(y_i-y_{p-1,p})^2$	Gd,1,2 ou Gd,p-1,p
42	25.03.20	328090	=(B42-$B$71)^2	=(B42-$A$76)^2	=(B42-$B$76)^2	
43	08.04.20	319622	=(B43-$B$71)^2	=(B43-$A$76)^2	=(B43-$B$76)^2	
44	14.04.20	328090	=(B44-$B$71)^2	=(B44-$A$76)^2	=(B44-$B$76)^2	
45	15.04.20	256901	=(B45-$B$71)^2	=(B45-$A$76)^2	=(B45-$B$76)^2	=D76/C76
46	23.04.20	313629	=(B46-$B$71)^2	=(B46-$A$76)^2	=(B46-$B$76)^2	
47	07.05.20	337255	=(B47-$B$71)^2	=(B47-$A$76)^2	=(B47-$B$76)^2	
48	08.05.20	337255	=(B48-$B$71)^2	=(B48-$A$76)^2	=(B48-$B$76)^2	
49	19.05.20	345139	=(B49-$B$71)^2	=(B49-$A$76)^2	=(B49-$B$76)^2	
50	28.05.20	385860	=(B50-$B$71)^2	=(B50-$A$76)^2	=(B50-$B$76)^2	
51	03.06.20	395140	=(B51-$B$71)^2	=(B51-$A$76)^2	=(B51-$B$76)^2	
52	18.06.20	433131	=(B52-$B$71)^2	=(B52-$A$76)^2	=(B52-$B$76)^2	=E76/C76
53	02.07.20	425430	=(B53-$B$71)^2	=(B53-$A$76)^2	=(B53-$B$76)^2	
54	03.07.20	433703	=(B54-$B$71)^2	=(B54-$A$76)^2	=(B54-$B$76)^2	=E76/C76
55	09.07.20	398624	=(B55-$B$71)^2	=(B55-$A$76)^2	=(B55-$B$76)^2	
56	23.07.20	366857	=(B56-$B$71)^2	=(B56-$A$76)^2	=(B56-$B$76)^2	
57	29.07.20	319580	=(B57-$B$71)^2	=(B57-$A$76)^2	=(B57-$B$76)^2	
58	06.08.20	298177	=(B58-$B$71)^2	=(B58-$A$76)^2	=(B58-$B$76)^2	
59	13.08.20	263641	=(B59-$B$71)^2	=(B59-$A$76)^2	=(B59-$B$76)^2	
60	15.09.20	259133	=(B60-$B$71)^2	=(B60-$A$76)^2	=(B60-$B$76)^2	
61	28.09.20	256316	=(B61-$B$71)^2	=(B61-$A$76)^2	=(B61-$B$76)^2	=D76/C76
62	02.10.20	257607	=(B62-$B$71)^2	=(B62-$A$76)^2	=(B62-$B$76)^2	
63	13.10.20	323257	=(B63-$B$71)^2	=(B63-$A$76)^2	=(B63-$B$76)^2	
64	23.10.20	307556	=(B64-$B$71)^2	=(B64-$A$76)^2	=(B64-$B$76)^2	
65	28.10.20	294696	=(B65-$B$71)^2	=(B65-$A$76)^2	=(B65-$B$76)^2	
66	04.11.20	346788	=(B66-$B$71)^2	=(B66-$A$76)^2	=(B66-$B$76)^2	
67	06.11.20	318539	=(B67-$B$71)^2	=(B67-$A$76)^2	=(B67-$B$76)^2	
68	19.11.20	323485	=(B68-$B$71)^2	=(B68-$A$76)^2	=(B68-$B$76)^2	
69	25.11.20	363518	=(B69-$B$71)^2	=(B69-$A$76)^2	=(B69-$B$76)^2	
70	21.12.20	392986	=(B70-$B$71)^2	=(B70-$A$76)^2	=(B70-$B$76)^2	
71	Média	=MÉDIA(B42:B70)				
72	Gtab(0,05;29)	0,5574				
73	Gtab(0,01;29)	0,4875				
74						
75	y1,2	yp-1,p	s0^2	s1,2^2	sp-1,p^2	
76	=(1/(CONTAR(B42:B70)-2))*(SOMA(B42:B44)+SOMA(B46:B60)+SOMA(B62:B70))	=(1/(CONTAR(B42:B70)-2))*(SOMA(B42:B51)+SOMA(B55:B70)+B53)	=SOMA(C42:C70)	=SOMA(D42:D44)+SOMA(D46:D60)+SOMA(D62:D70)	=SOMA(E42:E51)+SOMA(E55:E70)+E53	
77						

Figura 21: Exemplo de como foi realizado o teste de Grubbs para o par de extremos no Excel

O desvio padrão, que é usado no cálculo dos limites da carta de controlo, foi estimado a partir das amplitudes móveis e usando a expressão referida no ponto 1.7.

O desvio padrão é obtido dividindo a média das amplitudes móveis pela constante d_2, que tem o valor 1,128.

Depois de obtido o desvio padrão foi possível calcular os valores dos limites de controlo (LSC e LIC) e os limites de aviso (LSA e LIA) da carta de médias.

Na Figura 22 encontra-se ilustrada a forma como foram determinados os limites das cartas de controlo de amplitudes e de indivíduos no Excel.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1												
2	**Dia**	**Área absoluta**	**Amplitude Móvel**	$\bar{R}$	d_2	σ						
3	25.03.20	328090										
4	08.04.20	319622	=ABS(B4-B3)					**Carta**	**LSC**	**LSA**	**LIA**	**LIC**
5	14.04.20	328090	=ABS(B5-B4)					**Indivíduos**	=B32+3*F3	=B32+2*F3	=B32-2*F3	=B32-3*F3
6	15.04.20	256901	=ABS(B6-B5)					**Amplitudes**	=D3*I7	=D3*I9	0	=D3*I8
7	23.04.20	313629	=ABS(B7-B6)									
8	07.05.20	337255	=ABS(B8-B7)					D4	3,267			
9	08.05.20	337255	=ABS(B9-B8)					D3	0			
10	19.05.20	345139	=ABS(B10-B9)					D*4	2,512			
11	28.05.20	385860	=ABS(B11-B10)					D*3	0			
12	03.06.20	395140	=ABS(B12-B11)									
13	18.06.20	433131	=ABS(B13-B12)									
14	02.07.20	425430	=ABS(B14-B13)									
15	03.07.20	433703	=ABS(B15-B14)									
16	09.07.20	398624	=ABS(B16-B15)									
17	23.07.20	366857	=ABS(B17-B16)									
18	29.07.20	319580	=ABS(B18-B17)									
19	06.08.20	298177	=ABS(B19-B18)									
20	13.08.20	263641	=ABS(B20-B19)									
21	15.09.20	259133	=ABS(B21-B20)									
22	28.09.20	256316	=ABS(B22-B21)									
23	02.10.20	257607	=ABS(B23-B22)									
24	13.10.20	323257	=ABS(B24-B23)									
25	23.10.20	307556	=ABS(B25-B24)									
26	28.10.20	294696	=ABS(B26-B25)									
27	04.11.20	346788	=ABS(B27-B26)									
28	06.11.20	318539	=ABS(B28-B27)									
29	19.11.20	323485	=ABS(B29-B28)									
30	25.11.20	363518	=ABS(B30-B29)									
31	21.12.20	392986	=ABS(B31-B30)	=MÉDIA(C3:C31)	1,128	=D3/E3						
32	Média	=MÉDIA(B3:B31)										

Figura 22: Exemplo da determinação dos limites das cartas de controlo de amplitudes e de indivíduos no Excel

Para a construção da máscara V é necessário primeiro determinar os valores CuCum. Foi determinado o valor médio das áreas absolutas e a cada um dos pontos foi retirado o valor médio. O primeiro valor CuCum é igual à diferença calculada para o primeiro ponto, os restantes valores CuSum são a soma da diferença calculada para o respetivo ponto com o CuSum anterior. O cálculo da inclinação dos braços da máscara V foi feito a partir do último valor CuSum. Para o braço superior, ao último valor CuSum somou-se $h\sigma$, enquanto para o braço inferior subtraiu-se $h\sigma$. Os restantes pontos dos braços foram determinados somando e subtraindo $k\sigma$, para o braço superior e inferior respetivamente, ao ponto imediatamente antes.

Na Figura 23 encontra-se ilustrada a forma como foram determinados os braços de uma máscara V no Excel.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
3											
4	Dia	Área	Amplitudes	Média	x - $\bar{x}$	CUSUM	Upper Mask	Lower Mask		Média Amplitudes	=MÉDIA(C5:C33)
5	25.03.20	328090			=B5-$D$5	=E5	=G6+$K$8*$K$6	=H6-$K$8*$K$6		d2	1,128
6	08.04.20	319622	=ABS(B6-B5)		=B6-$D$5	=E6+F5	=G7+$K$8*$K$6	=H7-$K$8*$K$6		Desvio padrão estimado	=K4/K5
7	14.04.20	328090	=ABS(B7-B6)		=B7-$D$5	=E7+F6	=G8+$K$8*$K$6	=H8-$K$8*$K$6		h	4
8	15.04.20	256901	=ABS(B8-B7)		=B8-$D$5	=E8+F7	=G9+$K$8*$K$6	=H9-$K$8*$K$6		k	0,5
9	23.04.20	313629	=ABS(B9-B8)		=B9-$D$5	=E9+F8	=G10+$K$8*$K$6	=H10-$K$8*$K$6			
10	07.05.20	337255	=ABS(B10-B9)		=B10-$D$5	=E10+F9	=G11+$K$8*$K$6	=H11-$K$8*$K$6			
11	08.05.20	337255	=ABS(B11-B10)		=B11-$D$5	=E11+F10	=G12+$K$8*$K$6	=H12-$K$8*$K$6			
12	19.05.20	345139	=ABS(B12-B11)		=B12-$D$5	=E12+F11	=G13+$K$8*$K$6	=H13-$K$8*$K$6			
13	28.05.20	385860	=ABS(B13-B12)		=B13-$D$5	=E13+F12	=G14+$K$8*$K$6	=H14-$K$8*$K$6			
14	03.06.20	395140	=ABS(B14-B13)		=B14-$D$5	=E14+F13	=G15+$K$8*$K$6	=H15-$K$8*$K$6			
15	18.06.20	433131	=ABS(B15-B14)		=B15-$D$5	=E15+F14	=G16+$K$8*$K$6	=H16-$K$8*$K$6			
16	02.07.20	425430	=ABS(B16-B15)		=B16-$D$5	=E16+F15	=G17+$K$8*$K$6	=H17-$K$8*$K$6			
17	03.07.20	433703	=ABS(B17-B16)		=B17-$D$5	=E17+F16	=G18+$K$8*$K$6	=H18-$K$8*$K$6			
18	09.07.20	398624	=ABS(B18-B17)		=B18-$D$5	=E18+F17	=G19+$K$8*$K$6	=H19-$K$8*$K$6			
19	23.07.20	366857	=ABS(B19-B18)		=B19-$D$5	=E19+F18	=G20+$K$8*$K$6	=H20-$K$8*$K$6			
20	29.07.20	319580	=ABS(B20-B19)		=B20-$D$5	=E20+F19	=G21+$K$8*$K$6	=H21-$K$8*$K$6			
21	06.08.20	298177	=ABS(B21-B20)		=B21-$D$5	=E21+F20	=G22+$K$8*$K$6	=H22-$K$8*$K$6			
22	13.08.20	263641	=ABS(B22-B21)		=B22-$D$5	=E22+F21	=G23+$K$8*$K$6	=H23-$K$8*$K$6			
23	15.09.20	259133	=ABS(B23-B22)		=B23-$D$5	=E23+F22	=G24+$K$8*$K$6	=H24-$K$8*$K$6			
24	28.09.20	256316	=ABS(B24-B23)		=B24-$D$5	=E24+F23	=G25+$K$8*$K$6	=H25-$K$8*$K$6			
25	02.10.20	257607	=ABS(B25-B24)		=B25-$D$5	=E25+F24	=G26+$K$8*$K$6	=H26-$K$8*$K$6			
26	13.10.20	323257	=ABS(B26-B25)		=B26-$D$5	=E26+F25	=G27+$K$8*$K$6	=H27-$K$8*$K$6			
27	23.10.20	307556	=ABS(B27-B26)		=B27-$D$5	=E27+F26	=G28+$K$8*$K$6	=H28-$K$8*$K$6			
28	28.10.20	294696	=ABS(B28-B27)		=B28-$D$5	=E28+F27	=G29+$K$8*$K$6	=H29-$K$8*$K$6			
29	04.11.20	346788	=ABS(B29-B28)		=B29-$D$5	=E29+F28	=G30+$K$8*$K$6	=H30-$K$8*$K$6			
30	06.11.20	318539	=ABS(B30-B29)		=B30-$D$5	=E30+F29	=G31+$K$8*$K$6	=H31-$K$8*$K$6			
31	19.11.20	323485	=ABS(B31-B30)		=B31-$D$5	=E31+F30	=G32+$K$8*$K$6	=H32-$K$8*$K$6			
32	25.11.20	363518	=ABS(B32-B31)		=B32-$D$5	=E32+F31	=G33+$K$8*$K$6	=H33-$K$8*$K$6			
33	21.12.20	392986	=ABS(B33-B32)	=MÉDIA(B5:B33)	=B33-$D$5	=E33+F32	=F33+K6*K7	=F33-K7*K6			
34											

Figura 23: Exemplo de como foram determinados os braços de uma máscara V no Excel

O desvio padrão estimado anteriormente também permitiu calcular os limites para as cartas de controlo de zonas.

O estudo da normalidade, tal como a elaboração das cartas de controlo, foi feito para os padrões de 5 e 20 ppm e para os parâmetros da curva de calibração, coeficiente de correlação (r), declive (a) e ordenada na origem (b), de todos os ftalatos referidos na Tabela 6.

3. Resultados e discussão

3.1. Separação cromatográfica dos ftalatos

No final da análise cromatográfica é obtido um cromatograma. Na Figura 24 encontra-se um cromatograma que foi obtido para o padrão de 40 ppm.

Através dos tempos de retenção e espectros de massa dos padrões é possível identificar os compostos presentes na amostra. Na Tabela 12 encontram-se os compostos e respetivos tempos de retenção obtidos pelo cromatograma.

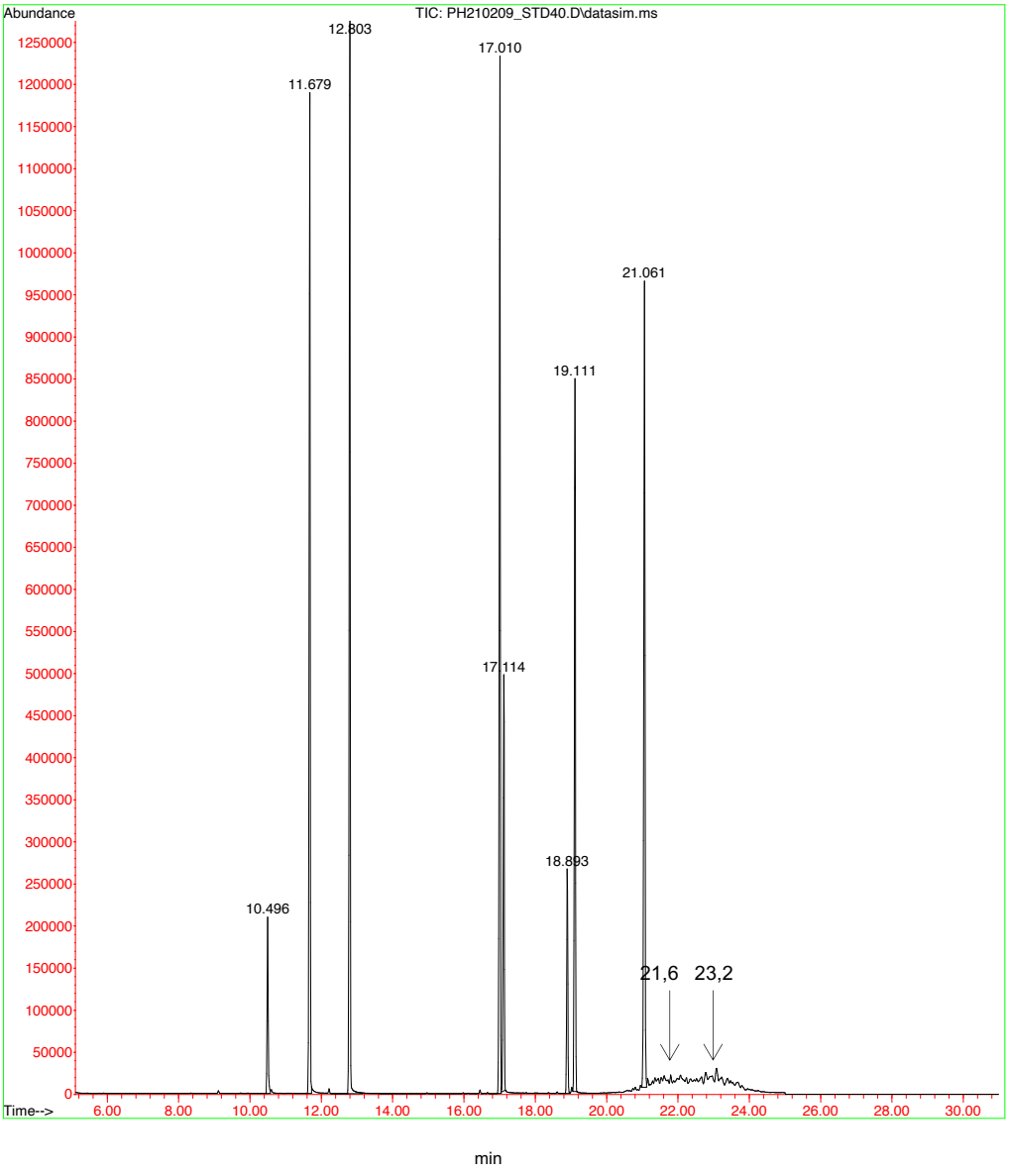


Figura 24: Cromatograma para a solução padrão de 40 ppm

Tabela 12: Compostos presentes na amostra e respetivos tempos de retenção

Tempo de retenção (min)	Composto
11,7	DIBP
12,8	DBP
17,0	DNHP
17,1	BBP
18,9	DCHP (padrão interno)
19,1	DEHP
21,1	DNOP
21,6	DINP
23,2	DIDP

Os compostos DINP e DIDP sobrepõem-se no cromatograma, sendo necessário recorrer ao espectro de massa, em que o ião alvo para o DINP é o 293 e para o DIDP é o 307, obtendo assim as áreas necessárias, de tal modo, para a quantificação destes dois compostos foram utilizados cromatogramas como aqueles apresentados na Figura 25.

Figura 25: Cromatogramas para os compostos DINP (m/z: 293) e DIDP (m/z: 307)

3.2. Verificação da normalidade da distribuição dos dados prévios

A utilização de cartas de controlo supõe a normalidade da distribuição dos dados que são utilizados na construção da carta. Nos próximos pontos estão apresentados os resultados obtidos depois de feito um estudo da normalidade dos dados iniciais.

Neste capítulo, todos os exemplos que são apresentados são referentes às áreas de pico absolutas para o padrão 5ppm do composto DIDP.

3.2.1. Avaliação da assimetria e achatamento

Na Tabela 13 encontram-se os valores usados para a determinação da assimetria e do achatamento e os respetivos resultados.

Nas Tabelas 14 e 15 estão apresentados os resultados obtidos para as medidas de assimetria e achatamento.

Tabela 13: Valores usados para a determinação da assimetria e achatamento e respetivos resultados para o padrão 5 ppm do composto DIBP

Data	Área absoluta	Assimetria	Achatamento
25/03/20	328 090	0,26	-0,60
08/04/20	319 622		
14/04/20	328 090		
15/04/20	256 901		
23/04/20	313 629		
07/05/20	337 255		
08/05/20	337 255		
19/05/20	345 139		
28/05/20	385 860		
03/06/20	395 140		
18/06/20	433 131		
02/07/20	425 430		
03/07/20	433 703		
09/07/20	398 624		
23/07/20	366 857		
29/07/20	319 580		
06/08/20	298 177		
13/08/20	263 641		
15/09/20	259 133		
28/09/20	256 316		
02/10/20	257 607		
13/10/20	323 257		
23/10/20	307 556		
28/10/20	294 696		
04/11/20	346 788		
06/11/20	318 539		
19/11/20	323 485		
25/11/20	363 518		
21/12/20	392 986		

Tabela 14: Resultados da análise da assimetria e achatamento para as soluções padrão

	Áreas corrigidas				**Áreas absolutas**				**Concentração**			
	STD5		STD20		STD5		STD20		STD5		STD20	
	Assimetria	Achatamento	Assimetria	Achatamento	Assimetria	Achatamento	Assimetria	Achatamento	Assimetria	Achatamento	Assimetria	Achatamento
DIBP	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DBP	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
BBP	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DEHP	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Normal
DINP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Normal
DNOP	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal
DIDP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Normal
DNHP	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal

*Tabela 15: Resultados da análise das medidas de assimetria e achatamento para os parâmetros **r**, **a** e **b** da curva de calibração*

	r		**a**		**b**	
	Assimetria	Achatamento	Assimetria	Achatamento	Assimetria	Achatamento
DIBP	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Não normal	Normal
DBP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
BBP	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DEHP	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DINP	Não normal	Não normal	Não normal	Normal	Não normal	Não normal
DNOP	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DIDP	Não normal	Não normal	Não normal	Normal	Não normal	Não normal
DNHP	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal

As medidas de assimetria e de achatamento são analisadas em simultâneo e para que uma distribuição possa ser considerada normal os resultados obtidos em ambas as medidas têm que indicar que a distribuição em estudo é semelhante a uma distribuição normal.

Olhando para os resultados apresentados nas Tabelas 14 e 15 é possível verificar que para o padrão de 5 ppm os resultados obtidos para vários dos compostos não apresentam uma distribuição normal. Já para o padrão de 20 ppm, apenas os resultados de alguns compostos, do conjunto de dados para as áreas absolutas, não apresentam uma distribuição normal. Para os parâmetros da curva de calibração, apenas os resultados obtidos para o composto DBP apresentam uma distribuição normal.

3.2.2. Teste de Kolmogorov-Smirnov

Na Tabela 16 encontram-se os valores usados no teste de Kolmogorov-Smirnov e os respetivos parâmetros estatísticos obtidos.

Nas Tabelas 17 e 18 estão apresentados os resultados obtidos para o teste de Kolmogorov-Smirnov.

Tabela 16: Valores usados no teste de Kolmogorov-Smirnov e respetivos resultados para o padrão 5 ppm do composto DIBP

Área absoluta	Frequência cumulativa	Valor esperado	Dados normalizados	F(x)	Diferença
256 316	1	0,03	-1,36	0,09	0,05
256 901	2	0,07	-1,35	0,09	0,02
257 607	3	0,10	-1,34	0,09	0,01
259 133	4	0,14	-1,31	0,10	0,04
263 641	5	0,17	-1,22	0,11	0,06
294 696	6	0,21	-0,63	0,26	0,06
298 177	7	0,24	-0,57	0,29	0,04
307 556	8	0,28	-0,39	0,35	0,07
313 629	9	0,31	-0,27	0,39	0,08
318 539	10	0,34	-0,18	0,43	0,08
319 580	11	0,38	-0,16	0,44	0,06
319 622	12	0,41	-0,16	0,44	0,02
323 257	13	0,45	-0,09	0,46	0,02
323 485	14	0,48	-0,09	0,47	0,02
328 090	15	0,52	0,00	0,50	0,02
328 090	16	0,55	0,00	0,50	0,05
337 255	17	0,59	0,17	0,57	0,02
337 255	18	0,62	0,17	0,57	0,05
345 139	19	0,66	0,32	0,63	0,03
346 788	20	0,69	0,36	0,64	0,05
363 518	21	0,72	0,67	0,75	0,03
366 857	22	0,76	0,74	0,77	0,01
385 860	23	0,79	1,10	0,86	0,07
392 986	24	0,83	1,23	0,89	0,06
395 140	25	0,86	1,27	0,90	0,04
398 624	26	0,90	1,34	0,91	0,01
425 430	27	0,93	1,85	0,97	0,04
433 131	28	0,97	1,99	0,98	0,01
433 703	29	1,00	2,01	0,98	0,02
Média		328090			
Desvio Padrão		52667			
Máximo		0,08			
Valor Crítico		0,25			

Tabela 17: Resultados do teste de Kolmogorov-Smirnov para as soluções padrão

	Áreas corrigidas		**Áreas absolutas**		**Concentração**	
	STD5	STD20	STD5	STD20	STD5	STD20
DIBP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DBP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
BBP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DEHP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DINP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DNOP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DIDP	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal
DNHP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal

Tabela 18: Resultados do teste Kolmogorov-Smirnov para os parâmetros **r**, **a** e **b**

	r	**a**	**b**
DIBP	Normal	Normal	Normal
DBP	Normal	Normal	Normal
BBP	Normal	Normal	Normal
DEHP	Normal	Normal	Normal
DINP	Não normal	Normal	Normal
DNOP	Normal	Normal	Normal
DIDP	Não normal	Normal	Não normal
DNHP	Normal	Normal	Normal

Ao contrário do que acontece na análise das medidas de assimetria e achatamento, o teste de Kolmogorov-Smirnov para as soluções padrão, indica que apenas os resultados obtidos para o composto DIDP não apresentam uma distribuição normal. Para os parâmetros da curva de calibração, apenas os compostos DINP e DIDP apresentam uma não normalidade da distribuição dos dados.

O teste de Kolmogorov-Smirnov é mais poderoso quando existe um elevado número de amostras ($n > 50$). Como este estudo foi realizado a um conjunto de dados em que o tamanho da amostra era de 29 para a solução padrão de 5 ppm, 31 para a de 20 ppm e de 20 para os parâmetros da curva de calibração, foi dada maior importância aos resultados obtidos na análise da assimetria e achatamento.

Tendo em conta os resultados obtidos nos testes anteriores, para os conjuntos de dados onde não se verificou a normalidade da distribuição foi-se verificar a existência de valores aberrantes que pudessem distorcer os testes de normalidade, através do teste de Grubbs.

3.2.3. Verificação da existência de valores aberrantes e reavaliação da normalidade da distribuição dos dados

Na Tabela 19 encontram-se os valores usados e os parâmetros estatísticos obtidos no teste de Grubbs para valores extremos.

Tabela 19: Valores usados no teste de Grubbs e os parâmetros estatísticos obtidos para o padrão 5 ppm do composto DIBP

Dia	Área absoluta	G1 ou Gp
25/03/20	328 090	
08/04/20	319 622	
14/04/20	328 090	
15/04/20	256 901	
23/04/20	313 629	
07/05/20	337 255	
08/05/20	337 255	
19/05/20	345 139	
28/05/20	385 860	
03/06/20	395 140	
18/06/20	433 131	
02/07/20	425 430	
03/07/20	433 703	1,864
09/07/20	398 624	
23/07/20	366 857	
29/07/20	319 580	
06/08/20	298 177	
13/08/20	263 641	
15/09/20	259 133	
28/09/20	256 316	1,504
02/10/20	257 607	
13/10/20	323 257	
23/10/20	307 556	
28/10/20	294 696	
04/11/20	346 788	
06/11/20	318 539	
19/11/20	323 485	
25/11/20	363 518	
21/12/20	392 986	
Média	335517	
Desvio padrão	52667	
Gtab(0,05;29)	2,893	
Gtab(0,01;29)	3,218	

Na Tabela 20 encontram-se os valores usados e os parâmetros estatísticos obtidos no teste de Grubbs para pares de valores extremos.

Tabela 20: Valores usados no teste de Grubbs para pares de valores extremos e os parâmetros estatísticos obtidos para o padrão 5 ppm do composto DIBP

Dia	Área absoluta	$(y_i-y)^2$	$(y_i-y_{1,2})^2$	$(y_i-y_{p-1,p})^2$	$G_{d,1,2}$ ou $G_{d,p-1,p}$	$y_{1,2}$	$y_{p-1,p}$	s_0^2	$s_{1,2}^2$	$s_{p-1,p}^2$
25/03/20	328 090	5,52E+07	1,76E+08	3,08E+04		341363	328266	7,77E+10	6,43E+10	5,71E+10
08/04/20	319 622	2,53E+08	4,73E+08	7,47E+07						
14/04/20	328 090	5,52E+07	1,76E+08	3,08E+04						
15/04/20	256 901	6,18E+09	7,13E+09	5,09E+09	0,8278					
23/04/20	313 629	4,79E+08	7,69E+08	2,14E+08						
07/05/20	337 255	3,02E+06	1,69E+07	8,08E+07						
08/05/20	337 255	3,02E+06	1,69E+07	8,08E+07						
19/05/20	345 139	9,26E+07	1,43E+07	2,85E+08						
28/05/20	385 860	2,53E+09	1,98E+09	3,32E+09						
03/06/20	395 140	3,55E+09	2,89E+09	4,47E+09						
18/06/20	433 131	9,53E+09	8,42E+09	1,10E+10	0,7349					
02/07/20	425 430	8,08E+09	7,07E+09	9,44E+09						
03/07/20	433 703	9,64E+09	8,53E+09	1,11E+10	0,7349					
09/07/20	398 624	3,98E+09	3,28E+09	4,95E+09						
23/07/20	366 857	9,82E+08	6,50E+08	1,49E+09						
29/07/20	319 580	2,54E+08	4,74E+08	7,54E+07						
06/08/20	298 177	1,39E+09	1,86E+09	9,05E+08						
13/08/20	263 641	5,17E+09	6,04E+09	4,18E+09						
15/09/20	259 133	5,83E+09	6,76E+09	4,78E+09						
28/09/20	256 316	6,27E+09	7,23E+09	5,18E+09	0,8278					
02/10/20	257 607	6,07E+09	7,01E+09	4,99E+09						
13/10/20	323 257	1,50E+08	3,28E+08	2,51E+07						
23/10/20	307 556	7,82E+08	1,14E+09	4,29E+08						
28/10/20	294 696	1,67E+09	2,18E+09	1,13E+09						
04/11/20	346 788	1,27E+08	2,94E+07	3,43E+08						
06/11/20	318 539	2,88E+08	5,21E+08	9,46E+07						
19/11/20	323 485	1,45E+08	3,20E+08	2,29E+07						
25/11/20	363 518	7,84E+08	4,91E+08	1,24E+09						
21/12/20	392 986	3,30E+09	2,66E+09	4,19E+09						
Média	335517									
Gtab(0,05;29)	0,5574									
Gtab(0,01;29)	0,4875									

Após a realização do teste de Grubbs foi possível verificar a existência de valores aberrantes em quase todas as situações em que a análise da assimetria e achatamento indicava a não normalidade da distribuição dos dados.

Nas Tabelas 21 e 22 estão apresentados o número de valores aberrantes que foi retirado de cada uma das situações e se estes eram valores extremos, um par de valores extremos, o mínimo ou o máximo.

Tabela 21: Número de valores aberrantes retirados aos dados das soluções padrão

	Áreas corrigidas			**Áreas absolutas**			**Concentração**	
	STD5			**STD5**			**STD5**	
	V	P		V	P		V	P
DIBP	2 (m)	0	**DEHP**	1 (M)	0	**DEHP**	4 (2m e 2M)	0
DBP	1 (m)	0		**STD20**		**DINP**	1 (M)	0
BBP	2 (1M e 1m)	0	**DBP**	0	0	**DIDP**	1 (M)	2 (M)
DEHP	2 (1M e 1m)	0	**BBP**	1 (M)	0			
DNOP	1 (m)	**0**	**DNOP**	0	0			
DNHP	1 (m)	**0**	**DNHP**	0	0			

V - valores extremos; P - pares de valores extremos; m – mínimo; M - máximo

*Tabela 22: Número de valores aberrantes retirados aos dados dos parâmetros **r**, **a** e **b** da curva de calibração*

	r			**a**			**b**	
	V	P		V	P		V	P
DIBP	1 (m)	0	**DINP**	0	0	**DIBP**	0	2 (m)
BBP	1 (m)	0	**DIDP**	0	0	**DINP**	2 (M)	0
DEHP	3 (m)	0				**DIDP**	2 (M)	0
DINP	3 (m)	4 (m)						
DNOP	0	2 (m)						
DIDP	3 (m)	0						
DNHP	2 (m)	0						

V - valores extremos; P - pares de valores extremos; m – mínimo; M - máximo

Tendo em conta os valores rejeitados com base no teste de Grubbs, fez-se uma nova avaliação da normalidade das distribuições, obtendo-se resultados mais favoráveis, indicativos que a distribuição do conjunto de dados se aproxima de uma distribuição normal. Esses resultados estão apresentados nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23: Resultados da análise das medidas de assimetria para as soluções padrão após o teste de Grubbs

Áreas corrigidas		**Áreas absolutas**		**Concentração**	
STD5		**STD5**		**STD5**	
DIBP	Normal	**DEHP**	Normal	**DEHP**	Não normal
DBP	Normal	**STD20**		**DINP**	Normal
BBP	Normal	**DBP**	Não normal	**DIDP**	Normal
DEHP	Normal	**BBP**	Normal		
DNOP	Normal	**DNOP**	Não normal		
DNHP	Normal	**DNHP**	Não normal		

*Tabela 24: Resultados da análise das medidas de assimetria para os parâmetros **r**, **a** e **b** da curva de calibração após o teste de Grubbs*

r		**a**		**b**	
DIBP	Normal	**DINP**	Não normal	**DIBP**	Normal
BBP	Não normal	**DIDP**	Não normal	**DINP**	Normal
DEHP	Normal			**DIDP**	Normal
DINP	Normal				
DNOP	Não normal				
DIDP	Normal				
DNHP	Normal				

Apesar de alguns compostos continuarem a apresentar uma não normalidade da distribuição dos dados, decidiu-se prosseguir para a construção das respetivas cartas de controlo, apesar da sua interpretação implicar uma maior cautela.

3.3. Cartas de controlo

Terminado o estudo da normalidade da distribuição dos dados prévios, procedeu-se à construção das cartas de controlo para avaliar as variáveis de controlo na determinação de ftalatos.

Os tipos de cartas construídas foram cartas de controlo de Shewhart, cartas de somas cumulativas e cartas de zonas. Para cada um dos oito compostos foram construídas nove cartas de controlo de cada tipo, para os padrões de 5 e 20 ppm, para os três conjuntos de dados referidos anteriormente, áreas absolutas, áreas corrigidas e concentração, e para os parâmetros da curva de calibração, *r*, *a* e *b*.

Na Tabela 25 encontram-se, a título de exemplo, os dados usados para a determinação da amplitude móvel e o resultado obtido para o valor médio das amplitudes referentes às áreas de pico absolutas para o padrão 5 ppm do composto DIDP, assim como o valor obtido para o desvio padrão estimado.

Tabela 25: Valores usados na determinação da amplitude móvel, média de amplitudes e desvio padrão estimado e o respetivo resultado para o padrão 5 ppm do composto DIBP

Dia	Área absoluta	Amplitude Móvel	$\overline{R}$	d_2	σ
25/03/20	328 090		25286	1,128	22417
08/04/20	319 622	8468			
14/04/20	328 090	8468			
15/04/20	256 901	71189			
23/04/20	313 629	56728			
07/05/20	337 255	23626			
08/05/20	337 255	0			
19/05/20	345 139	7884			
28/05/20	385 860	40721			
03/06/20	395 140	9280			
18/06/20	433 131	37991			
02/07/20	425 430	7701			
03/07/20	433 703	8273			
09/07/20	398 624	35079			
23/07/20	366 857	31767			
29/07/20	319 580	47277			
06/08/20	298 177	21403			
13/08/20	263 641	34536			
15/09/20	259 133	4508			
28/09/20	256 316	2817			
02/10/20	257 607	1291			
13/10/20	323 257	65650			
23/10/20	307 556	15701			
28/10/20	294 696	12860			
04/11/20	346 788	52092			
06/11/20	318 539	28249			
19/11/20	323 485	4946			
25/11/20	363 518	40033			
21/12/20	392 986	29468			

Na Tabela 26 estão apresentados os valores obtidos para os limites das cartas de controlo de indivíduos, tal como os limites da carta de controlo de amplitudes para a concentração de 5 ppm do composto DIBP.

Tabela 26: Valores obtidos para os limites das cartas de controlo de amplitudes e de indivíduos

Carta	LSC	LSA	LIA	LIC
Médias	402767	380351	290684	268268
Amplitudes	82609	63518	0	0

Na Tabela 27 encontram-se todos os valores do desvio padrão estimado para os diferentes compostos e para os diferentes conjuntos de dados.

Tabela 27: Valores do desvio padrão estimado para todos os compostos e diferentes conjuntos de dados

	Áreas Absolutas		Áreas corrigidas		Concentração		r	a	b
	STD5	STD20	STD5	STD20	STD5	STD20			
DIBP	22417	93269	0,033	0,130	0,49	1,73	0,0025	0,0054	0,0549
DBP	30816	107804	0,037	0,140	0,44	1,58	0,0031	0,0064	0,0935
BBP	16202	55670	0,019	0,058	0,60	1,69	0,0052	0,0037	0,0495
DEHP	31853	85462	0,036	0,107	0,76	1,77	0,0042	0,0051	0,0665
DINP	5806	11084	0,006	0,014	1,51	3,98	0,0142	0,0003	0,0047
DNOP	31983	106972	0,036	0,109	0,54	1,51	0,0027	0,0069	0,1166
DIDP	4964	10248	0,005	0,013	1,62	4,09	0,0273	0,0003	0,0049
DNHP	32881	126321	0,038	0,132	0,48	1,49	0,0034	0,0048	0,0456

3.3.1. Cartas de controlo

Devido à enorme quantidade de cartas de controlo que foram elaboradas para este relatório (> 200), neste capítulo decidiu-se apenas apresentar as cartas relativas ao conjunto de dados da concentração, uma vez que este representa o produto final de todo o processo, sendo o parâmetro que é apresentado ao cliente.

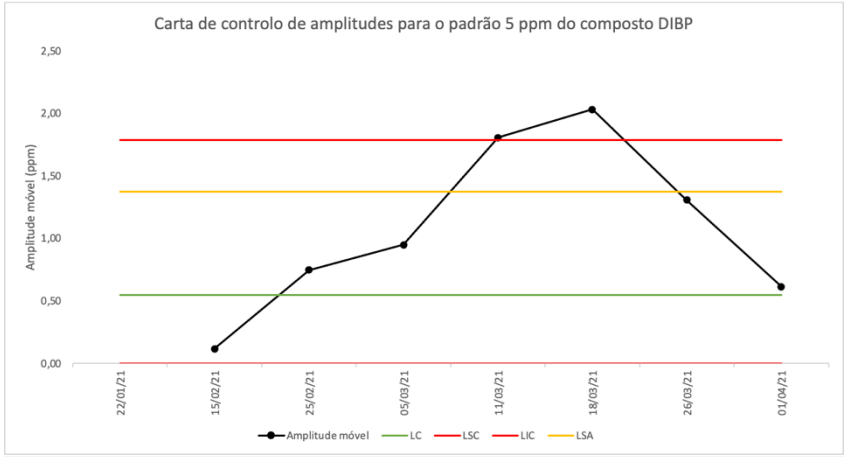
As cartas para os restantes conjuntos de dados e para os parâmetros da curva de calibração estão apresentadas no Anexo 4 a 8.

3.3.1.1. Cartas de controlo para o composto DIBP

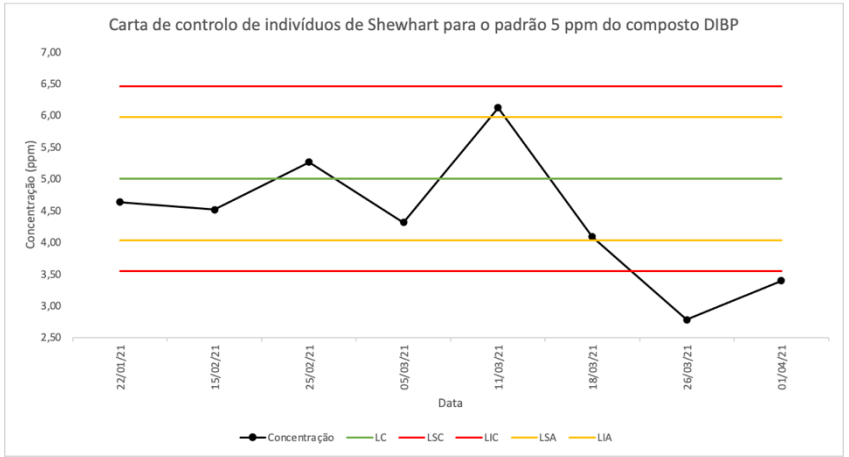
3.3.1.1.1. Cartas de controlo para o padrão 5 ppm

Na Figura 26 encontram-se as cartas de controlo referentes ao padrão 5 ppm do composto DIBP.

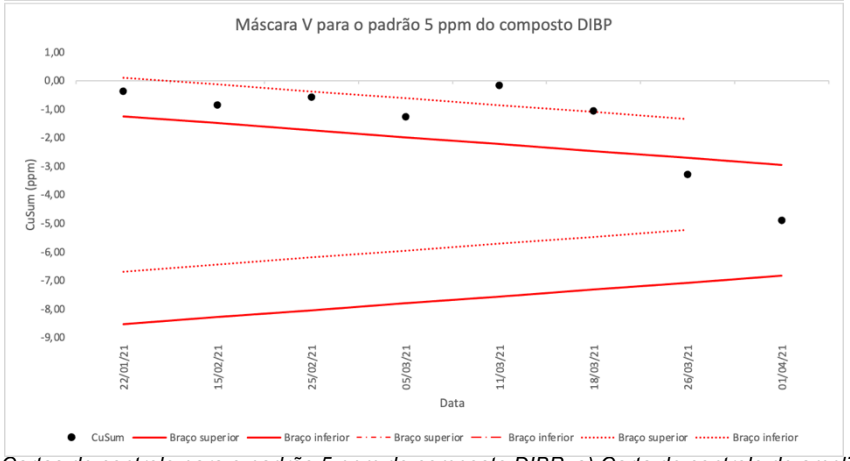
a)



b)



c)



d)

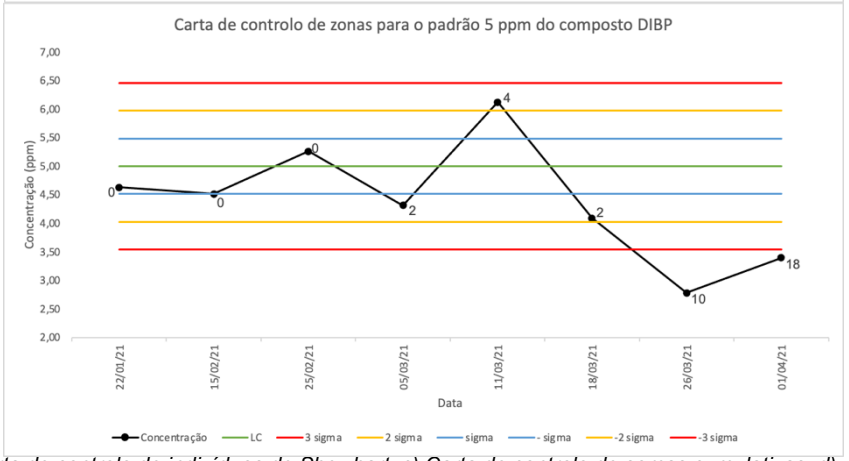


Figura 26: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Ao analisar a carta de controlo de amplitudes podemos verificar que os resultados para as amplitudes móveis estão dentro dos valores esperados até ao dia 5 de Março. Nos dias 11 e 18 de Março os resultados obtidos para as amplitudes móveis encontram-se acima do limite superior de controlo, o que indica que nesses dias algo aconteceu que afetou a variabilidade do processo. A partir do dia 26 de Março, os resultados para as amplitudes móveis voltam a estar dentro dos valores esperados.

Na carta de controlo de indivíduos de Shewhart podemos ver que os resultados obtidos se mantiveram dentro dos valores esperados até ao dia 18 de Março. Apesar de a carta de controlo de amplitudes indicar que algo aconteceu nos dias 11 e 18 de Março, isso não afetou a carta de controlo de indivíduos de Shewhart, indicando que nesses dias o processo se manteve sob controlo. No entanto, no dia 26 de Março, o resultado obtido para o valor individual encontra-se abaixo do limite inferior de controlo, indicando perda de controlo nesses dias.

A máscara V, quando centrada no dia 26 de Março, indica que nestes dias o processo não se manteve sob controlo, uma vez que existem pontos acima do braço superior da máscara.

A carta de controlo de zonas indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. O resultado obtido no dia 26 de Março encontra-se abaixo do limite -3σ e com um valor de soma cumulativa igual a 10, o que indica que nesse dia algo aconteceu e afetou o processo, fazendo com que este não se tivesse mantido sob controlo.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart, de somas cumulativas e de zonas mostram um comportamento semelhante. Todas elas indicam a mesma situação em que o processo não se manteve em controlo e todas detetaram essa situação ao mesmo tempo.

As cartas de controlo devem ser utilizadas no dia-a-dia de um laboratório, ou seja, os resultados devem ser inseridos nas cartas no próprio dia em que foram obtidos, para que se possa intervir ao mínimo indício de perda de controlo. No entanto, o laboratório ainda não está a usar cartas de controlo para este método, e por isso as cartas presentes neste relatório foram analisadas apenas depois de obtidos todos os resultados nelas presentes. Como a análise das cartas não foi feita diariamente, não foi razoável tirar conclusões para o dia 1 de Abril, uma vez que no dia 26 de Março não foi feita nenhuma verificação do processo para se perceber qual a causa do desvio identificado nesse dia.

3.3.1.1.2. Cartas de controlo para o padrão 20 ppm

Na Figura 27 as cartas de controlo referentes ao padrão 20 ppm do composto DIBP.

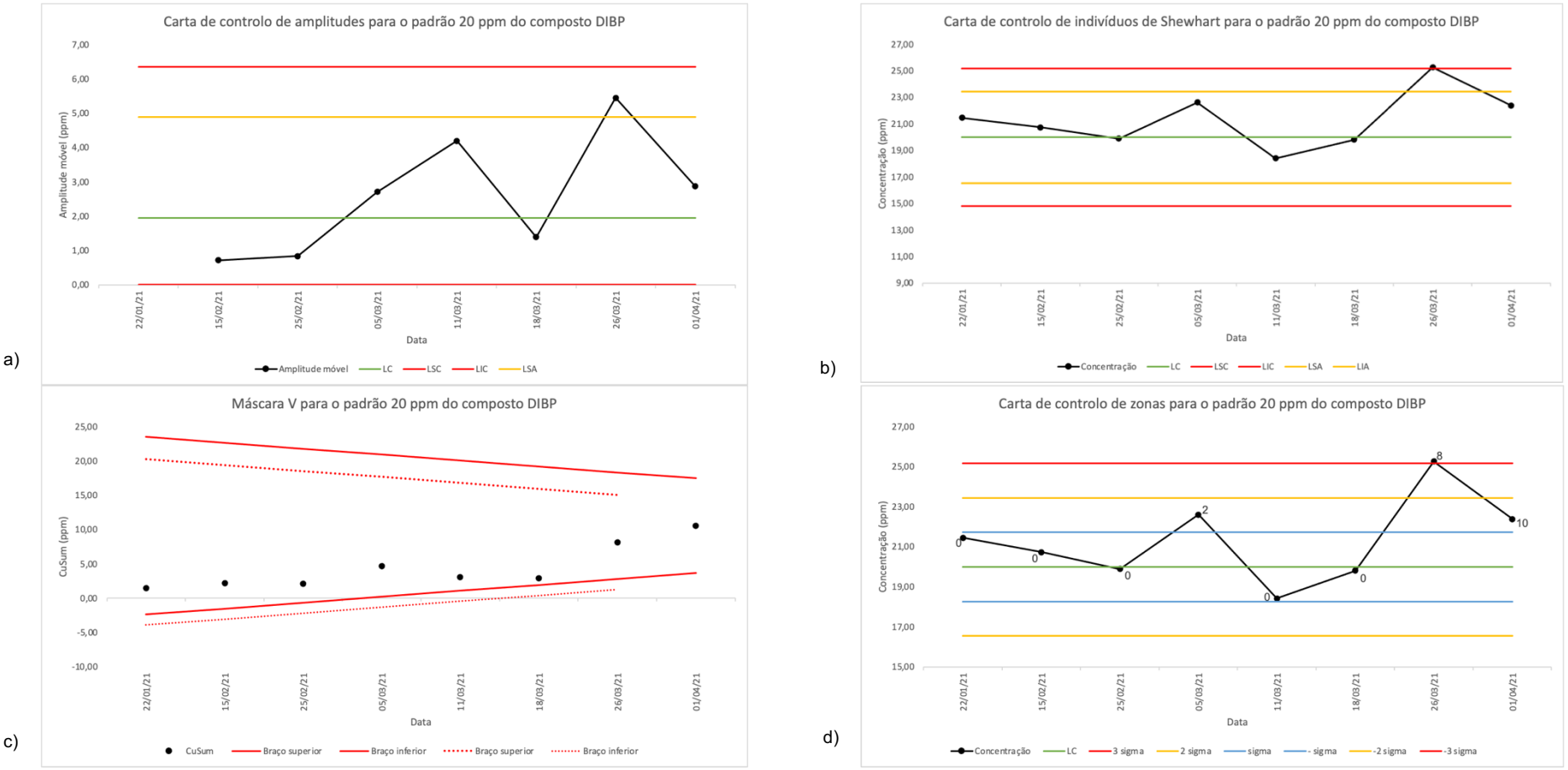


Figura 27: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra que ao longo do tempo em que decorreu a análise, a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois não existe nenhum ponto fora dos limites de controlo, nem nenhum conjunto de sete pontos com uma tendência crescente, decrescente ou do mesmo lado da linha central.

Na carta de controlo de indivíduos de Shewhart podemos ver que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. O resultado obtido no dia 26 de Março encontra-se acima do limite superior de controlo, indicando que o processo foi afetado tendo perdido o controlo nesse dia.

A máscara V indica que o processo se manteve sob controlo durante o período em que se deu a análise, uma vez que todos os pontos se encontram dentro dos braços da máscara.

Através da carta de controlo de zonas foi possível verificar que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março, tendo algo acontecido no dia 26 de Março que fez com o resultado obtido ficasse acima do limite superior e com uma soma cumulativa igual a 8, estando por isso, nesse dia, fora de controlo.

Pelo motivo referido anteriormente, não foi possível tirar conclusões para o resultado obtido no dia 1 de Abril.

As cartas de controlo de indivíduos Shewhart e de zonas são concordantes, identificando a mesma situação de perda de controlo e ao mesmo tempo. No entanto, a máscara V não apresenta o mesmo tipo de comportamento, indicando que o processo se manteve sob controlo ao longo do tempo.

3.3.1.2. Cartas de controlo para o composto DBP

3.3.1.2.1. Cartas de controlo para o padrão 5 ppm

Na Figura 28 encontram-se as cartas de controlo referentes ao padrão 5 ppm do composto DBP.

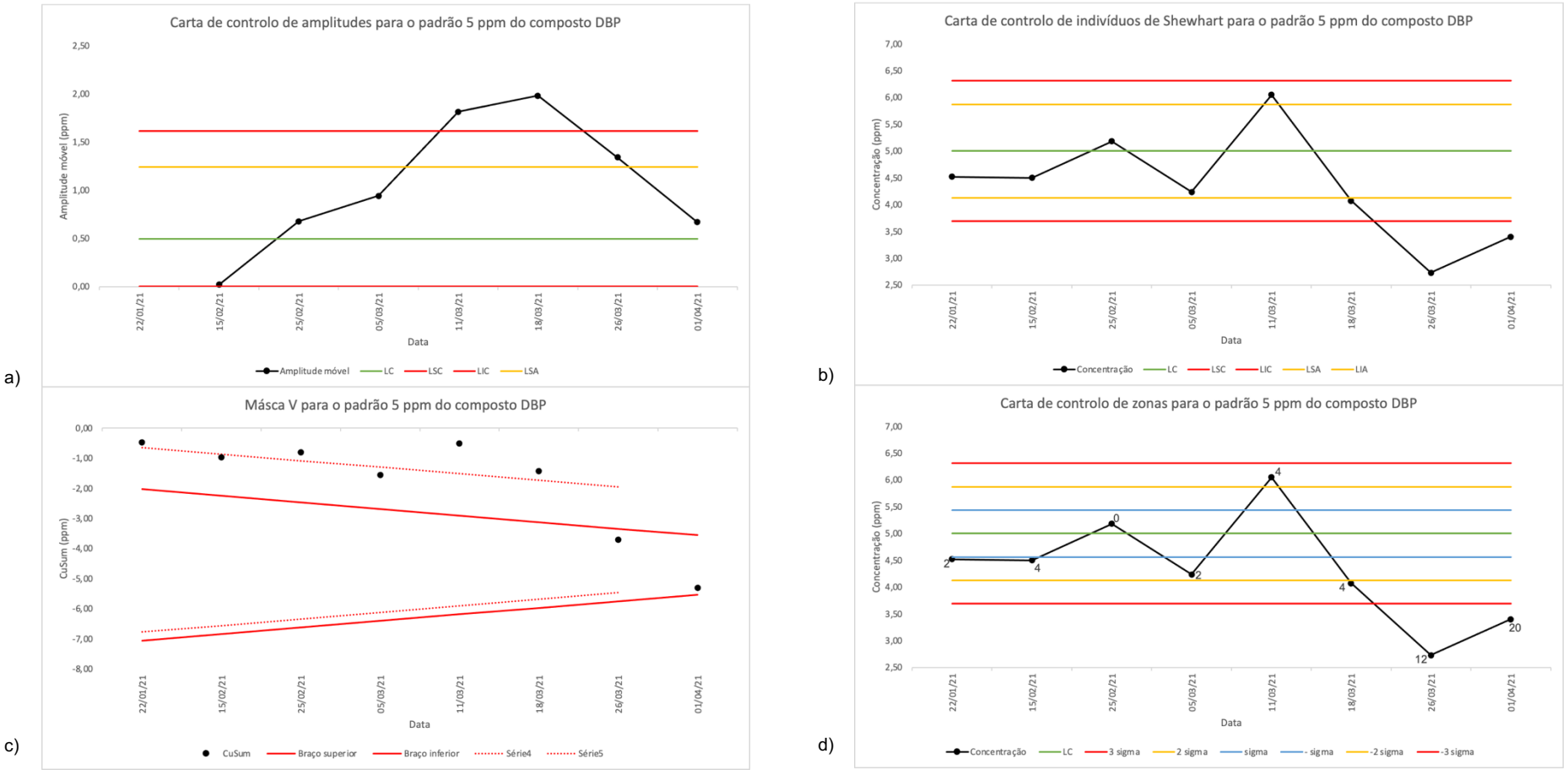


Figura 28: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo até ao dia 5 de Março, e indica que algo aconteceu nos dias 11 e 18 de Março pois os resultados encontram-se acima do limite superior de controlo. A partir do dia 26 de Março, os resultados para as amplitudes móveis voltam a estar dentro dos valores esperados.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março, e que no dia 26 de Março, o resultado obtido para o valor individual ficou abaixo do limite inferior de controlo, indicando perda de controlo nesse dia.

A máscara V, quando centrada no dia 26 de Março, indica que nesse dia o processo não se manteve sob controlo, uma vez que existem pontos acima do braço superior da máscara.

A carta de controlo de zonas indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março, e que no dia 26 de Março o processo foi afetado por algum acontecimento, pois o resultado obtido nesse dia encontra-se abaixo do limite inferior e com um valor de soma cumulativa de 12, indicando perda de controlo.

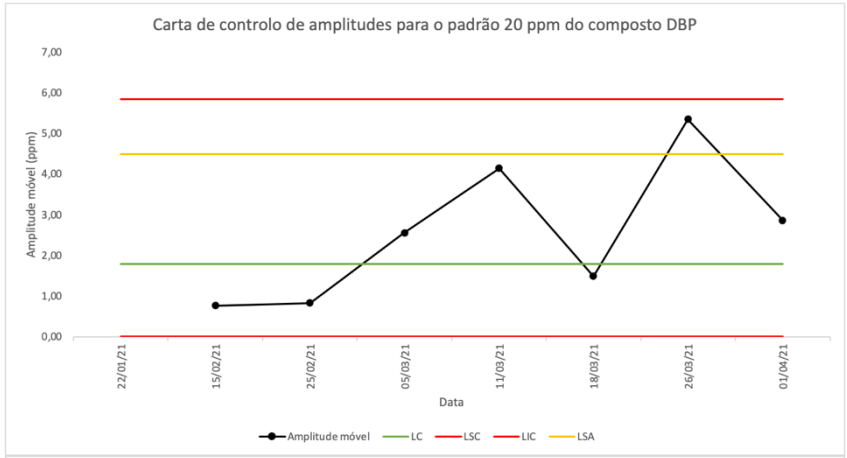
Mais uma vez não foi possível tirar conclusões quanto ao resultado obtido no dia 1 de Abril.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart, de somas cumulativas e de zonas mostram um comportamento semelhante, indicando as mesmas situações em que o processo não se manteve em controlo e detetando essas situações ao mesmo tempo.

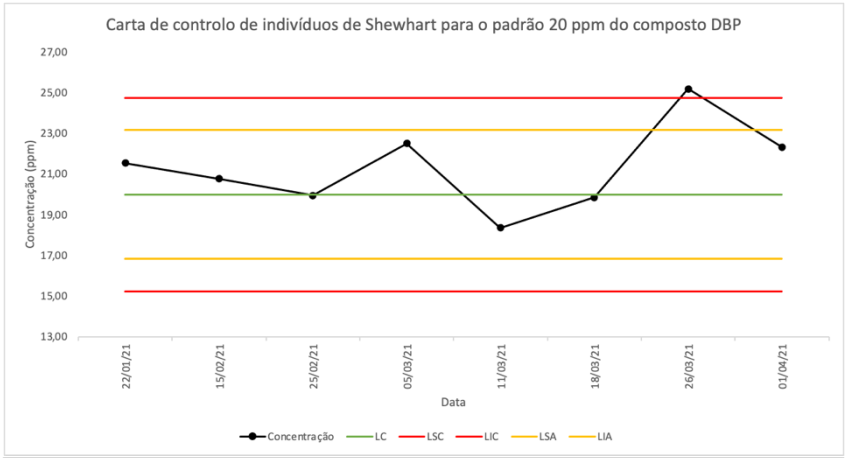
3.3.1.2.2. Cartas de controlo para o padrão 20 ppm

Na Figura 29 encontram-se as cartas para o padrão 20 ppm do composto DBP.

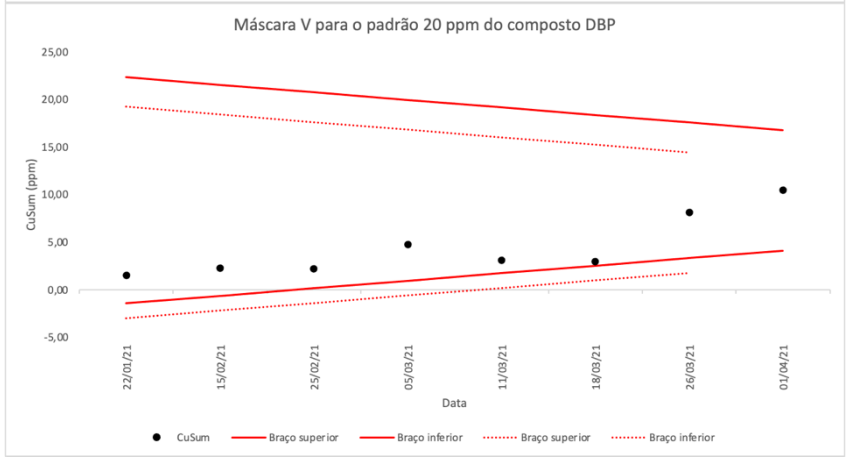
a)



b)



c)



d)

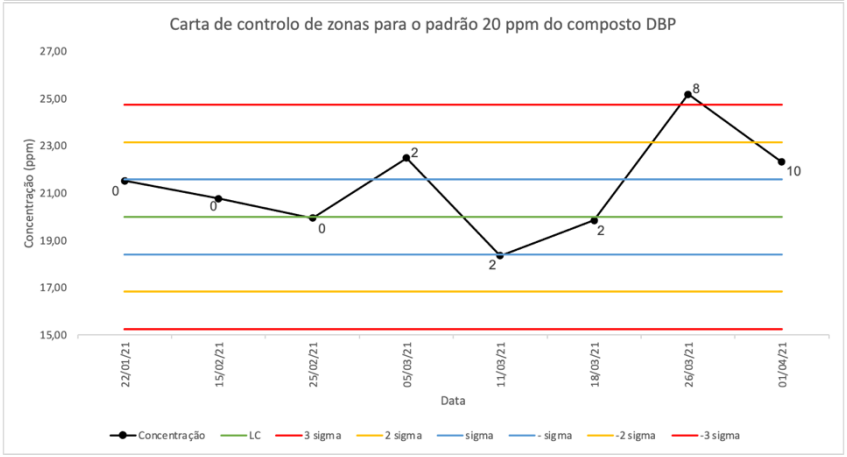


Figura 29: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois nenhuma das regras de interpretação foi quebrada.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. É possível verificar que no dia 26 de Março o processo sofreu alguma alteração, pois o resultado obtido encontra-se acima do limite superior, tendo perdido o controlo nesse dia.

A máscara V indica que o processo se manteve sob controlo durante o período em que se deu a análise, pois todos os pontos se encontram dentro dos braços da máscara.

A carta de controlo de zonas mostra que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março e que no dia 26 o resultado obtido encontra-se acima do limite superior e com uma soma cumulativa igual a 8, estando por isso, nesse dia, fora de controlo.

Pelo motivo já referido, não foi possível tirar conclusões quanto os resultados obtidos após a situação de perda de controlo no dia 26 de Março.

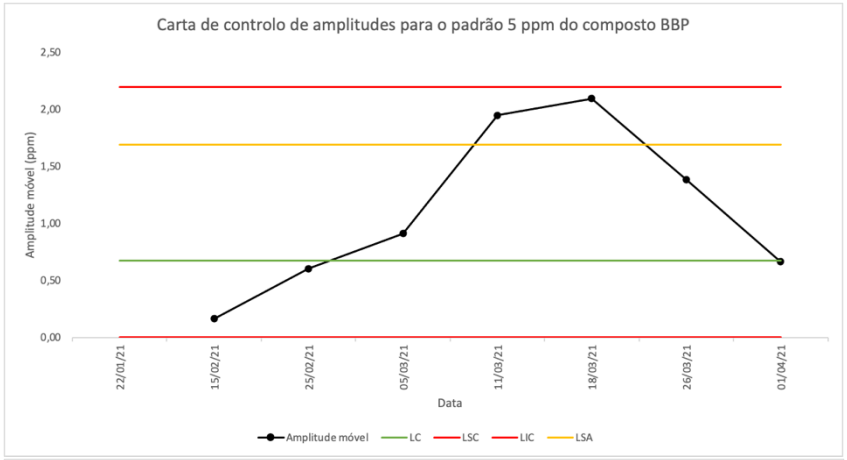
As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart e de zonas são concordantes. Ao contrário do que seria de esperar, a máscara V não apresenta o mesmo tipo de comportamento, indicando que o processo se manteve sob controlo ao longo do tempo.

3.3.1.3. Cartas de controlo para o composto BBP

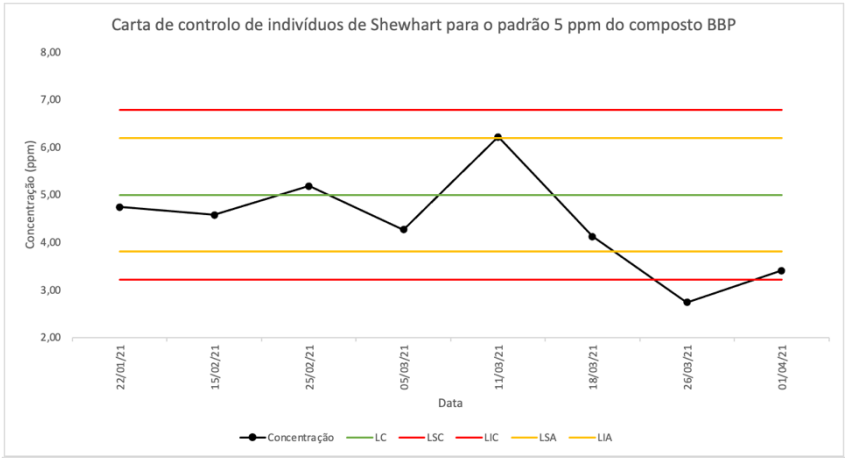
3.3.1.3.1. Cartas de controlo para o padrão 5 ppm

Na Figura 30 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto BBP.

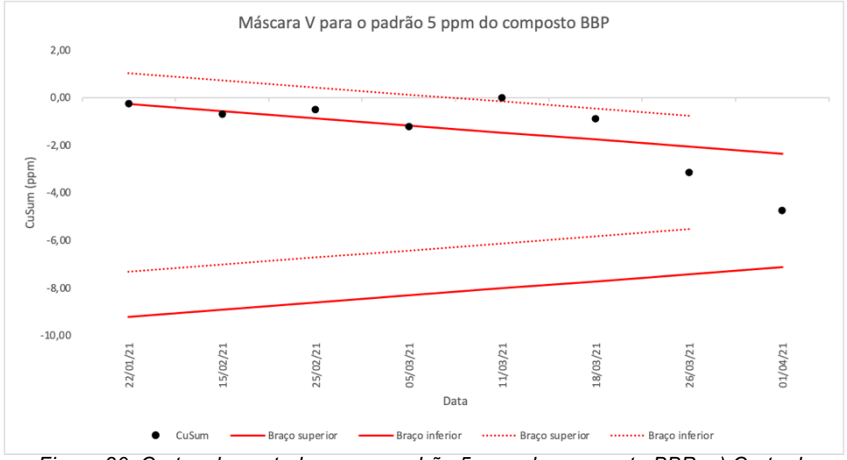
a)



b)



c)



d)

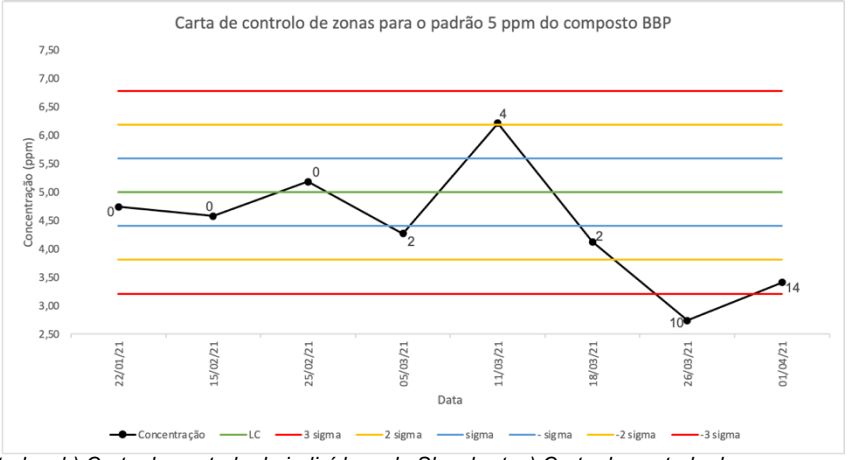


Figura 30: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois não existem pontos fora dos limites de controlo nem um conjunto de 7 pontos numa linha crescente, decrescente ou todos do mesmo lado da linha central.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. O resultado do dia 26 de Março encontra-se abaixo do limite inferior de controlo, o que indica que, nesse dia, o processo não estava sob controlo, que foi afetado por algum acontecimento estranho.

Através da máscara V podemos verificar que, quando esta se encontra centrada no dia 26 de Março, existem pontos acima do braço superior, o que indica que nesse dia o processo não se manteve sob controlo.

A carta de controlo de zonas mostra que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. O ponto referente ao resultado do dia 26 de Março encontra-se abaixo do limite de controlo e obtendo um valor de soma cumulativa de 8, o que indica que nesse dia o processo não se manteve sob controlo.

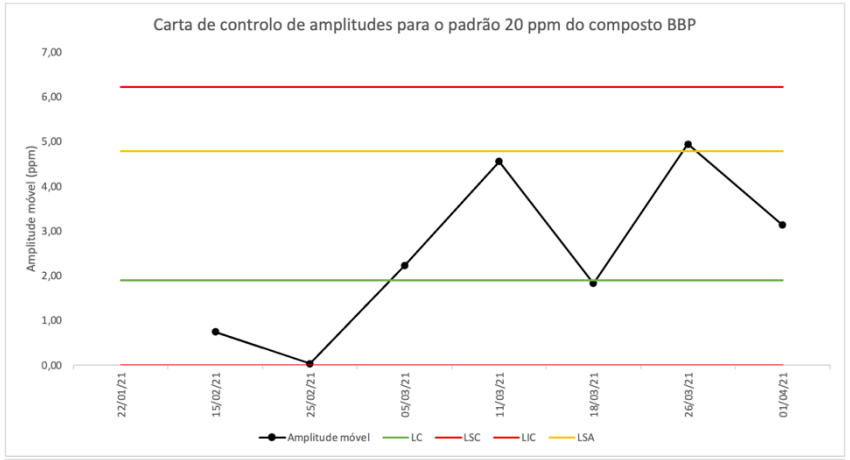
O resultado obtido no dia 1 de Abril volta a ser questionável, pois no dia 26 de Março não foi feita uma verificação do processo para determinar a causa do desvio.

Mais uma vez as cartas de controlo voltam a ter um comportamento semelhante., identificando ao mesmo tempo a mesma situação de perda de controlo.

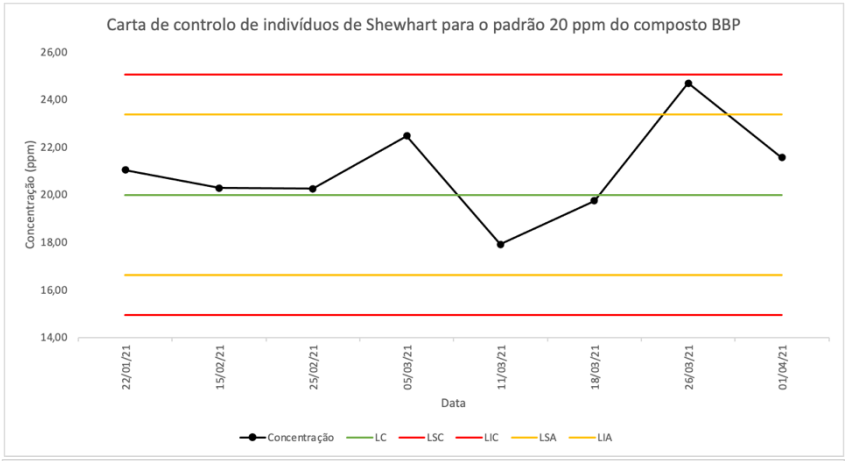
3.3.1.3.2. Cartas de controlo para o padrão 20 ppm

Na Figura 31 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto BBP.

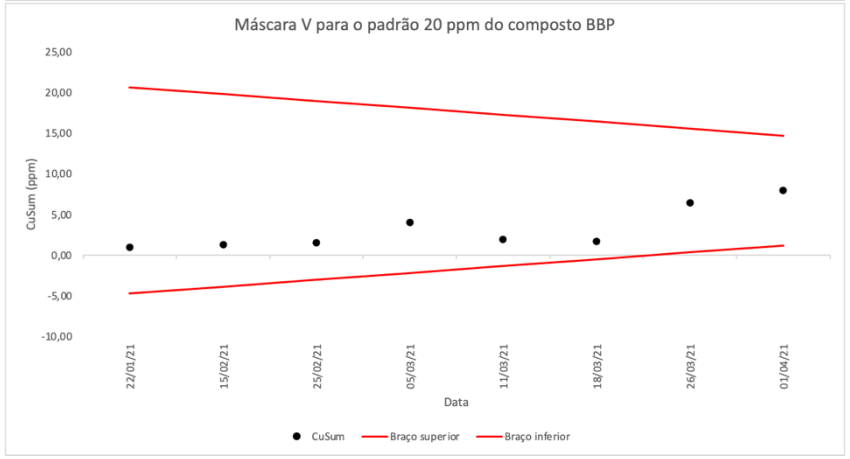
a)



b)



c)



d)

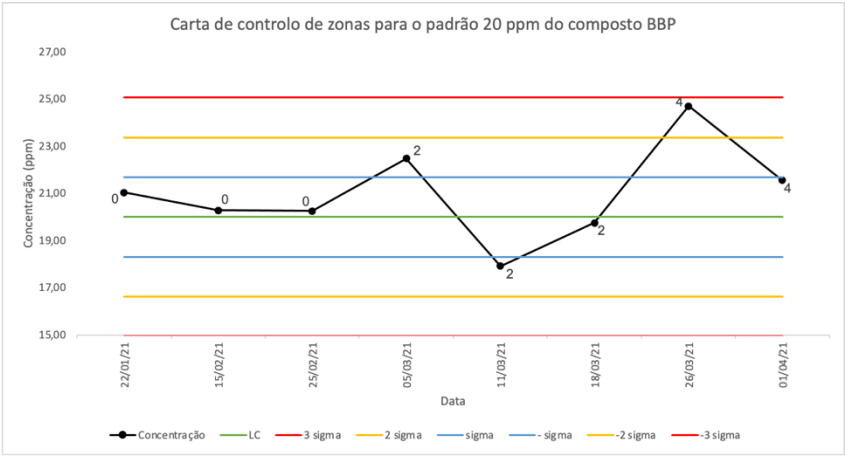


Figura 31: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois não existem pontos fora dos limites de controlo nem um conjunto de 7 pontos numa linha crescente, decrescente ou todos do mesmo lado da linha central.

A carta de controlo de indivíduos Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo, pois não existe nenhum ponto fora dos limites de controlo, nem nove pontos consecutivos do mesmo lado da linha central, nem seis pontos consecutivos em sentido ascendente ou descendente, catorze pontos crescendo ou decrescendo aleatoriamente, dois de três nem quatro de cinco pontos consecutivos na zona A do mesmo lado da linha central, quinze pontos consecutivos na zona C nem oito pontos de ambos os lados da linha central sem nenhum na zona C.

A máscara V também indica que o processo se manteve em controlo ao longo do tempo uma vez que não existe nenhum ponto fora dos braços da máscara.

A carta de controlo de zonas indica que o processo se manteve em controlo ao longo do tempo, pois não existem pontos acima ou abaixo dos limites $\pm 3\sigma$ nem somas cumulativas iguais ou superiores a oito.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart, de somas cumulativas e de zonas são concordantes, indicando todas que o processo se manteve sob controlo ao longo tempo.

3.3.1.4. Cartas de controlo para o composto DEHP

3.3.1.4.1. Cartas de controlo para o padrão 5 ppm

Na Figura 31 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DEHP.

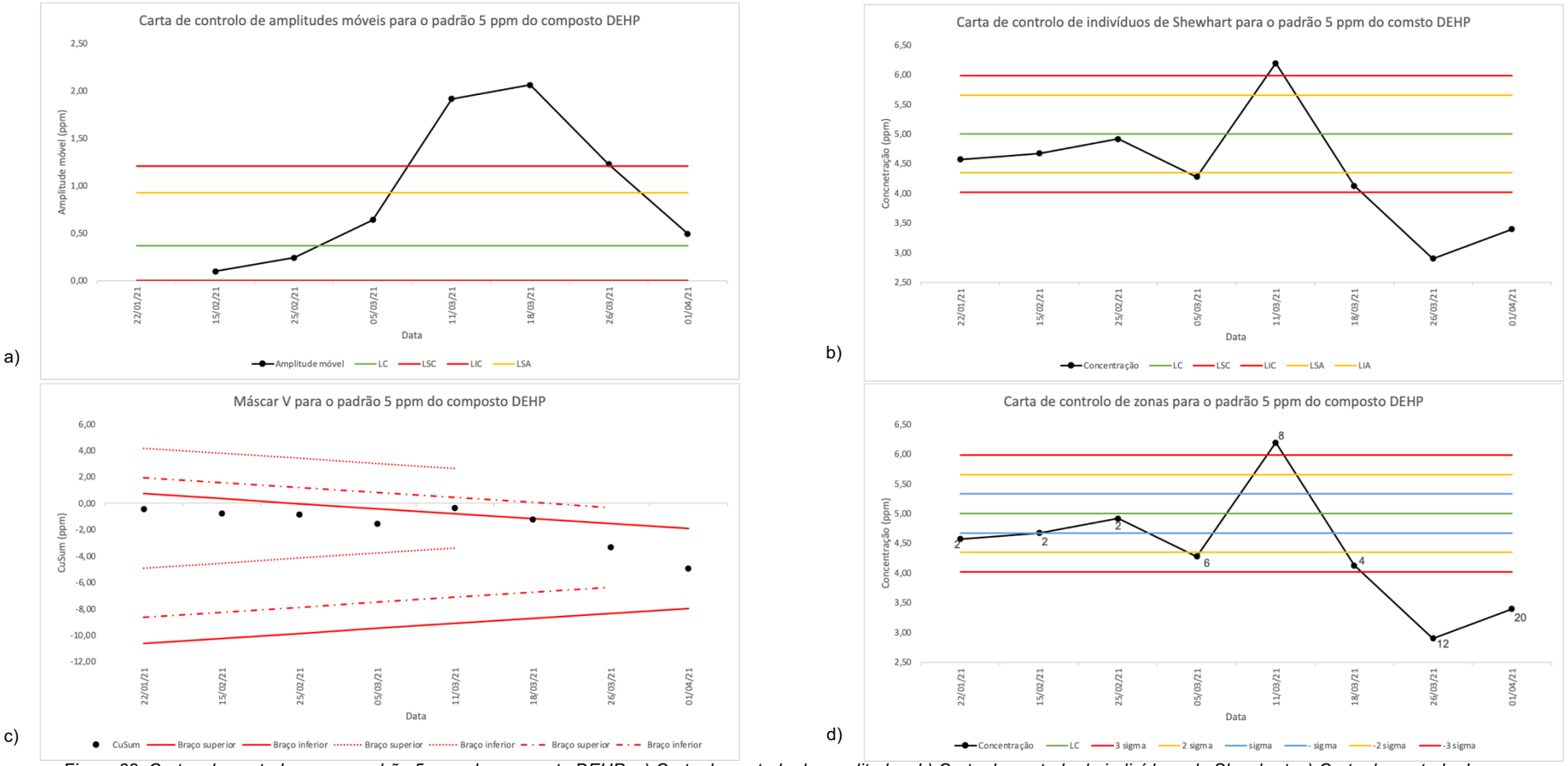


Figura 32: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo até ao dia 5 de Março, e que no dia 11 e 18 de Março o processo não se manteve sob controlo, pois os resultados encontram-se acima do limite superior de controlo. A partir do dia 26 de Março, os resultados para as amplitudes móveis voltam a estar dentro dos valores esperados.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 5 de Março. O resultado obtido no dia 11 de Março encontra-se acima do limite superior de controlo indicando que nesse dia o processo não se manteve sob controlo. A perda de controlo no dia 11 de Março coincide com a perda de controlo identificada pela carta de controlo de amplitudes, o que leva a uma interpretação cautelosa da carta de controlo de indivíduos de Shewhart. Mas, como no dia 11 de Março não foi feita nenhuma correção ao processo, volta a não ser possível tirar conclusões quantos aos resultados obtidos a partir deste dia.

A máscara V indica que o processo perdeu o controlo apenas no dia 1 de Abril, pois apenas nesse dia existem pontos acima do braço superior.

A carta de controlo de zonas indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 5 de Março, para o dia 11 de Março, o resultado obtido encontra-se acima do limite de controlo e com uma soma cumulativa de 8, o que indica uma situação fora de controlo. Tal como acontece nas cartas de controlo de indivíduos de Shewhart, e pelo mesmo motivo, não foi possível tirar conclusões quantos aos resultados obtidos a partir do dia 11 de Março.

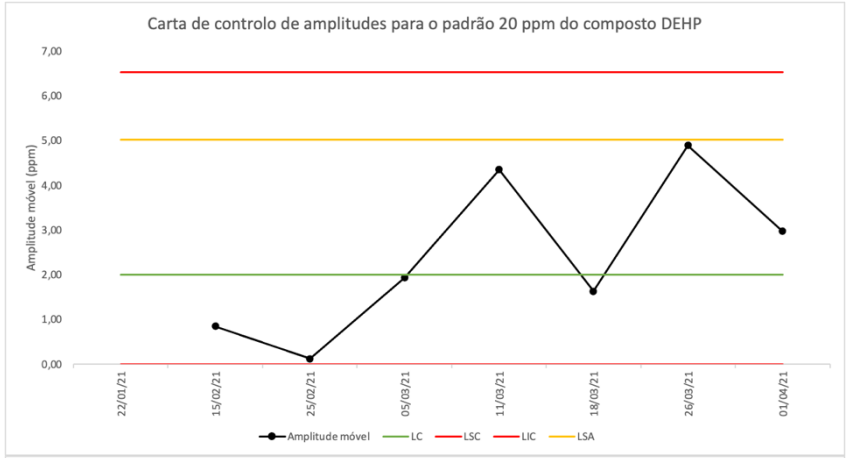
As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart e de zonas têm um comportamento semelhante, identificando a mesma situação de perda de controlo e ao mesmo tempo. A máscara V não é concordante com as outras duas, indicando apenas perda de controlo no dia 1 de Abril.

O conjunto de dados da solução padrão de 5ppm para o composto DEHP, foi um dos conjuntos para os quais não foi possível garantir a normalidade da distribuição dos dados, o que significa que a não normalidade da distribuição pode estar a afetar a carta de controlo.

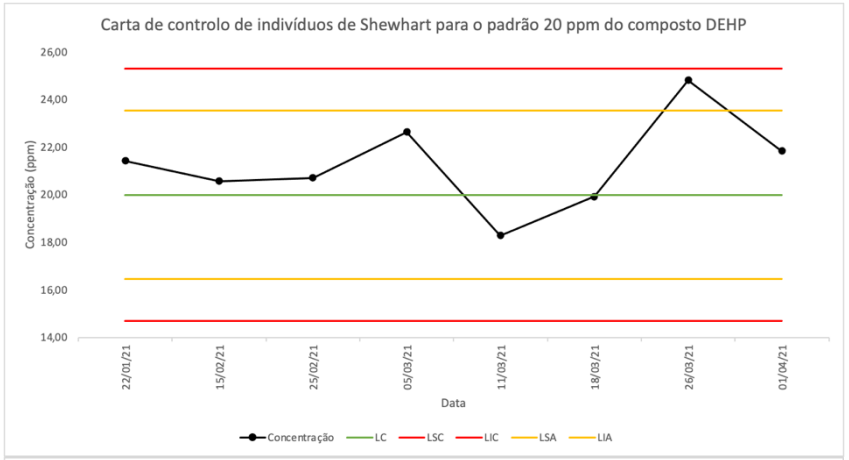
3.3.1.4.2. Carta de controlo para o padrão 20 ppm

Na Figura 33 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DEHP.

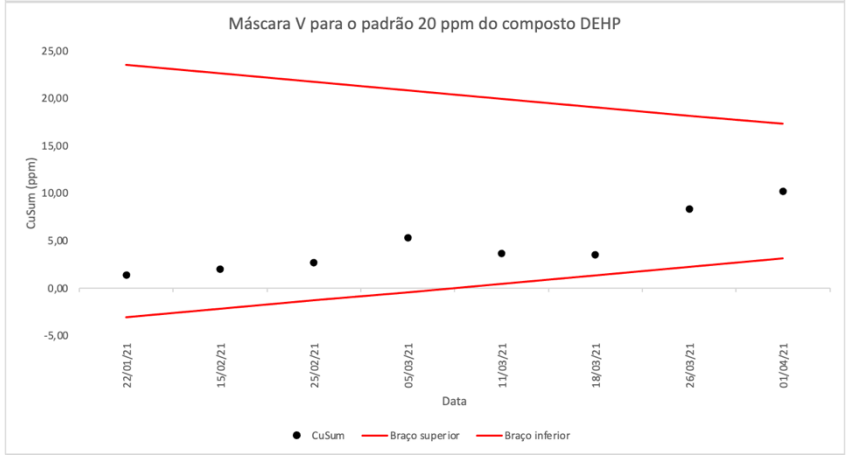
a)



b)



c)



d)

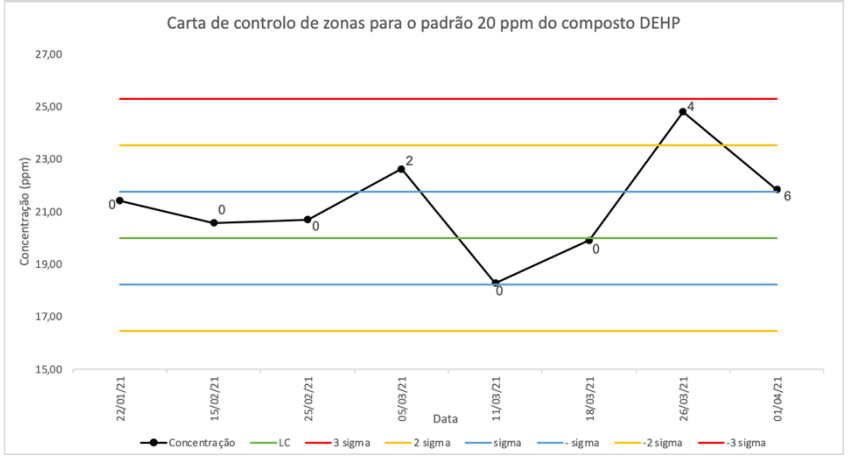


Figura 33: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois não existem pontos fora dos limites de controlo nem um conjunto de 7 pontos numa linha crescente, decrescente ou todos do mesmo lado da linha central.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo, pois nenhuma das regras de interpretação das cartas foi quebrada.

A máscara V também indica que o processo se manteve em controlo ao longo do tempo uma vez que não existe nenhum ponto fora dos braços da máscara.

A carta de controlo de zonas indica que o processo se manteve em controlo ao longo do tempo, pois não existem pontos fora dos limites de controlo nem somas cumulativas iguais ou superiores a oito.

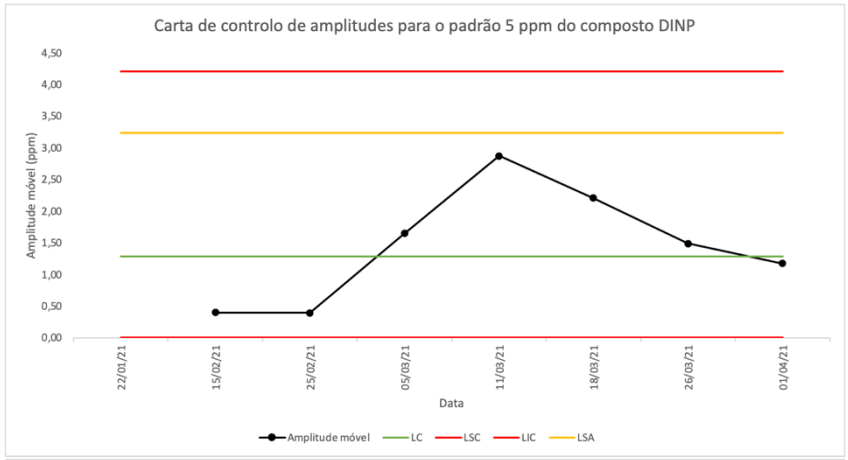
As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart, de somas cumulativas e de zonas são concordantes, indicando todas que o processo se manteve sob controlo ao longo tempo.

3.3.1.5. Cartas de controlo para o composto DINP

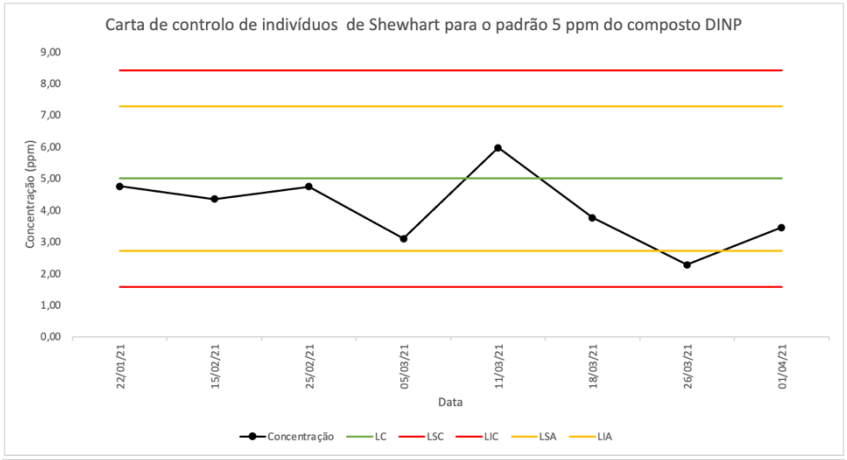
3.3.1.5.1. Cartas de controlo para o padrão 5 ppm

Na Figura 34 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DINP.

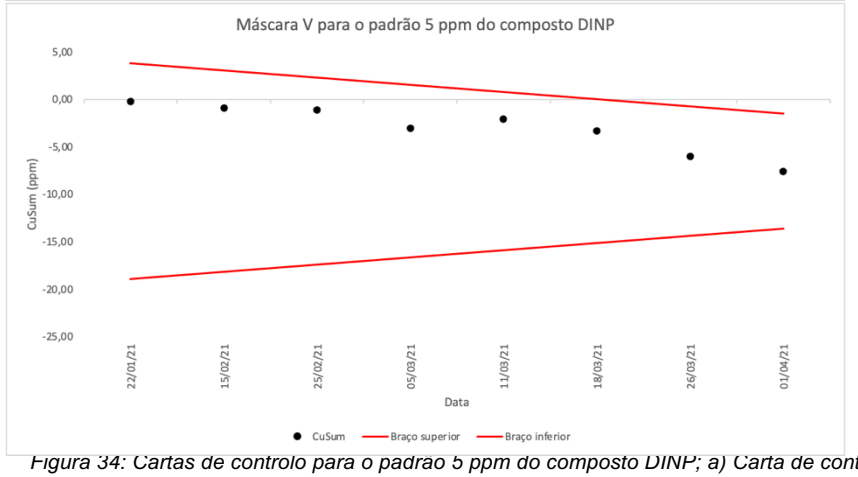
a)



b)



c)



d)

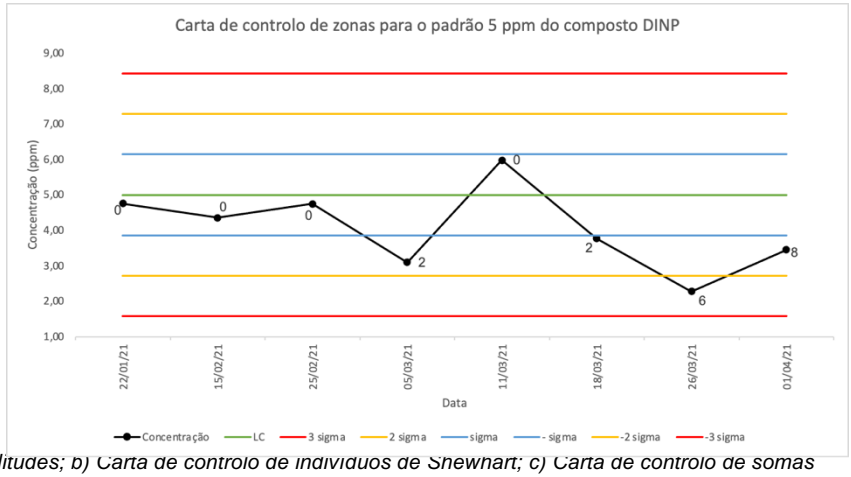


Figura 34: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes para o composto DINP mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois não existem pontos fora dos limites de controlo nem um conjunto de 7 pontos numa linha crescente, decrescente ou todos do mesmo lado da linha central.

A carta de controlo de indivíduos Shewhart indica que o processo se encontra sob controlo, pois nenhuma das regras de interpretação das cartas foi quebrada.

A máscara V também indica que o processo se manteve em controlo ao longo do tempo uma vez que não existe nenhum ponto fora dos braços da máscara.

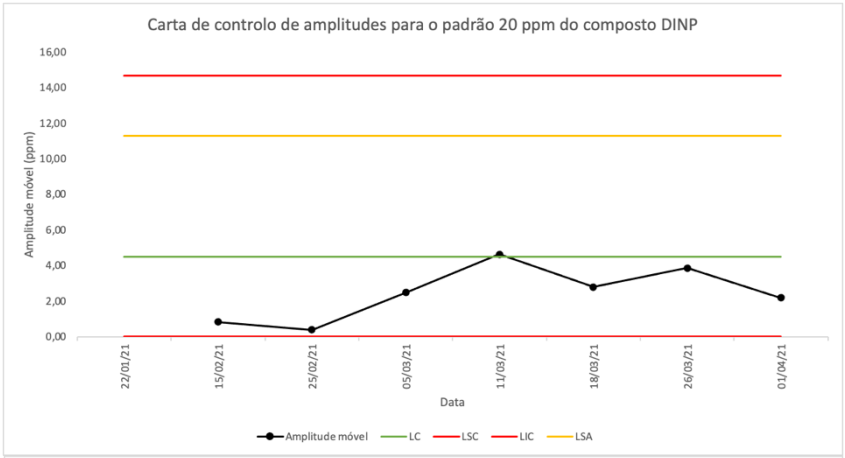
Tal como acontece nas outras cartas, a carta de controlo de zonas também indica que o processo se manteve em controlo ao longo do tempo, pois nenhuma das suas regras de interpretação foi quebrada.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart, de somas cumulativas e de zonas apresentam um comportamento semelhante, indicando todas que o processo se manteve sob controlo ao longo tempo.

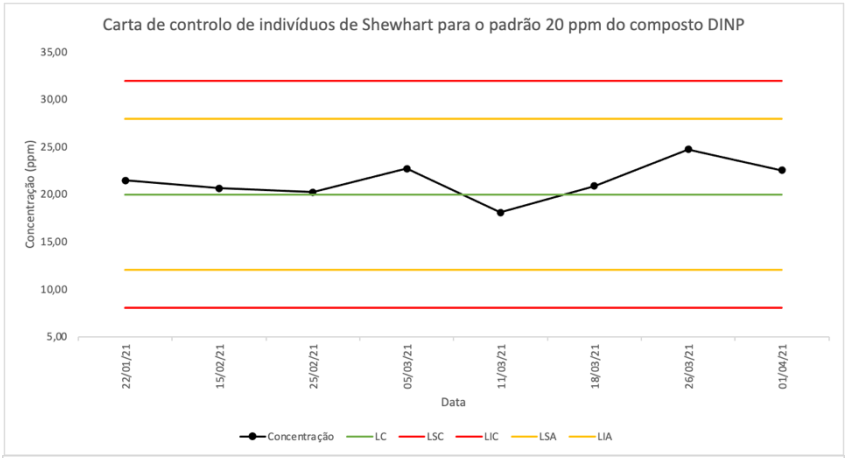
3.3.1.5.2. Cartas de controlo para o padrão 20 ppm

Na Figura 35 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DINP.

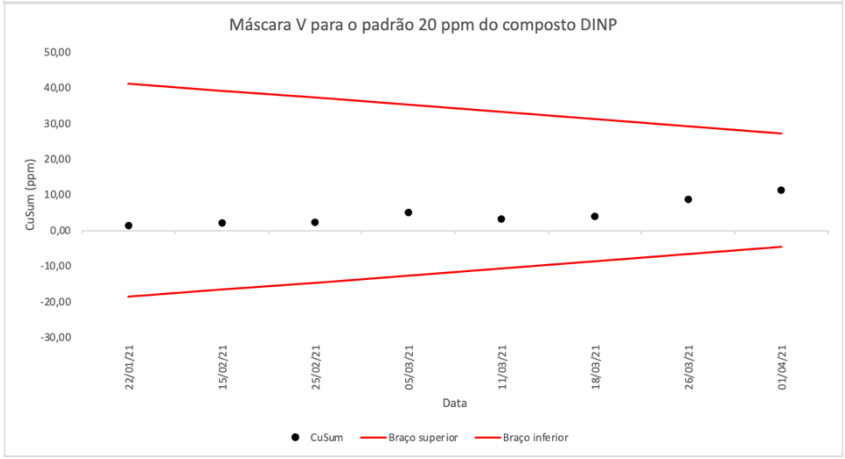
a)



b)



c)



d)

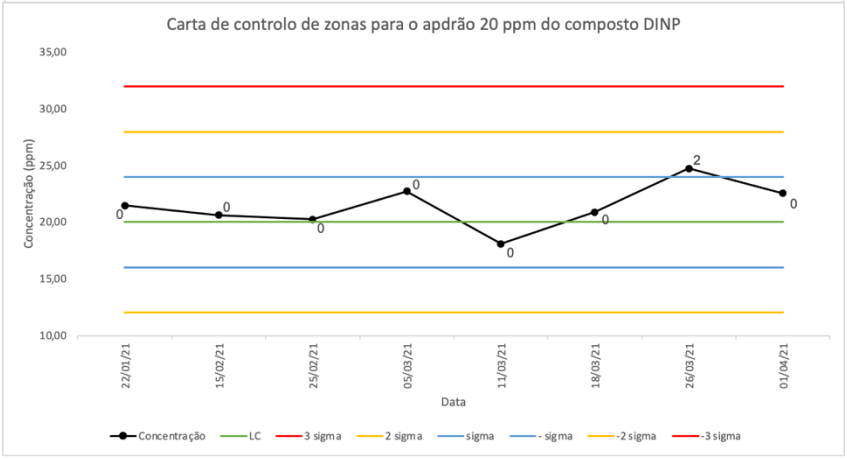


Figura 35: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Analisando a carta de controlo de amplitudes, verifica-se que apesar de todos os pontos se encontrarem dentro dos limites de controlo o processo não se manteve sob controlo ao longo do tempo. Todos os pontos encontram-se abaixo da linha central, quebrando assim uma das regras de interpretação, e indicando que a variabilidade do processo não se manteve sob controlo ao longo do tempo.

A carta de controlo de indivíduos indica que o processo se manteve sob controlo ao longo do tempo, pois nenhuma das regras de interpretação das cartas foi quebrada.

A máscara V também indica que o processo se manteve em controlo ao longo do tempo uma vez que não existe nenhum ponto fora dos braços da máscara.

A carta de controlo de zonas mostra que o processo se manteve sob controlo pois todos os pontos estão dentro dos limites de controlo e nenhum valor de somas cumulativas ultrapassa o valor oito.

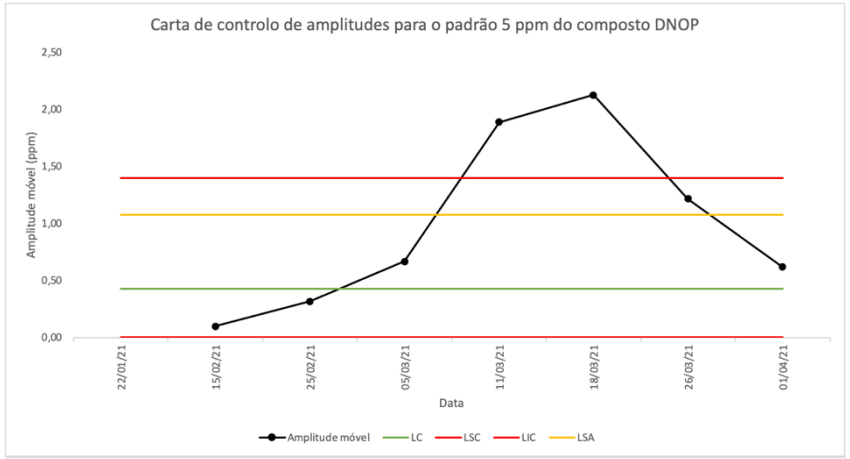
As cartas de controlo de indivíduos, de somas cumulativas e de zonas são todas concordantes, indicando que o processo se manteve sob controlo ao longo do tempo.

3.3.1.6. Cartas de controlo para o composto DNOP

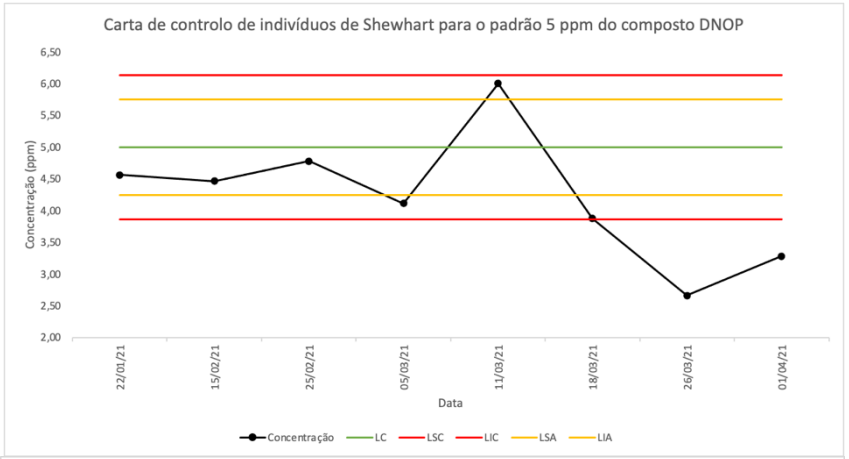
3.3.1.6.1. Cartas de controlo para o padrão 5 ppm

Na Figura 36 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNOP.

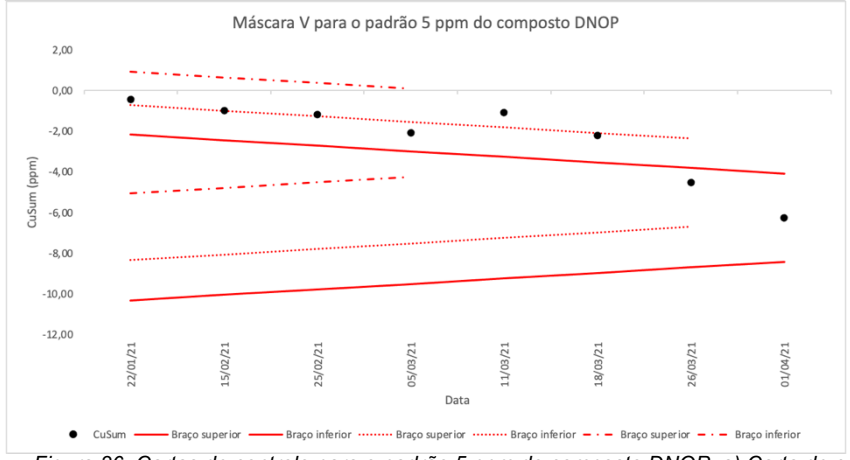
a)



b)



c)



d)

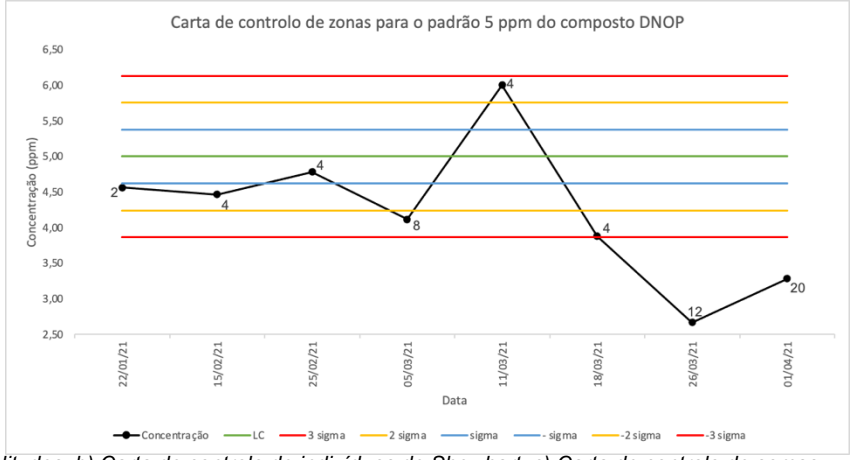


Figura 36: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo até ao dia 5 de Março, e que nos dias 11 e 18 de Março o processo não manteve esse controlo, pois os resultados encontram-se acima do limite superior de controlo. A partir do dia 26 de Março, os resultados voltam a estar dentro dos valores esperados.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março, e que no dia 26 de Março o resultado obtido encontra-se abaixo do limite inferior de controlo, indicando que nesse dia o processo não se manteve sob controlo.

A máscara V indica que no dia 26 de Março o processo não se manteve sob controlo, pois centrando a máscara nesse dia existem pontos acima do braço superior.

Mais uma vez não foi possível tirar conclusões quanto ao resultado do dia 1 de Abril, pois não foi feita nenhuma correção ao desvio identificado no dia 26 de Março.

A carta de controlo de zonas indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 25 de Fevereiro, pois no dia 5 de Março, a soma cumulativa foi de 8, o que indica perda de controlo do processo. Como as cartas não estavam a ser utlizadas no laboratório, não foi feito nenhum ajuste ao processo, não sendo por isso tirar conclusões quanto aos resultados obtidos a partir desse dia.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart e as de somas cumulativas são concordantes, identificando a mesma situação de perda de controlo e ao mesmo tempo. A carta de controlo de zonas identifica uma situação de fora de controlo no dia 25 de Fevereiro, enquanto as outras duas identificam uma situação de perda de controlo apenas no dia 26 de Março.

3.3.1.6.2. Cartas de controlo para o padrão 20 ppm

Na Figura 37 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNOP.

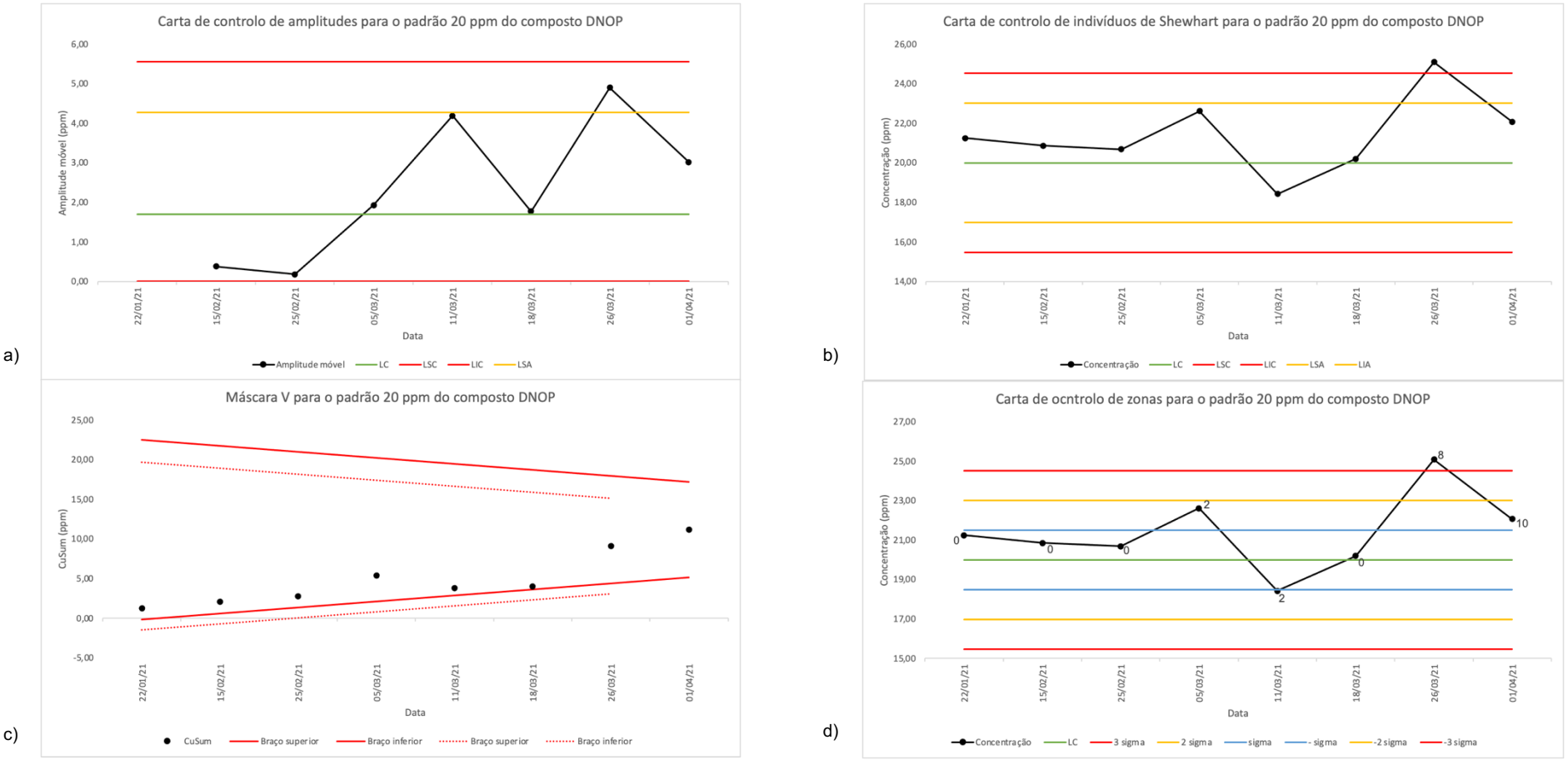


Figura 37: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois nenhuma das regras de interpretação das cartas foi quebrada.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. No dia 26 de Março o resultado obtido encontra-se fora do limite superior de controlo, o que indica que processo sofreu alguma alteração tendo perdido o controlo nesse dia.

A máscara V indica que o processo se manteve sob controlo durante o período em que se deu a análise, pois todos os pontos se encontram dentro dos braços da máscara.

A carta de controlo de zonas mostra que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março e que no dia 26 de Março o resultado obtido encontra-se acima do limite superior e com uma soma cumulativa igual a 8, estando por isso, nesse dia, fora de controlo.

Mais uma vez, e pelo motivo referido anteriormente, não foi possível concluir se o processo se encontrava ou não sob controlo no dia 1 de Abril.

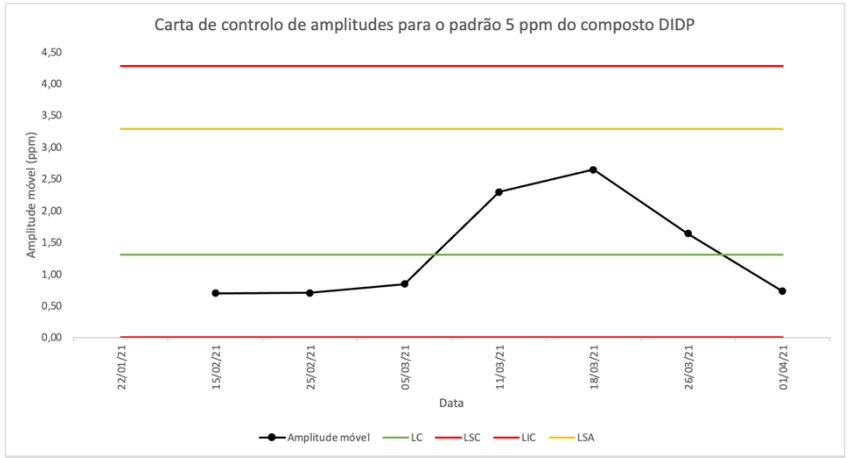
As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart e de zonas identificam a situação fora de controlo do dia 26 de Março ao mesmo tempo, no entanto, a carta de somas cumulativas não é concordante com as outras duas, indicando que o processo se manteve sob controlo ao longo do tempo.

3.3.1.7. Cartas de controlo para o composto DIDP

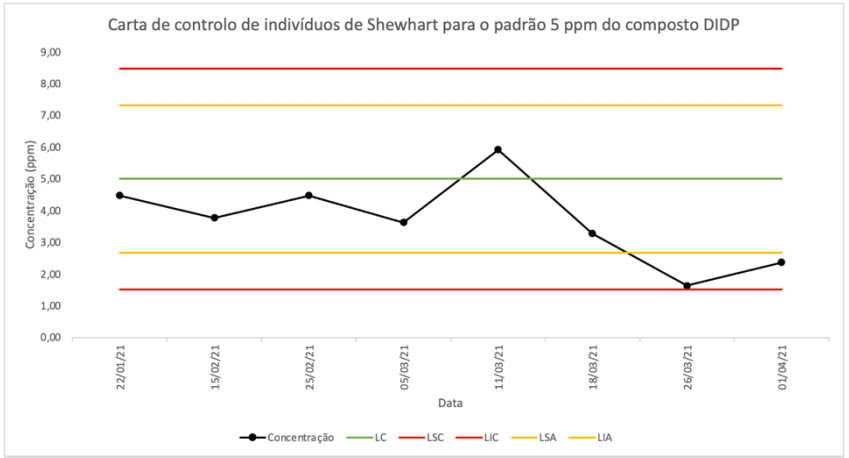
3.3.1.7.1. Cartas de controlo para o padrão 5 ppm

Na Figura 38 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIDP.

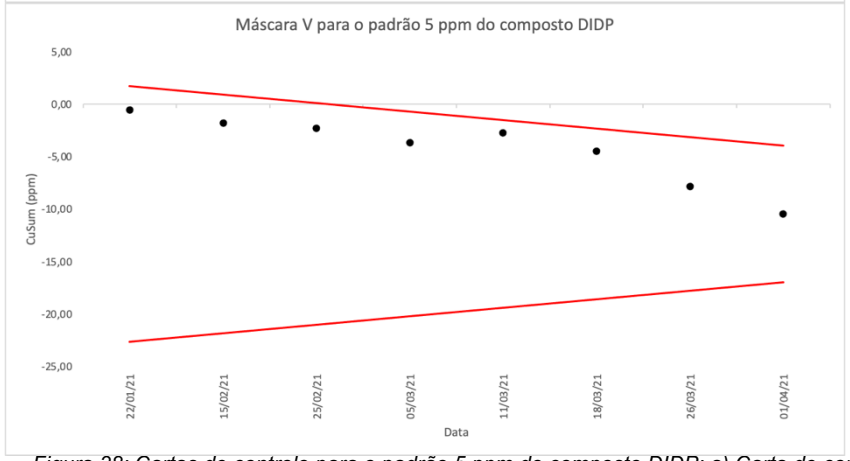
a)



b)



c)



d)

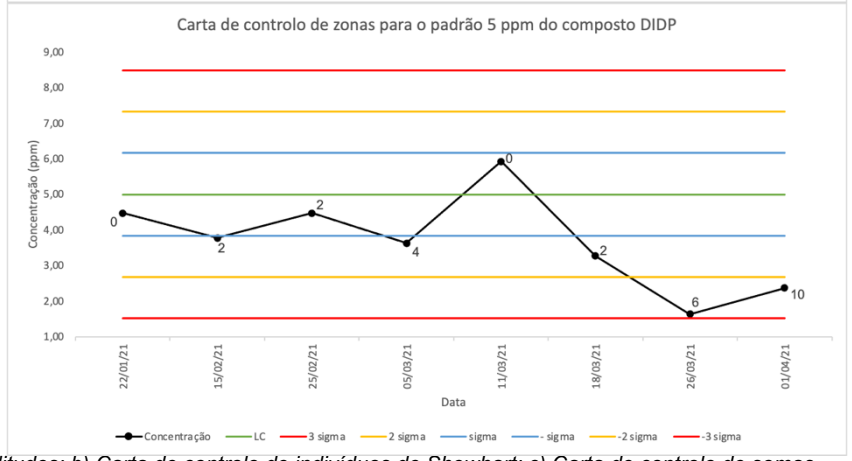


Figura 38: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes para o composto DIDP mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois nenhuma das regras de interpretação foi quebrada.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo, pois nenhuma das regras de interpretação das cartas foi quebrada.

A máscara V indica que o processo se manteve sob controlo durante o período em que decorreu o estudo, uma vez que não existem fora dos braços da máscara.

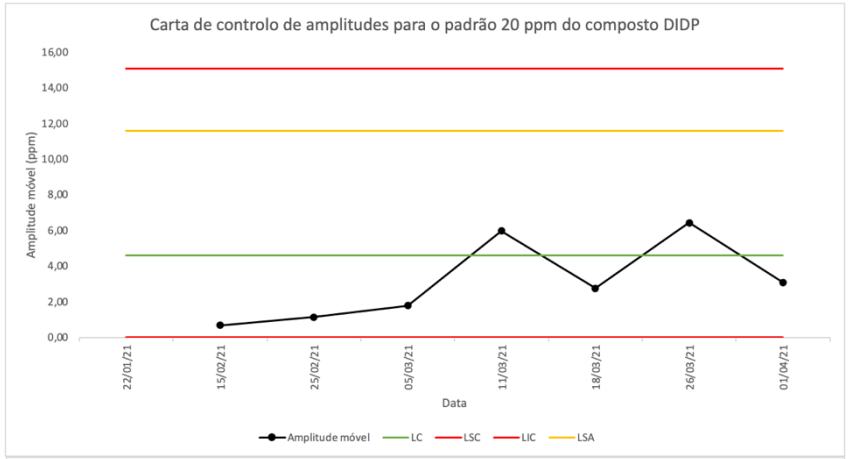
A carta de controlo de zonas indica que o processo perdeu o controlo no dia 1 de Abril, pois a soma cumulativa nesse dia foi igual a 10.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart e a de somas cumulativas são concordantes e indicam que o processo se manteve sob controlo ao longo do tempo. A Carta de controlo de zonas identifica uma situação de perda de controlo no dia 1 de Abril, que não é identificada pelas outras duas cartas.

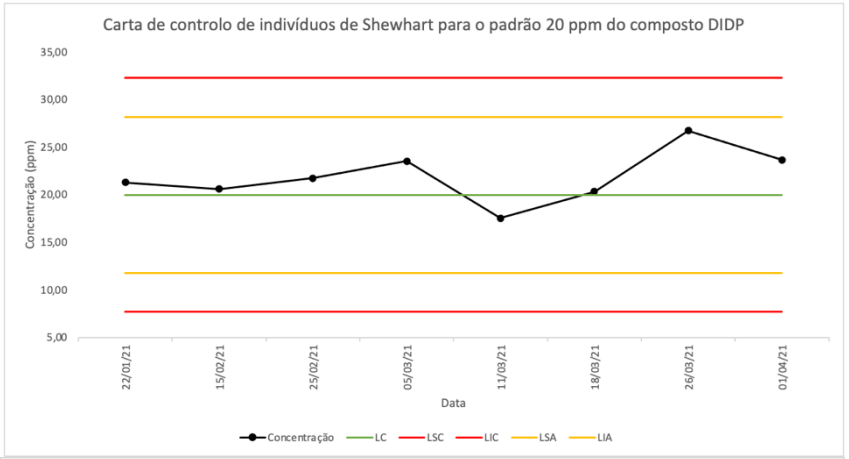
3.3.1.7.2. Cartas de controlo para o padrão 20 ppm

Na Figura 39 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIDP.

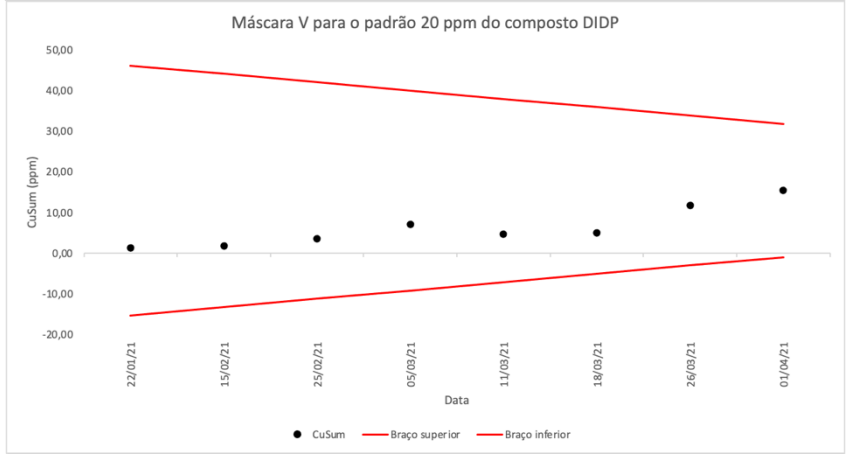
a)



b)



c)



d)

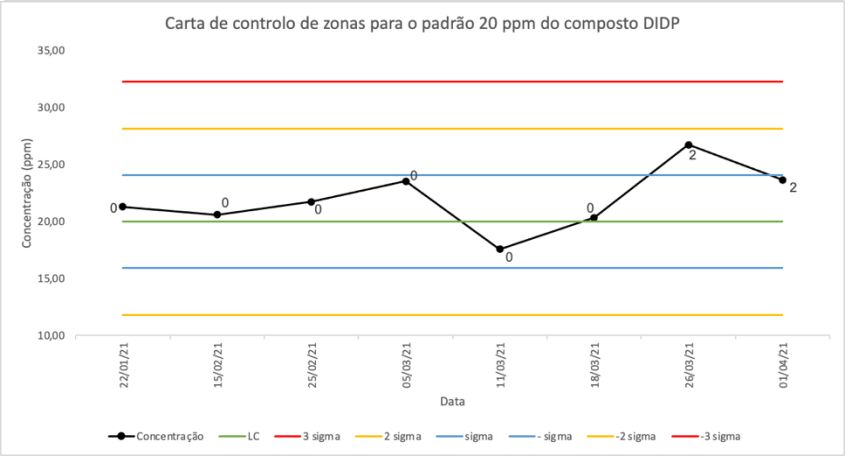


Figura 39: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitude; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Analisando a carta de controlo de amplitudes, verifica-se que a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois nenhuma das regras de interpretação foi quebrada.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo, pois nenhuma das regras de interpretação das cartas foi quebrada.

A máscara V também indica que o processo se manteve em controlo ao longo do tempo uma vez que não existe nenhum ponto fora dos braços da máscara.

A carta de controlo de zonas mostra que o processo se manteve sob controlo pois todos os pontos estão dentro dos limites de controlo e nenhum valor de somas cumulativas ultrapassa o valor oito.

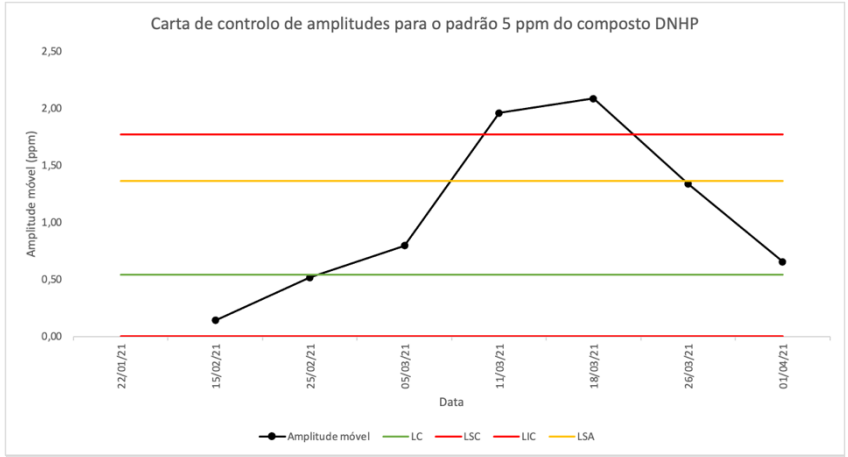
As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart, de somas cumulativas e de zonas são todas concordantes e indicam que o processo se manteve sob controlo ao longo do tempo em que decorreu o estudo.

3.3.1.8. Cartas de controlo para o composto DNHP

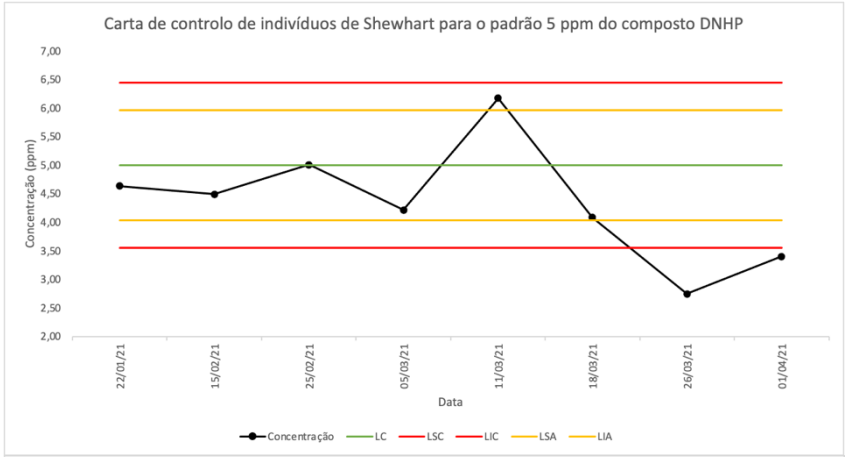
3.3.1.8.1. Cartas de controlo para o padrão 5 ppm

Na Figura 40 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNHP.

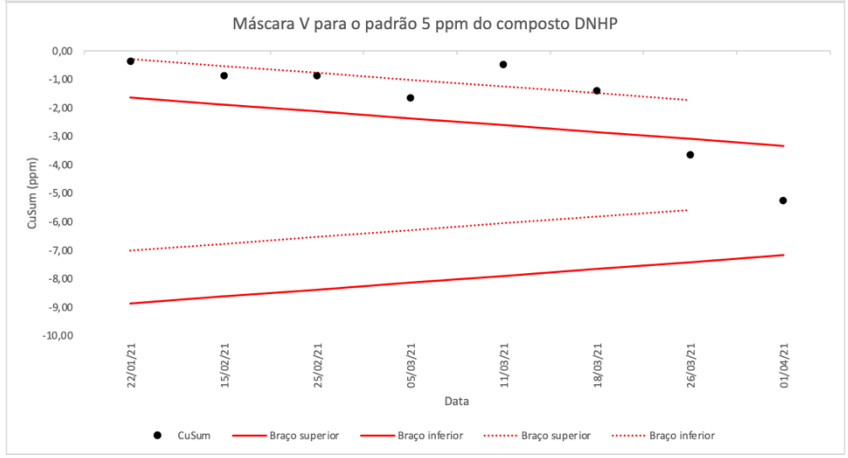
a)



b)



c)



d)

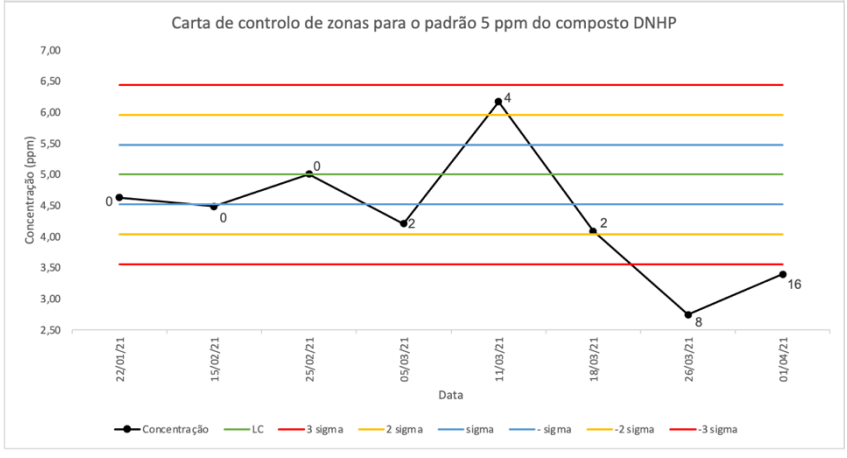


Figura 40: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Ao analisar a carta de controlo de amplitudes podemos verificar que a variabilidade do processo se manteve sob controlo até ao dia 5 de Março. Os resultados obtidos nos dias 11 e 18 de Março encontram-se acima do limite de controlo, o que indica que nesses dias algo afetou a variabilidade do processo. A partir do dia 26 de Março, a variabilidade do processo manteve-se novamente sob controlo.

Na carta de controlo de indivíduos de Shewhart podemos ver que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. O resultado obtido no dia 26 de Março e encontram-se abaixo do limite inferior de controlo, indicando perda de controlo do processo nesses dias.

Na máscara V podemos ver que, centrando a máscara no dia 26 de Março, existem pontos fora dos braços, indicando que nesses dias o processo não se encontrava sob controlo.

A carta de controlo de zonas indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. O resultado obtido no dia 26 de Março encontra-se abaixo do limite -3σ e com um valor de soma cumulativa igual a 8, o que indica que nesse dia o processo não se manteve sob controlo.

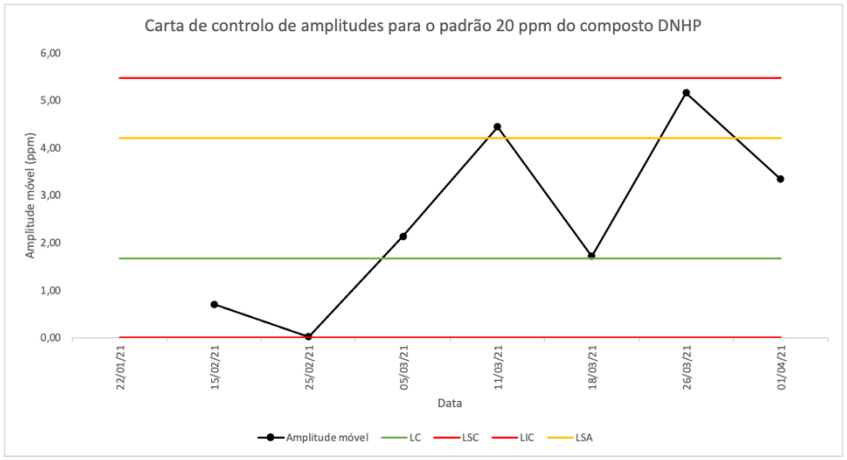
Como nenhuma ação foi tomada para determinar e corrigir o que possa ter afetado o processo no dia 26 de Março, não foi possível tirar conclusões quanto ao resultado obtido no dia 1 de Abril.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart, de somas cumulativas e de zonas são concordantes, identificando ao mesmo tempo as mesmas situações de perda de controlo.

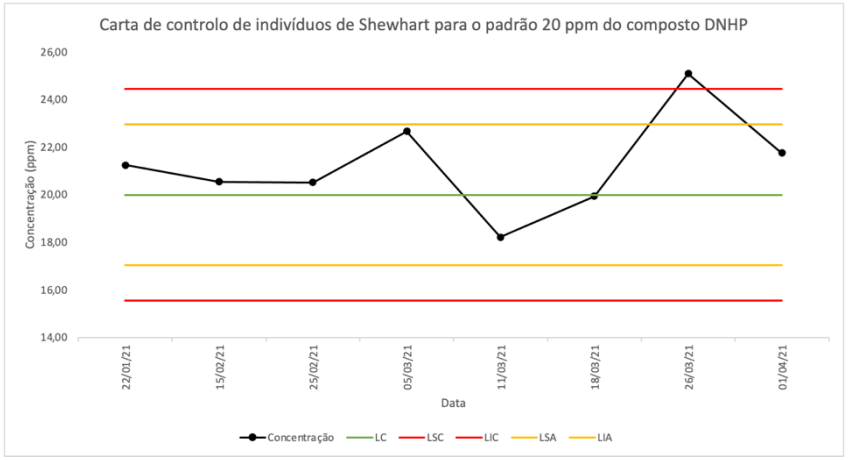
3.3.1.8.2. Cartas de controlo para o padrão 20 ppm

Na Figura 41 encontram-se as cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNHP.

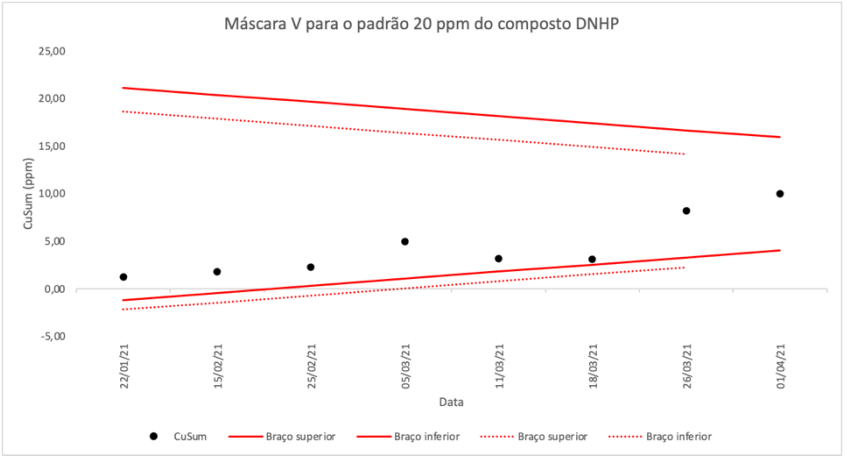
a)



b)



c)



d)

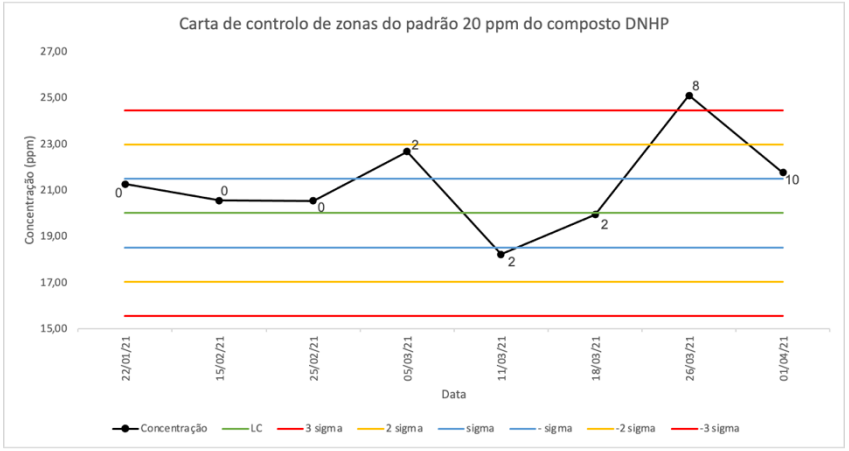


Figura 41: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

A carta de controlo de amplitudes mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo, pois nenhuma das regras de interpretação das cartas foi quebrada.

A carta de controlo de indivíduos de Shewhart indica que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. No dia 26 de Março o resultado obtido encontra-se fora do limite superior de controlo, o que indica que processo sofreu alguma alteração tendo perdido o controlo nesse dia.

A máscara V indica que o processo se manteve sob controlo durante o período em que decorreu o estudo, pois todos os pontos se encontram dentro dos braços da máscara.

A carta de controlo de zonas mostra que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março e que no dia 26 o resultado obtido encontra-se acima do limite superior e com uma soma cumulativa igual a 8, estando por isso, nesse dia, fora de controlo.

Mais uma vez, e pelo motivo já referido, não foi possível concluir se o processo se encontrava ou não sob controlo no dia 1 de Abril.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart e de zonas são concordantes para o dia 26 de Março, identificando esta situação fora de controlo ao mesmo tempo. A carta de controlo de somas cumulativas não é concordante com as outras duas, indicando que o processo se manteve sob controlo ao longo do tempo.

3.3.1.9. Análise das cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas absolutas

Para o conjunto de dados das áreas absolutas, a carta de controlo de amplitudes tem um comportamento semelhante para todos os compostos. As cartas mostram que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. No dia 26 de Março o resultado obtido para a amplitude móvel encontra-se acima do limite superior de controlo, o que indica que nesse dia algo aconteceu que afetou a variabilidade do processo. No dia 1 de Abril, o resultado para a amplitude móvel volta a estar dentro dos valores esperados para a maioria dos compostos.

O laboratório informou que entre o dia 18 e 26 de Março foi realizado um *autotune* ao equipamento, podendo ser o motivo para o resultado do dia 26 de Março ficar acima do limite de controlo.

Tal como acontece nas cartas de controlo de amplitudes, a carta de controlo de indivíduos de Shewhart tem um comportamento semelhante para todos os compostos. As cartas mostram que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. O resultado obtido para o dia 26 de Março encontra-se acima do limite superior de controlo, indicando que nesses dias o processo não se manteve sob controlo. Como não foi tomada nenhuma ação corretiva no dia 26 de Março, não foi possível concluir se o processo se encontrava ou não sob controlo no dia 1 de Abril.

Apenas as cartas de controlo para os compostos DINP e DIDP indicam que durante o período em que decorreu o estudo, o processo nunca esteve sob controlo, pois todos os pontos se encontram acima da linha central. Como é possível ver na Figura 25, a sinal associado e estes compostos é um sinal com muito ruido, por isso é possível que as áreas absolutas lidas pelo equipamento saiam facilmente fora do controlo. No entanto, como vimos anteriormente, a nível das concentrações, as cartas de controlo para estes compostos mostraram que o processo se manteve sob controlo ao longo do tempo em que decorreu o estudo.

As cartas de controlo de somas cumulativas, apresentam um comportamento semelhante para quase todos os compostos, indicando que o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março, identificando uma situação de perda de controlo no dia 26 de Março. A partir deste dia não é possível fazer uma análise correta ao processo pelo motivo já antes referido. Para os compostos DINP e DIDP, as cartas de controlo de somas cumulativas indicam que o processo nunca esteve em controlo durante o tempo em que decorreu o estudo.

As cartas de controlo de zonas mostram que, na maior parte dos compostos, o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. O resultado obtido para o dia 26 de Março encontra-se acima do limite superior de controlo, e com uma soma cumulativa de 8, indicando que nesse dia o processo não se manteve sob controlo. Como nada foi feito para corrigir esta situação, não é fiável tirar conclusões quanto ao resultado obtido no dia 1 de Abril.

Durante o período em que decorreu o estudo, os resultados obtidos para os compostos DINP e DIDP estiveram sempre acima da linha central e chegaram ao dia 1 de Abril com uma soma cumulativa superior a 30, o que indica que o processo não se manteve sob controlo durante todo o período em que o estudo decorreu.

3.3.1.10. Análise das cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas corrigidas

Para o conjunto de dados das áreas corrigidas, a carta de controlo de amplitudes tem um comportamento semelhante para todos os compostos. As cartas mostram que a variabilidade do processo se manteve sob controlo ao longo do tempo.

Mais uma vez, as cartas de controlo de indivíduos de Shewhart têm um comportamento semelhante para todos os compostos. As cartas mostram que durante o período em que decorreu o estudo, os resultados obtidos estiveram sempre acima dos limites de controlo, indicando que o processo não se manteve sob controlo durante todo o período em que o estudo decorreu.

Para todos os compostos, as cartas de controlo de somas cumulativas indicam que o processo não se manteve sob controlo durante o tempo em que decorreu o estudo.

Tal como nas cartas de controlo de indivíduos de Shewhart, as cartas de controlo de zonas mostram que durante o período em que decorreu o estudo, os resultados obtidos estiveram sempre acima dos limites de controlo, chegando ao dia 1 de Abril com uma soma cumulativa igual a 64, o que indica que o processo nunca se encontrou sob controlo.

3.3.1.11. Análise das cartas de controlo para os parâmetros *r*, *a* e *b* da curva de calibração

Para o coeficiente de correlação da curva de calibração, *r*, as cartas de controlo de amplitudes para os compostos DIBP, DINP, DNOP, DIDP e DNHP apresentam um comportamento semelhante. Nestes compostos as cartas apresentam uma situação fora de controlo no dia 15 de Fevereiro, mas do dia 25 de Fevereiro até o dia 18 de Março os resultados obtidos voltam a estar dentro do que seria esperado. As amplitudes móveis para os dias 26 de Março e 1 de Abril encontram-se acima do limite de controlo, indicando que nesses dias a variabilidade do processo não se manteve sob controlo. As cartas para os restantes compostos mostram que a variabilidade do processo se manteve sob controlo até dia 18 de Março. Nos dias 26 de Março e 1 de Abril, a variabilidade do processo não se manteve sob controlo.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart mostram que, para quase todos os compostos o processo se manteve sob controlo até ao dia 18 de Março. O resultado obtido no dia 26 de Março encontra-se abaixo limite inferior de controlo, o que indica

que nesse dia o processo não se manteve sob controlo. Não é fiável tirar conclusões quanto ao resultado do dia 1 de Abril.

As cartas de controlo de somas cumulativas, para todos os compostos, indicam que o processo perdeu o controlo do dia 26 de Março.

As cartas de controlo de zonas mostram que para os compostos DBP, BBP, DEHP e DNHP, o processo mantive-se sob controlo até ao dia 18 de Março, perdendo o controlo no dia 26 de Março. As cartas para os compostos DIBP, DNOP e DIDP apresentam uma situação fora de controlo no dia 22 de Janeiro. Mais uma vez, como não foi feita uma verificação ao processo, não é razoável tirar conclusões a partir deste dia. O composto DINP apresenta uma situação de perda de controlo no dia 25 de Fevereiro. Pelo motivo referido anteriormente, não é fiável tirar conclusões dos resultados obtidos a partir deste dia.

Para o declive, *a*, as cartas de controlo de amplitudes mostram que os compostos BBP, DEHP e DNOP mantiveram a variabilidade sob controlo ao longo do tempo. As cartas para os compostos DIBP e DBP mostram uma situação fora de controlo no dia 5 de Março. A carta para o composto DNHP mostra três situações fora de controlo, nos dias 5, 11 e 26 de Março. As cartas para os compostos DINP e DIDP mostram que a variabilidade do processo não se manteve sob controlo a maior parte do tempo em que o estudo decorreu.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart mostram que para os compostos DIBP, BBP e DNHP, o processo não se manteve sob controlo no dia 25 de Fevereiro, para os compostos DEHP e DNOP, o processo não se manteve sob controlo no dia 15 de Fevereiro, e que os compostos DINP e DIDP o processo nunca estive sob controlo durante o período de tempo em que se deu o estudo.

A carta de controlo de somas cumulativas, para grande parte dos compostos, apresenta uma situação de perda de controlo no dia 15 de Fevereiro.

As cartas de controlo de zonas mostram que a maior parte dos compostos não se manteve sob controlo durante o tempo em que decorreu o estudo.

Tal como referido anteriormente, a partir do momento em que uma situação de perda de controlo foi identificada, não foi razoável tirar conclusões a partir desse dia, pois não nada foi feito para identificar e corrigir o problema que afetou o processo.

Para a ordenada na origem, *b*, as cartas de controlo de amplitudes mostram que para os compostos BBP e DNOP, o processo mantive a variabilidade sob controlo, para os compostos DBP e DEHP, as cartas apresentam uma situação fora de controlo no dia 11 de Março, e as cartas para os restantes compostos mostram que o processo não se mantive sob controlo durante o tempo em que decorreu o estudo.

As cartas de controlo de indivíduos de Shewhart mostram que para os compostos DIBP, DINP, DIDP e DNHP, o processo não se mantive sob controlo durante o tempo em que decorreu o estudo. As cartas dos compostos BBP e DEHP mostram uma situação fora de controlo no dia 11 de Março. Para o composto DNOP a carta mostra que a variabilidade do processo se manteve sob controlo. A carta para o composto DBP mostra que no dia 5 de Março o processo perdeu o controlo.

As cartas de controlo de somas cumulativas indicam que o processo se manteve sob controlo apenas para os compostos DEHP e DNOP

Tal como nas cartas de somas cumulativas, as cartas de controlo de zonas mostram que o processo se manteve sob controlo apenas para os compostos DEHP e DNOP.

4. Conclusão

O principal propósito deste trabalho foi a criação de cartas de controlo para melhor perceber o desempenho do processo na determinação de ftalatos em componentes de calçado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

Antes da elaboração das cartas de controlo, foi feito um estudo da normalidade dos dados prévios, com os quais seriam construídas as cartas. Com este estudo concluiu-se que a maior parte dos conjuntos de dados prévios não possuía uma distribuição normal. Foi então necessário remover valores discrepantes. Depois de removidos os valores discrepantes, os resultados obtidos no novo estudo da normalidade foram satisfatórios, procedendo-se de seguida à elaboração das cartas de controlo.

Quanto ao controlo de qualidade do processo, não foram obtidos muitos valores para inserir nas cartas de controlo para avaliar o comportamento do processo ao longo do tempo. No entanto, depois de analisadas todas as cartas, foi possível verificar que em alguns casos houve perda de controlo do processo. Os resultados obtidos a partir desse dia foram muito poucos, por isso não foi fiável dizer se o processo voltou ou não a estar sob controlo. Se as cartas tivessem sido analisadas diariamente, teria sido possível intervir no processo nas situações em que este perdeu o controlo, e assim tirar conclusões fiáveis quanto ao estado do processo.

Nas cartas de controlo de amplitudes foram identificas situações em que a variabilidade do processo não se manteve sob controlo, no entanto, na maior parte dos casos, essas situações não afetaram as cartas de controlo de indivíduos de Shewhart.

É importante referir que a informação a nível do funcionamento do laboratório é muito reduzida, pois devido à situação pandémica o tempo de permanência no laboratório foi de apenas 3 semanas. Os pontos obtidos para a análise da qualidade são também muito poucos. Estas duas situações fazem com que não seja possível apresentar muitas hipóteses do que possa ter acontecido.

Comparando as diferentes cartas de controlo em estudo, verificou-se que, as cartas de controlo tiveram um desempenho semelhante para a maior parte dos compostos, identificando as mesmas situações de perda de controlo e ao mesmo tempo. Isto deve-se ao facto de as situações de perda de controlo identificadas não serem devido a sequências de dados que, embora com todos eles dentro das linhas de controlo, poderiam ser pouco prováveis numa distribuição normal dos dados, mas a pontos que estavam claramente fora dos limites de controlo.

O laboratório deve continuar a analisar os dados e a utilizar as cartas de controlo para verificar a estabilidade do processo ao longo do tempo e fazer ajustes caso seja necessário, e assim melhorar o seu desempenho.

5. Referências Bibliográficas

[1] https://turismoindustrial.cm-sjm.pt/footwear-technological-center (consultado a 12/11/2020)

[2] https://www.ctcp.pt/ (consultado a 12/11/2020)

[3] IPAC Instituto Português de acreditação, disponível em: http://www.ipac.pt/pesquisa/ficha_lae.asp?id=L0004 (consultado a 14/12/2020)

[4] https://britishfootwearassociation.co.uk/history-of-shoe-fashion/ (consultado a 10/5/2021)

[5] The Editors of Encyclopaedia Britannica, “Shoe”, Encyclopaedia Britannica, Inc., 2019

[6] https://www.thoughtco.com/history-of-shoes-1992405 (consultado a 10/5/2021)

[7] http://blog.danielatacado.com.br/processo-de-fabricacao-de-calcados/ (consultado a 17/11/2020)

[8] APICCAPS, Facts and Numbers, 2019

[9] APICCAPS, O Calçado no Mundo – Panorama Estatístico, 2020

[10] https://www.statista.com/topics/4571/global-footwear-market/#dossierSummary (consultado a

[11] Agência Portuguesa do Ambiente, “FAQ Regulamento REACH”, versão 2.1 – novembro 2012

[12] http://www.reachhelpdesk.pt (consultado a 16/11/2020)

[13] https://www.cads-shoes.com/en/home (consultado a

[14] Norma ISO/TR 16178: Footwear – Critical substances potentially present in footwear components – A list of critical chemical substances, Dezembro 2018

[15] P. A. Przybylinska; M. Wyszkowski; “Environmental contamination with phthalates and its Impact on Living Organisms”, Ecological Chemistry and Engineering, vol. 23, pp. 347-356, 2016

[16] W. J. G. M. Peijnenburg, “Phthalate”, Encyclopedia of Ecology, 2008, https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/phthalates

[17] S. Johnson, N. Saikia, R. Sahu, “Phthalates in Toys Available in Indian Markt”, Bulletin of Environmental Contamination ad Toxicology, vol. 86, pp. 621-626, 2011

[18] S. Benjamin, E. Masai, N. Kamimura, K. Takahashi, R. C. Anderson, P. A. Faisal, “Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action”, Journal of Hazardous Materials, vol. 340, pp. 360-383, 2017

[19] M. T. Das, S. S. Kumar, P. Ghosh, G. Shah, S. K. Malyan, S. Bajar, I. S. Thakur, L. Singh, “Remediation strategies for mitigation of phthalate pollution: Challenges and future perspectives”, Journal of Hazardous Materials, vol. 409, 2021

[20] L. Schierow, M. M. Lee, “Phthalates in Plastics and Possible Human Health Effects”, Congressional Research Service, 2008

[21] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ (consultado a 9/2/2021)

[22] Regulamento (CE) N. o 1907/2006 Do Parlamento Europeu e do Conselho, Anexo XVIII, Dezembro 2006

[23] T. Wenzl, “Methods for the determination of phthalates in food”, JCR Scientific and Technical Report, 2009

[24] A. G. Huesgen, “Optimizing Analysis of Phthalates in Plastic Toys Using Agilent 1290 Infinity Method Development Solution”, Application Note Agilent, 2013

[25] S. C. Moldoveanu, R. Yerabolu, “Critical evaluation of several techniques for the analysis of phthalates and terephthalates: Application to liquids used in electronic cigarettes”, Journal of Chromatography, vol. 4, pp. 15364-15372, 2018

[26] R. P. W. Scott, “Principles And Practice of Chromatography”, Library for Science, 2003

[27] C. H. Collins, “Michael Tswett e o "nascimento" da cromatografia,” Scientia Chromatographica, vol. 1, 2009

[28] D. A. Skoog, F. J. H. Crouch, D. M. West, “Fundamentos de Química analítica”, 8ª Edição, Thomson, 2005

[29] C. H. Collins, G. L. Braga, P. S. Bonato, “Introdução a Métodos Cromatográficos”, Editora da Unicamp, 1997

[30] B. Ismail, S. Nielsen, "Basic Principles of Chromatography", Springer Science, 2010

[31] D. C. Harris, “Exploring Chemical Analysis”, W. H. Freeman and Company, 2009

[32] J. Maia, Apontamentos Cromatografia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2020

[33] H. M. McNair, J. M. Miller, “Basic Gas Chromatography”, Wiley, 2009

[34] Norma ISO 17025/IEC – Requisitos Gerais de Competências para laboratórios de ensaio e calibração, 2018

[35] J. Miller, J. Miller, “Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry”, Pearson, 2010

[36] RELACRE, Guia Relacre 3 - Validação de Resultados em Laboratórios Químicos 1996

[37] I. R. B. Olivares, F. A. Lopes, “Essential steps to providing reliable results using the Analytical Quality Assurance Cycle”, Trends in Analytical Chemistry, vol. 35, pp. 109-121, 2012

[38] R. Caulcutt, “The Rights and Wrongs of Control Charts”, Journal of the Royal Statistical Society, vol. 44, pp. 279-288, 1995

[39] RELACRE, Guia Relacre 9 - Alguns Exemplos de Cartas de Controlo em Laboratórios de Análise Química, 1998

[40] Norma ISO 7870-2:2013(en): Control charts — Part 2: Shewhart control charts

[41] Norma ISO 7870-1:2019: Control charts – Part 1: General guidelines

[42] https://www.philadelphia.edu.jo/academics/ajaber/uploads/0510552-Chapter%206%20Charts%20in%20the%20analytical%20laboraqtory-Final.pdf (consultado a 18/1/2021)

[43] Norma ISO 8258:1995: Shewhart control charts

[44] D. C. Montgomery, “Introduction to Statistical Quality Control”, Wiley, 2009

[45] T. Nguyen, “Control Charts for xbar based on R”, Statistical Quality Control, 2017

[46] T. Sibanda, N. Sibanda, “The CUSUM chart method as a tool for continuous monitoring of clinical outcomes using routinely collected data”, BMC Medical Research Methodology, vol. 7, pp. 46, 2007

[47] Norma ISO 7871:1997: Cumulative sum charts – Guidance on quality control and data analysis using CuSum techniques

[48] Norma ISO 7870-4:2011: Control charts – Part 4: Cumulative sum charts

[49] https://www.jmp.com/support/help/en/16.0/index.shtml#page/jmp/v-mask-cusum-chart-reports.shtml (consultado a 2/3/2021)

[50] D. MacDonald, R. Davies, G. R. Henderson, “Bringing Data to Life with Post-Hoc CUSUM Charts”, Case Studies In Business, Industry And Government Statistics, vol 3, pp. 60, 2010

[51] D. C. Montgomery, “Introduction to Statistical Quality Control”, Wiley, 2009

[52] R. J. Howarth, “The J-chart: a simple plot that combines the capabilities of Shewhart and cusum charts, for use in analytical quality control”, Royal Society of Chemistry nº12, 2003

[53] R. B. Davis, A. Homer, W. H. Woodall, “Performance of the zone control chart”, Communications in Statistics - Theory and Methods, vol 19, pp. 1581-1587, 1990

[54] P. G. Moore, “Normality in Quality Control Charts”, Journal of Statistical Society, vol. 6, pp. 171-179, 1957

[55] https://analystprep.com/cfa-level-1-exam/quantitative-methods/key-properties-normal-distribution/ (consultado a 3/6/2021)

[56] H. E. E. Gervásio, “Aplicação do Controlo Estatístico do Processo na Avaliação da Qualidade da Água Consumida no Município do Lubango – Huila”, Dissertação, Universidade Aberta, 2018

[57] P. Mishra, C. M. Pandey, U. Singh, A. Gupta, C. Sahu, A. Keshri, "Descriptive Statistics and Normality Tests for Statistical Data", Annals of Cardiac Anaesthesia, vol. 22, pp. 67-72, 2019

[58] "Evaluating the characteristics of data", SAGE Publications, Inc., 2016

[59] https://www.allaboutcircuits.com/technical-articles/understanding-the-normal-distribution-parametric-tests-skewness-and-kurtosis/ (consultado a 3/6/2021)

[60] https://analystprep.com/cfa-level-1-exam/quantitative-methods/kurtosis-and-skewness-types-of-distributions/ (consultado a 3/6/2021)

[61] Y. Dodge, "The Concise Encyclopedia of Statistics", Springer Science & Business Media, 2008

[62] H. W. Lilliefors, "On the Kolmogorov-Smirnov Test for Normality with Mean and Variance Unknown", Journal of the American Statistical Association, vol. 62, pp. 399-402, 1967

[63] http://www.sediment.uni-goettingen.de/staff/dunkl/software/pep-grubbs.pdf (consultado a 3/6/2010)

[64] C. Moura, Apontamentos Validação Métodos Analíticos, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2020

Anexos

Anexo 1: Dados utilizados na construção das cartas de controlo

Na tabela 28 encontram-se a totalidade dos dados utilizados na construção das cartas de controlo.

Tabela 28: Dados utilizados na construção das cartas de controlo

Data	[ftalato] ug/ml	Áreas								
		DIBP	DBP	DNHP	BBP	DCHP (PI)	DEHP	DNOP	DINP	DIDP
10/01/20	5	1 443 333	1 699 750	1 360 240	1 026 857	2 914 435	1 693 874	1 617 901	30 248	28 137
	20	6 785 891	7 650 313	6 928 344	3 812 354	3 121 754	5 653 261	6 355 706	174 173	166 361
20/01/20	5	1 103 771	649 330	1 262 200	930 579	2 452 937	1 419 651	774 924	31 558	26 839
	20	5 641 269	6 383 308	5 840 824	3 336 527	2 767 000	4 636 103	5 502 052	148 948	140 257
28/01/20	5	1 184 605	337 966	1 125 999	844 790	2 492 521	1 370 829	736 405	24 027	20 924
	20	5 387 609	6 098 167	5 440 902	3 052 672	2 569 214	4 389 319	4 913 196	133 051	122 079
30/01/20	5	1 107 753	531 990	1 078 453		3 056 443	1 464 508	1 155 828	25 539	22 119
	20	5 383 271	5 757 010	5 520 154	3 196 987	3 142 701	4 589 411	4 892 745	137 953	131 543
06/02/20	5	1 048 884	1 089 504	964 816		2 203 623	1 258 910	1 008 515	21 139	16 661
	20	5 599 005	6 588 805	5 623 432	3 353 424	2 702 206	4 571 447	4 972 116	143 047	130 517
07/02/20	5	1 236 354	1 173 924	1 173 410		2 706 562	1 613 663	1 220 999	30 439	24 235
	20	6 524 143	6 946 548	6 899 725	3 971 524	3 285 832	5 593 350	6 084 468	176 440	168 724
14/02/20	5	1 000 215	454 834	949 623		2 004 330	1 271 098	1 246 715	25 206	18 123
	20	5 300 382	6 177 103	5 451 761	3 243 468	2 595 466	4 631 424	4 981 624	152 489	135 465
19/02/20	5	835 795	886 026	782 627		1 767 028	1 155 061	925 076	20 886	24 010
	20	4 322 209	4 575 304	4 209 023	2 699 671	2 154 395	3 624 648	3 593 982	102 915	99 732
26/02/20	5	878 244	985 814	837 834		1 689 501	916 242	758 251	18 934	15 866
	20	3 909 968	4 439 941	3 947 735	2 275 582	1 940 174	3 258 023	3 759 417	93 823	88 081
06/03/20	5	2 387 379	2 578 824	2 292 956	1 378 830	4 554 557	2 263 726	2 103 171	54 015	49 672
	20	7 509 509	8 423 530	7 861 587	4 283 340	3 726 136	6 164 189	6 626 738	182 709	172 755
11/03/20	5	799 717	201 243	723 236		1 311 096	901 821	703 429	13 804	12 243
	20	3 885 840	4 212 997	3 717 893	2 197 978	1 919 151	3 207 025	3 134 731	90 185	80 364
13/03/20	5	961 346	1 113 469	691 059	758 526	2 261 676	1 349 537	610 308	22 479	18 228
	20	4 822 693	4 848 494	4 335 197	2 592 073	2 514 821	3 695 283	3 923 572	193 038	168 205
25/03/20	5	328 090	371 436	374 699	169 390	793 711	267 962	328 579	13 031	7 782
	20	1 317 675	1 476 272	1 524 020	694 109	798 029	1 108 877	1 412 401	59 965	49 194
08/04/20	5	319 622	361 901	367 662	166 380	836 912	260 614	312 832	6 972	5 593
	20	1 295 043	1 412 097	1 382 972	648 677	737 536	1 011 958	1 284 610	47 113	46 421
15/04/20	5	256 901	293 317	286 149	130 965	721 571	203 507	257 034	5 539	4 410
	20	1 076 197	1 177 063	1 154 723	525 984	685 447	799 128	1 011 283	29 924	37 181
23/04/20	5	313 629	359 538	370 405	167 593	887 816	262 154	319 496	9 056	6 484
	20	1 271 456	1 405 331	1 381 249	631 737	749 776	981 965	1 242 035	50 276	42 813
08/05/20	5	337 255	375 904	375 256	170 775	876 738	264 902	333 001	10 295	8 206
	20									

19/05/20	**5**	345 139	395 338	384 095	177 250	793 924	277 415	362 091	19 309	10 082
	20	1 415 332	1 579 090	1 670 250	754 113	990 287	1 172 259	1 524 219	54 785	61 911
28/05/20	**5**	385 860	441 262	452 719	205 155	941 750	317 824	403 002	5 052	9 134
	20	1 458 301	1 629 497	1 606 737	747 338	950 923	1 140 936	1 498 590	43 372	59 788
03/06/20	**5**	395 140	415 655	407 924	187 204	1 182 740	294 477	360 217	4 078	10 955
	20	1 592 226	1 778 819	1 773 723	818 244	1 195 124	1 264 504	1 621 306	51 315	74 124
18/06/20	**5**	433 131	490 186	494 496	226 817	1 085 606	353 610	439 760	11 436	14 196
	20	1 601 988	1 805 211	1 882 251	843 207	1 092 517	1 397 560	1 672 660	51 514	68 343
02/07/20	**5**	425 430	485 100	488 652	220 617	1 056 443	346 329	428 647	5 117	9 336
	20	1 854 738	2 078 872	2 163 186	1 012 053	1 219 989	1 453 002	1 873 840	59 221	75 118
03/07/20	**5**	433 703	493 681	485 826	217 975	979 129	332 842	395 944	6 662	10 313
	20	1 624 302	1 808 230	1 784 859	815 343	972 778	1 222 579	1 479 819	37 532	55 719
09/07/20	**5**	398 624	472 961	494 671	244 771	893 606	470 552	418 717	5 613	9 380
	20	1 424 606	1 572 357	1 527 099	698 632	839 752	1 100 053	1 309 825	39 407	42 445
23/07/20	**5**	366 857	425 325	423 995	191 181	879 553	299 588	361 999		833
	20	1 392 030	1 554 881	1 644 905	730 397	941 355	1 151 731	1 386 277	18 803	30 071
29/07/20	**5**	319 580	363 690	355 301	162 706	776 166	250 768	303 978	1 319	
	20	1 277 213	1 421 234	1 411 669	643 933	834 061	988 665	1 198 219	23 423	22 287
06/08/20	**5**	298 177	342 378	337 113	152 729	766 178	241 515	282 839	20 329	21 743
	20	1 184 259	1 320 063	1 290 346	575 692	769 296	904 302	1 076 530	78 427	93 097
13/08/20	**5**	263 641	303 367	289 170	133 623	696 402	213 225	252 248	13 058	17 713
	20	1 036 614	1 164 892	1 175 996	521 491	705 804	850 690	1 013 292	73 642	91 931
15/09/20	**5**	259 133	295 029	278 908	119 352	1 020 999	191 099	214 277	21 699	39 801
	20	1 094 800	1 213 057	1 198 319	527 759	1 406 569	874 302	1 051 682	90 491	114 947
28/09/20	**5**	256 316	290 978	278 025	123 503	633 385	201 771	237 823	23 810	29 283
	20	1 004 732	1 110 910	1 080 807	469 914	609 959	786 460	911 451	79 857	102 896
02/10/20	**5**	257 607	290 722	277 994	123 900	675 499	206 625	240 738	19 434	24 270
	20	993 826	1 111 928	1 081 040	476 387	712 373	804 191	954 277	79 884	104 101
13/10/20	**5**	323 257	361 100	343 641	148 107	809 481	251 701	297 582	40 822	30 374
	20	1 279 128	1 412 375	1 360 017	594 121	966 756	975 558	1 149 687	106 338	129 410
23/10/20	**5**	307 556	345 444	332 596	148 229	760 330	250 521	288 696	23 492	42 785
	20	1 043 728	1 169 807	1 140 071	493 171	814 086	829 511	990 206	87 204	113 809
28/10/20	**5**	294 696	332 740	320 028	139 022	783 038	236 824	286 029	23 960	35 615
	20	953 295	1 044 809	1 019 503	447 493	753 247	739 215	914 537	75 348	107 535
04/11/20	**5**	346 788	392 724	384 112	172 698	946 260	285 718	348 753	29 589	39 633
	20	1 117 067	1 226 348	1 215 343	534 948	974 577	890 125	1 118 585	94 033	124 841
06/11/20	**5**	318 539	350 623	350 427	152 175	957 968	269 256	316 154	30 641	32 112
	20	1 124 292	1 234 620	1 219 902	538 895	958 013	894 139	1 119 211	96 973	122 755
19/11/20	**5**	323 485	472 987	471 705	205 396	1 163 984	349 800	418 695	40 005	40 548
	20	1 219 904	1 346 245	1 312 836	581 431	1 084 679	957 460	1 208 097	100 016	137 004
25/11/20	**5**	363 518	411 767	404 830	182 294	1 024 626	301 123	360 952	33 946	35 322
	20	1 240 291	1 382 847	1 317 501	588 148	1 123 979	967 197	1 228 835	109 568	130 977
27/11/20	**5**									
	20	1 207 960	1 327 370	1 313 216	569 186	992 121	957 344	1 167 894	102 359	129 919
21/12/20	**5**	392 986	438 751	433 411	188 166	2 053 686	323 237	378 242	38 898	38 326

	20	1 153 150	1 263 107	1 236 032	543 184	2 101 219	885 840	1 102 289	92 477	120 698
23/12/20	**5**									
	20	1 236 036	1 348 074	1 308 536	557 308	2 088 845	939 111	1 157 210	100 849	130 230
30/12/20	**5**									
	20	1 281 543	1 390 741	1 362 021	593 777	2 325 342	1 005 874	1 241 705	104 476	137 992

Anexo 2: Dados utilizados nas curvas de calibração

Na Tabela 29 encontram-se os dados utilizados nas curvas de calibração de onde foram retirados os parâmetros r, a e b.

Tabela 29: Dados utilizados para a curva de calibração

Data	[ftalato] ug/ml	Áreas Corrigidas							
		DIBP	DBP	BBP	DEHP	DINP	DNOP	DIDP	DNHP
10/01/20	5	0,50	0,58	0,35	0,58	0,01	0,58	0,01	0,47
	10	1,13	1,25	0,72	1,02	0,03	1,02	0,03	1,11
	20	2,17	2,45	1,22	1,81	0,06	2,04	0,05	2,22
	30	2,98	3,35	1,63	2,40	0,07	2,67	0,07	3,09
	40	4,15	4,74	2,36	3,54	0,10	4,00	0,10	4,49
20/01/20	5	0,45	0,26	0,38	0,58	0,01	0,32	0,01	0,51
	10	1,04	1,15	0,67	0,95	0,03	0,77	0,02	1,07
	20	2,04	2,31	1,21	1,68	0,05	1,99	0,05	2,11
	30	2,82	3,23	1,59	2,31	0,07	2,68	0,07	3,01
	40	3,97	4,40	2,16	3,20	0,11	3,69	0,10	4,26
28/01/20	5	0,48	0,14	0,34	0,55	0,01	0,30	0,01	0,45
	10	0,93	1,09	0,57	0,84	0,02	0,96	0,02	0,95
	20	2,10	2,37	1,19	1,71	0,05	1,91	0,05	2,12
	30	2,88	3,17	1,58	2,23	0,07	2,52	0,07	2,92
	40	3,84	4,29	2,09	3,20	0,10	3,57	0,10	4,16
30/01/20	5	0,36	0,17		0,48	0,01	0,38	0,01	0,35
	10	0,96	1,15	0,79	1,02	0,03	1,04	0,03	1,12
	20	1,71	1,83	1,02	1,46	0,04	1,56	0,04	1,76
	30	2,41	2,67	1,37	2,00	0,06	2,21	0,06	2,53
	40	3,68	4,11	2,01	2,98	0,10	2,74	0,09	3,93
06/02/20	5	0,48	0,52	0,37	0,57	0,01	0,49	0,01	0,44
	10	0,86	1,05	0,60	0,91	0,02	0,90	0,02	0,93
	20	2,07	2,33	1,17	1,69	0,05	1,84	0,05	2,08
	30	2,83	3,05	1,55	2,22	0,07	2,35	0,07	2,82
	40	3,67	3,94	1,94	2,98	0,09	3,18	0,09	3,80
07/02/20	5	0,46	0,43		0,60	0,01	0,45	0,01	0,43
	10	0,96	1,06	0,61	0,85	0,02	0,88	0,02	0,93
	20	1,99	2,11	1,21	1,70	0,05	1,85	0,05	2,10
	30	2,62	2,87	1,43	2,17	0,07	2,36	0,07	2,78
	40	3,75	4,17	2,03	2,87	0,10	3,23	0,10	3,84
14/02/20	5	0,50	0,23		0,63	0,01	0,62	0,01	0,47
	10	0,96	1,11	0,67	0,94	0,02	0,94	0,02	0,98
	20	2,04	2,38	1,25	1,78	0,06	1,92	0,05	2,10
	30	3,11	3,53	1,88	2,58	0,08	2,76	0,08	3,25

	40	3,99	4,38	2,16	3,22	0,10	3,45	0,10	4,17
19/02/20	5	0,47	0,50		0,65	0,01	0,52	0,01	0,44
	10	0,92	0,97	0,63	0,92	0,02	0,85	0,02	0,89
	20	2,01	2,12	1,25	1,68	0,05	1,67	0,05	1,95
	30	2,67	2,91	1,51	2,21	0,07	2,27	0,06	2,72
	40	3,68	4,16	2,02	3,08	0,10	3,27	0,09	3,90
26/02/20	5	0,52	0,58		0,54	0,01	0,45	0,01	0,50
	10	0,98	1,01	0,73	0,94	0,02	0,66	0,02	1,01
	20	2,02	2,29	1,17	1,68	0,05	1,94	0,05	2,03
	30	2,70	3,04	1,57	2,10	0,07	2,45	0,06	2,76
	40	4,42	4,95	2,41	3,46	0,11	3,94	0,10	4,63
05/03/20	5	0,52	0,58	0,32	0,54	0,01	0,81	0,01	0,50
	10	0,98	1,01	0,73	0,94	0,02	1,02	0,02	1,01
	20	2,02	2,29	1,17	1,68	0,05	1,94	0,04	2,03
	30	2,70	3,04	1,57	2,10	0,07	2,45	0,06	2,76
	40	3,87	4,40	2,14	2,91	0,10	3,39	0,09	4,08
06/03/20	5	0,52	0,57	0,30	0,50	0,01	0,46	0,01	0,50
	10	1,03	1,10	0,55	0,89	0,03	0,96	0,02	1,08
	20	2,02	2,26	1,15	1,65	0,05	1,78	0,05	2,11
	30	2,91	3,13	1,57	2,36	0,08	2,63	0,07	3,04
	40	4,42	4,90	2,25	3,31	0,11	3,73	0,10	4,43
11/03/20	5	0,61	0,15		0,69	0,01	0,54	0,01	0,55
	10	1,16	1,18	0,52	0,97	0,02	0,88	0,02	0,98
	20	2,02	2,20	1,15	1,67	0,05	1,63	0,04	1,94
	30	3,04	3,22	1,67	2,33	0,07	2,37	0,06	2,88
	40	4,29	4,58	2,26	3,34	0,10	3,66	0,10	4,32
13/03/20	5	0,43	0,49	0,34	0,60	0,01	0,27	0,01	0,31
	10	1,05	0,87	0,60	0,94	0,03	0,80	0,03	0,82
	20	1,92	1,93	1,03	1,47	0,08	1,56	0,07	1,72
	30	2,48	2,56	1,49	1,96	0,11	2,18	0,10	2,35
	40	3,53	3,57	2,12	2,75	0,17	3,32	0,15	3,53
14/04/20	5	0,41	0,47	0,21	0,34	0,02	0,41	0,01	0,47
	10	0,84	0,96	0,45	0,58	0,04	0,83	0,02	0,98
	20	1,65	1,85	0,87	1,39	0,08	1,52	0,06	1,91
	30	2,32	2,65	1,26	1,94	0,11	2,31	0,09	2,61
	40	3,05	3,72	1,57	2,60	0,14	2,85	0,13	3,65
07/05/20	5	0,38	0,43	0,19	0,30	0,01	0,38	0,01	0,43
	10	0,84	0,96	0,45	0,58	0,04	0,83	0,02	0,98
	20	1,65	1,85	0,87	1,39	0,08	1,52	0,06	1,91
	30	2,12	2,33	1,07	1,70	0,10	2,06	0,08	2,42
	40	3,05	3,72	1,57	2,60	0,14	2,85	0,13	3,65
18/06/20	5	0,40	0,45	0,21	0,33	0,01	0,41	0,01	0,46
	10	0,84	0,96	0,45	0,58	0,04	0,83	0,02	0,98

	20	1,47	1,65	0,77	1,28	0,05	1,53	0,06	1,72
	30	2,12	2,33	1,07	1,70	0,10	2,06	0,08	2,42
	40	3,05	3,72	1,57	2,60	0,14	2,85	0,13	3,65
02/07/20	5	0,40	0,46	0,21	0,33	0,01	0,41	0,01	0,46
	10	0,84	0,96	0,45	0,58	0,04	0,83	0,02	0,98
	20	1,47	1,65	0,77	1,28	0,05	1,53	0,06	1,72
	30	2,12	2,37	1,14	1,84	0,10	2,15	0,09	2,68
	40	3,05	3,72	1,57	2,60	0,14	2,85	0,13	3,65
06/08/20	5	0,39	0,45	0,20	0,41	0,03	0,37	0,02	0,44
	10	0,84	0,96	0,45	0,58	0,04	0,83	0,02	0,98
	20	1,54	1,72	0,85	1,16	0,08	1,53	0,07	1,68
	30	2,12	2,37	1,14	1,84	0,10	2,15	0,09	2,68
	40	3,05	3,72	1,57	2,60	0,14	2,85	0,13	3,65
28/09/20	5	0,40	0,46	0,19	0,32	0,04	0,38	0,05	0,44
	10	0,84	0,96	0,45	0,58	0,04	0,83	0,02	0,98
	20	1,65	1,82	0,77	1,29	0,13	1,49	0,17	1,77
	30	2,12	2,37	1,14	1,84	0,10	2,15	0,09	2,68
	40	3,05	3,72	1,57	2,60	0,14	2,85	0,13	3,65
02/10/20	5	0,38	0,43	0,18	0,31	0,03	0,36	0,04	0,41
	10	0,84	0,96	0,45	0,58	0,04	0,83	0,02	0,98
	20	1,40	1,56	0,67	1,13	0,11	1,34	0,15	1,52
	30	2,12	2,37	1,14	1,84	0,10	2,15	0,09	2,68
	40	3,05	3,72	1,57	2,60	0,14	2,85	0,13	3,65

Anexo 3: Valores inseridos nas cartas de controlo para avaliar o desempenho do processo

Na Tabela 32 encontram-se os dados que foram introduzidos nas cartas para avaliar o desempenho do processo.

Tabela 30: Dados introduzidos nas cartas de controlo

Data	[ftalato] ug/ml	Áreas								
		DIBP	DBP	DNHP	BBP	DCHP (PI)	DEHP	DNOP	DINP	DIDP
22/01/21	5	343 449	359 452	351 307	154 029	558 249	261 211	310 369	31 886	38 198
	10	696 050	731 684	722 599	317 029	699 881	547 464	654 133	55 529	74 037
	20	1 361 680	1 415 294	1 368 954	607 172	613 846	1 064 887	1 280 785	107 059	136 989
	30	2 111 137	2 189 500	2 125 391	959 791	644 543	1 647 986	2 037 927	169 719	217 330
	40	2 669 880	2 742 936	2 718 601	1 224 398	707 761	2 102 823	2 535 111	199 105	260 520
15/02/21	5	378 073	399 823	391 762	174 568	662 321	289 800	357 573	30 350	34 795
	10	731 129	765 458	756 090	345 334	609 636	554 403	699 714	61 050	78 545
	20	1 501 147	1 566 800	1 518 220	688 349	637 080	1 159 360	1 462 810	118 009	148 552
	30	2 131 388	2 217 895	2 186 957	1 005 624	640 776	1 672 718	2 079 878	163 900	217 024
	40	2 924 434	3 038 398	2 968 199	1 377 531	653 690	2 291 223	2 827 723	231 838	283 605
25/02/21	5	337 661	362 954	363 662	163 863	534 238	263 057	331 373	31 362	35 134
	10	691 639	738 374	734 016	328 603	574 619	542 095	691 132	61 564	71 983
	20	1 346 121	1 413 537	1 400 201	634 682	556 541	1 059 176	1 341 907	108 603	147 240
	30	1 821 709	1 905 207	1 774 175	823 941	508 383	1 343 485	1 733 321	141 432	179 357
	40	2 724 605	2 827 685	2 707 737	1 254 711	552 943	2 026 835	2 539 320	204 651	260 773
05/03/21	5	341 206	362 785	356 767	157 657	543 551	264 007	321 518	27 443	33 850
	10	668 587	720 223	708 105	322 792	616 192	531 541	669 092	62 703	72 284
	20	1 264 105	1 326 766	1 307 495	599 069	538 675	999 209	1 246 106	102 814	136 057
	30	1 961 434	2 065 949	2 004 061	925 253	652 334	1 531 940	1 932 265	160 514	202 394
	40	2 605 612	2 739 730	2 687 595	1 254 712	666 350	2 073 399	2 573 948	202 415	266 101
11/03/21	5	303 970	323 278	328 495	141 783	545 399	242 649	294 783	25 987	32 150
	10	627 441	680 163	675 012	304 414	688 745	506 440	638 821	56 238	73 379
	20	1 203 233	1 267 457	1 245 846	560 115	619 876	957 211	1 202 488	98 448	120 369
	30	1 785 503	1 876 607	1 850 189	858 819	523 617	1 417 943	1 777 418	147 206	187 126
	40	2 336 804	2 461 264	2 449 029	1 140 359	538 339	1 895 048	2 341 227	193 193	244 338
18/03/21	5	306 765	326 181	326 294	144 094	517 964	234 979	289 139	27 726	28 986
	10	632 880	671 529	664 845	305 011	503 838	497 797	630 041	53 986	68 091
	20	1 251 670	1 324 180	1 313 782	597 696	565 586	997 217	1 279 078	109 158	132 823
	30	1 879 009	1 977 054	1 939 398	889 383	541 798	1 474 312	1 892 562	151 588	198 879

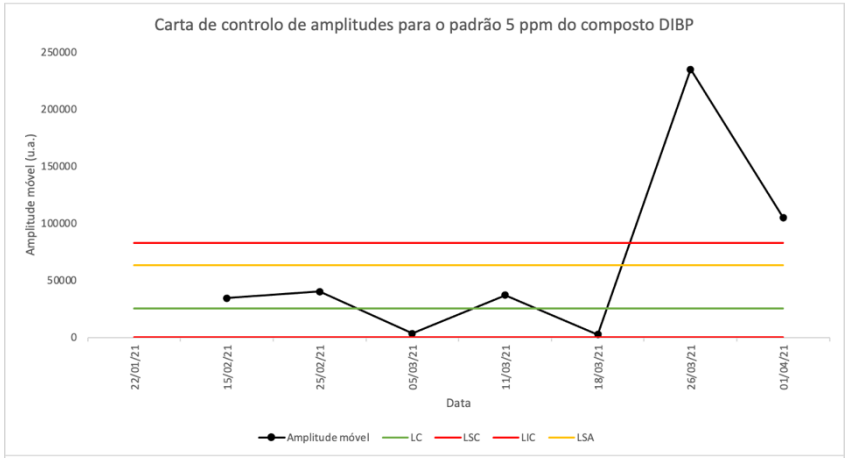
	40	2 230 823	2 354 129	2 328 513	1 082 367	537 671	1 793 428	2 238 530	180 961	224 063
26/03/21	**5**	541 499	584 138	578 999	257 209	836 805	434 607	519 120	65 736	64 638
	10	1 079 036	1 164 076	1 149 633	527 963	875 123	872 912	1 075 566	112 700	125 604
	20	2 311 513	2 449 673	2 399 469	1 069 670	919 885	1 827 708	2 265 778	192 196	247 033
	30	3 451 318	3 661 310	3 597 220	1 615 842	1 270 045	2 758 477	3 406 948	283 695	345 939
	40	4 583 107	4 860 522	4 775 023	2 174 062	1 243 539	3 706 674	4 525 333	368 523	450 220
01/04/21	**5**	646 667	698 362	690 188	318 406	1 073 846	504 141	622 611	77 226	76 724
	10	1 307 730	1 398 983	1 417 872	664 396	1 098 360	1 063 702	1 326 262	126 012	149 618
	20	2 563 932	2 714 043	2 620 306	1 211 741	1 152 359	2 005 876	2 520 725	224 310	274 605
	40	5 036 657	5 334 251	5 286 207	2 471 920	1 384 081	4 056 813	5 034 196	414 902	489 163

Anexo 4: Cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas absolutas

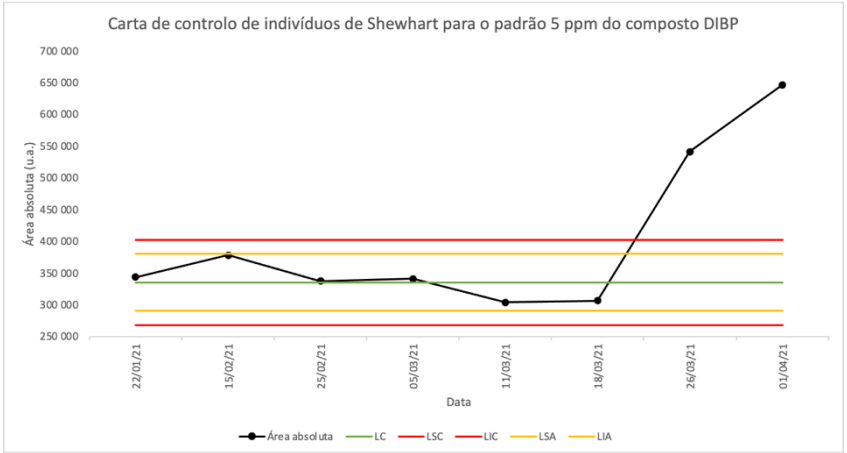
Neste anexo estão apresentadas as cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas absolutas.

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIBP.

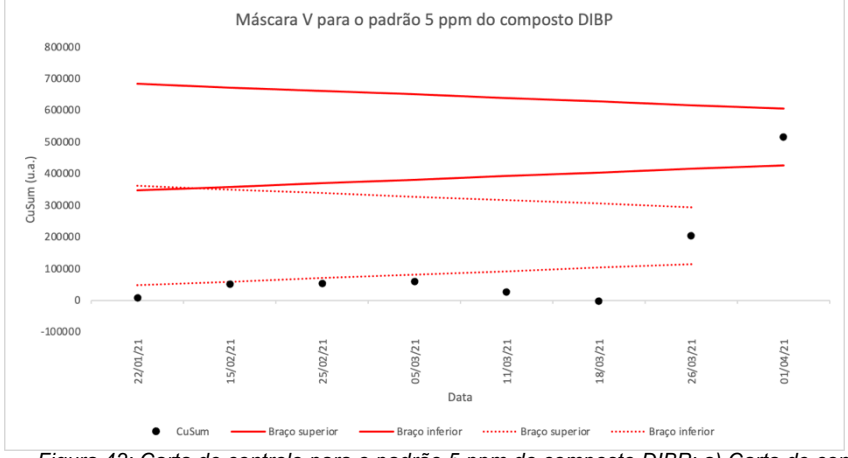
a)



b)



c)



d)

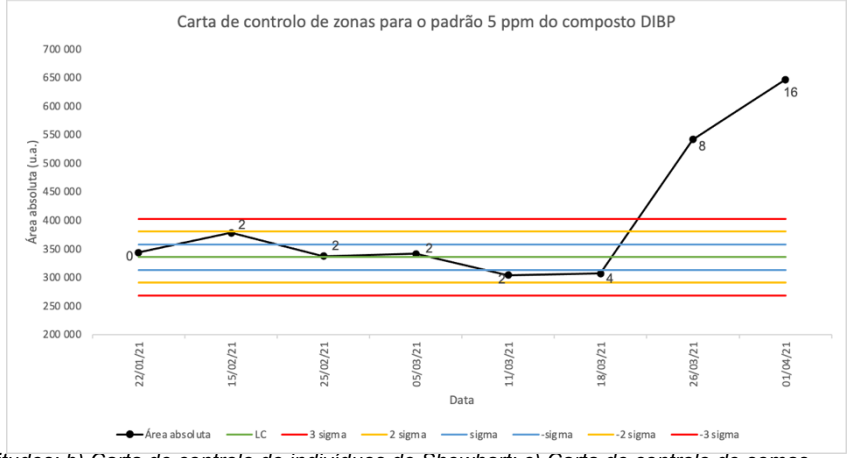
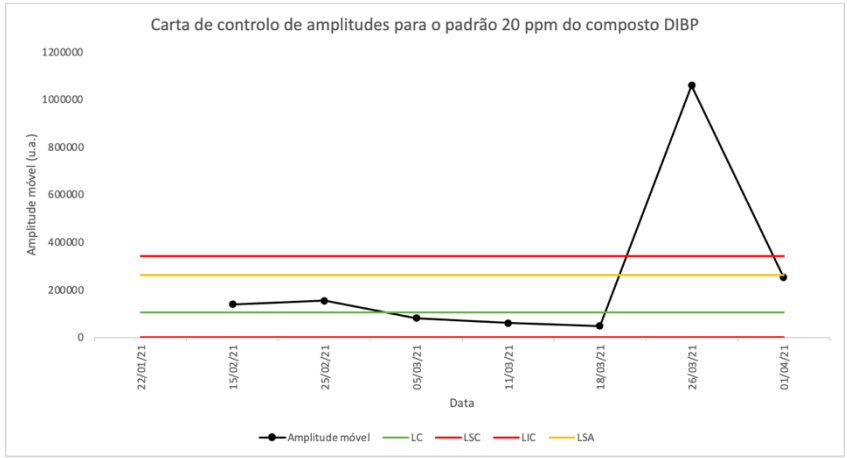


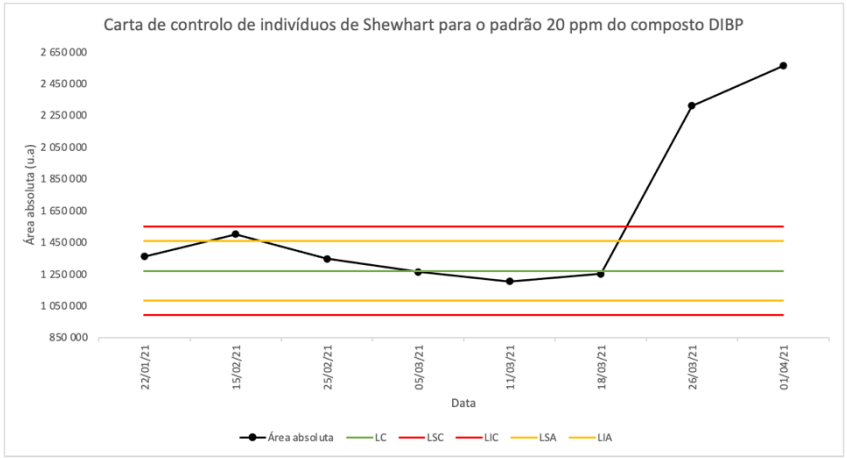
Figura 42: Carta de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d9 Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIBP.

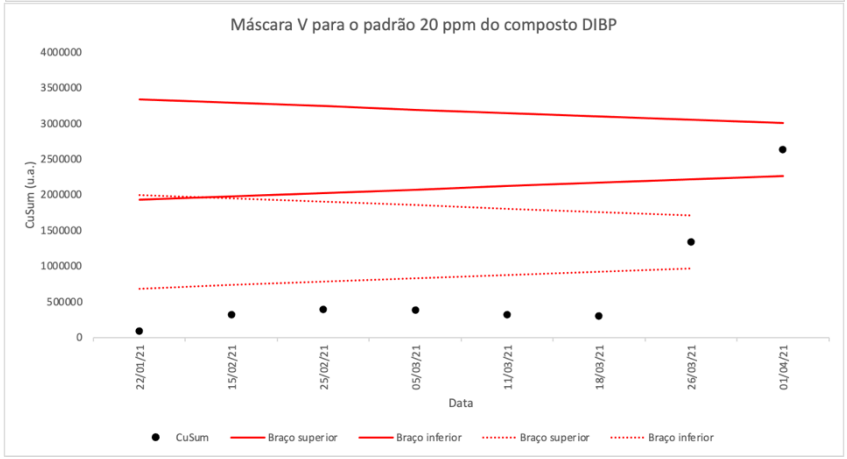
a)



b)



c)



d)

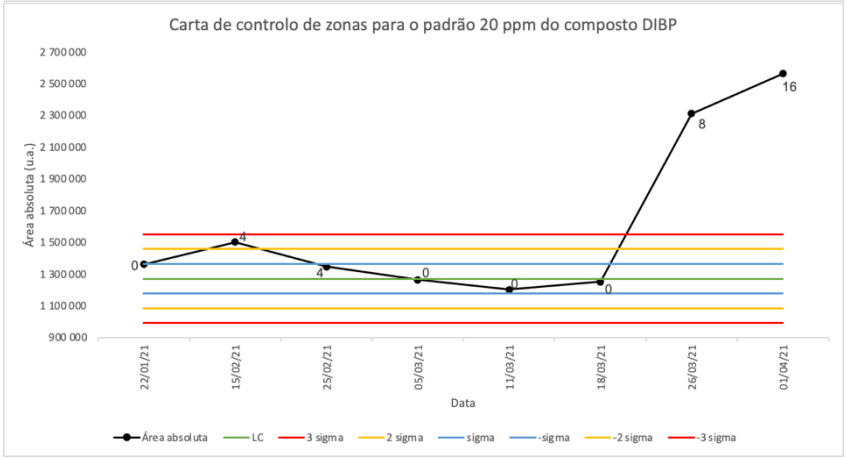


Figura 43: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DBP.

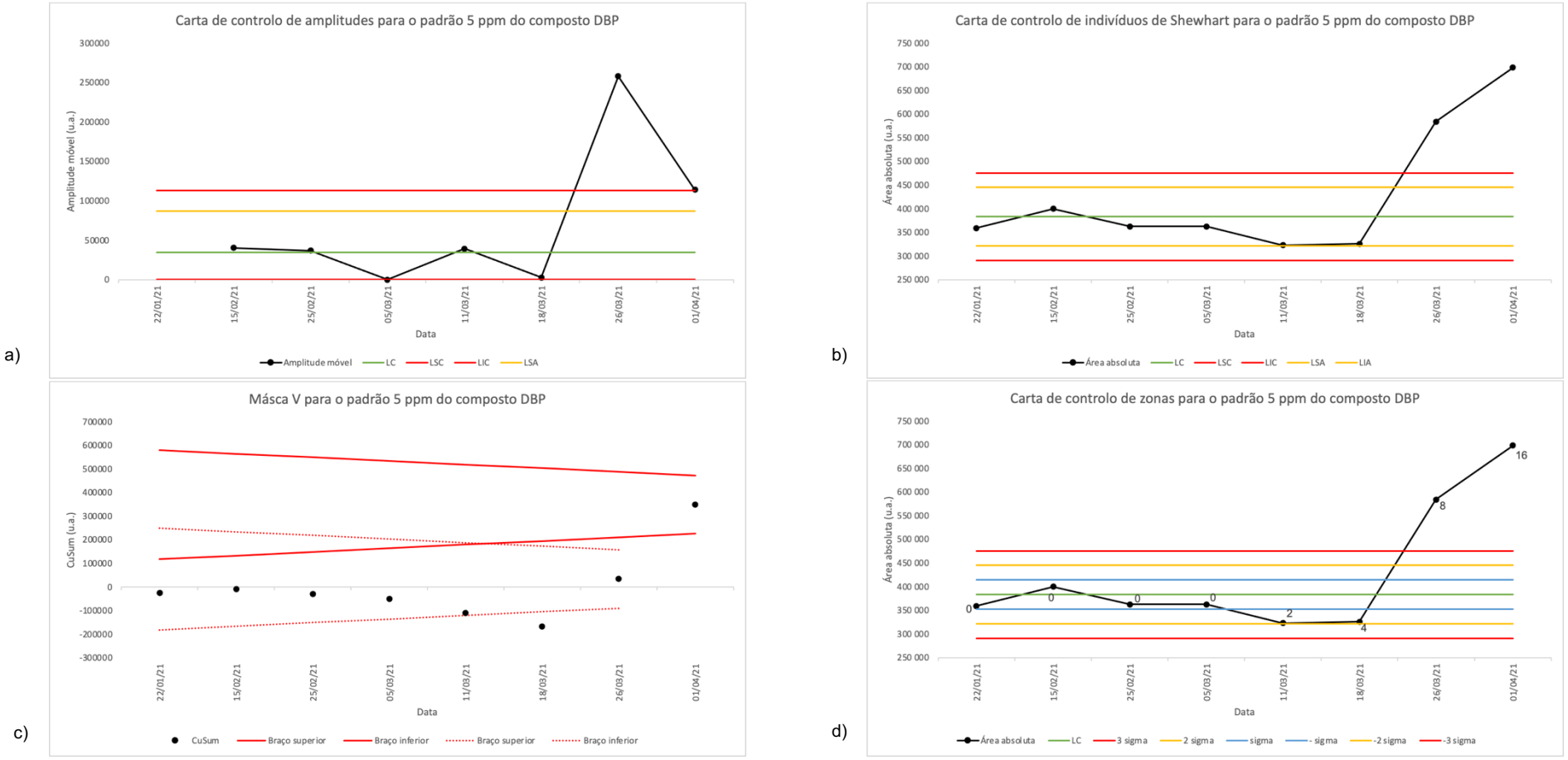


Figure 44: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DBP.

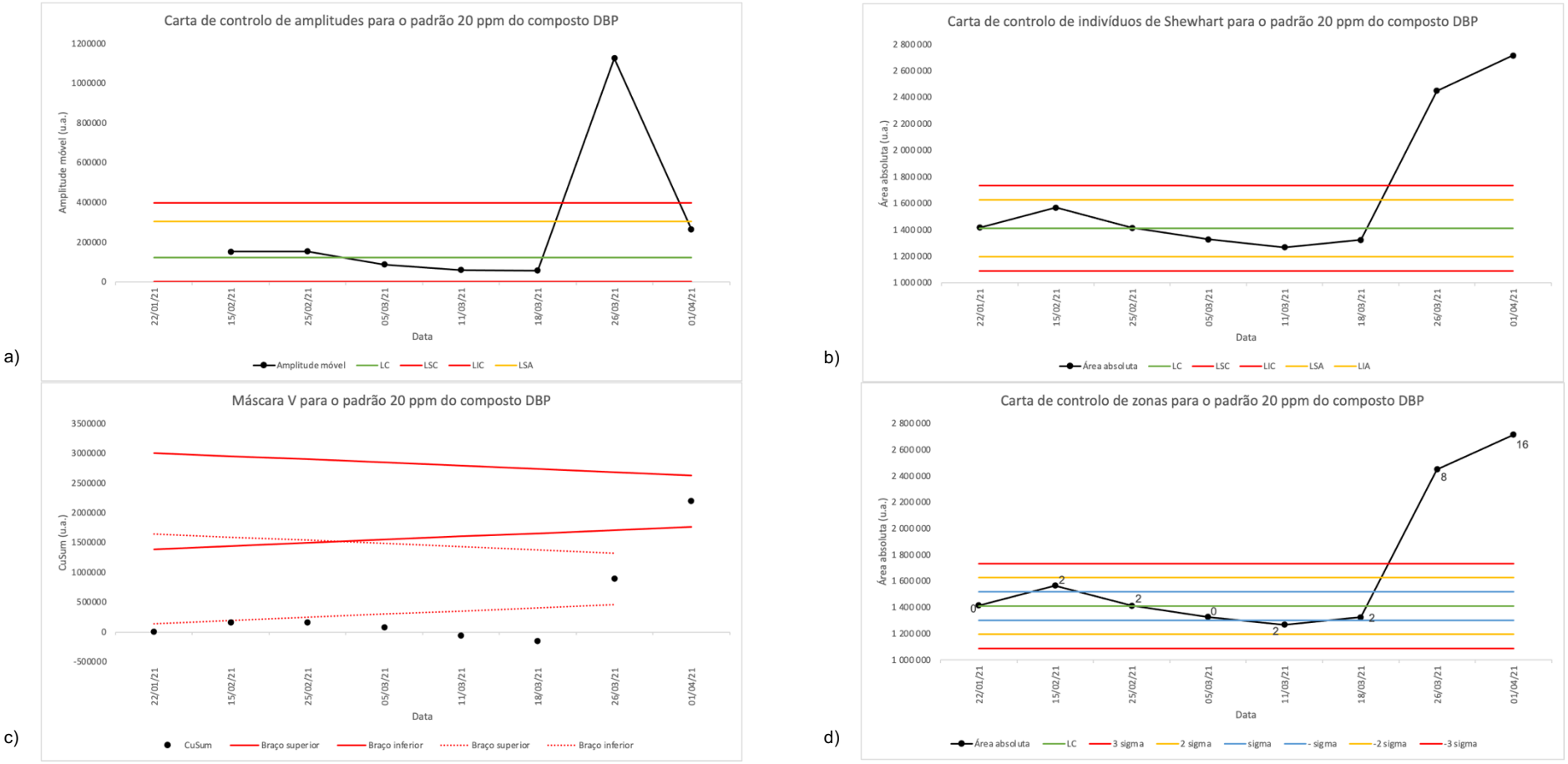
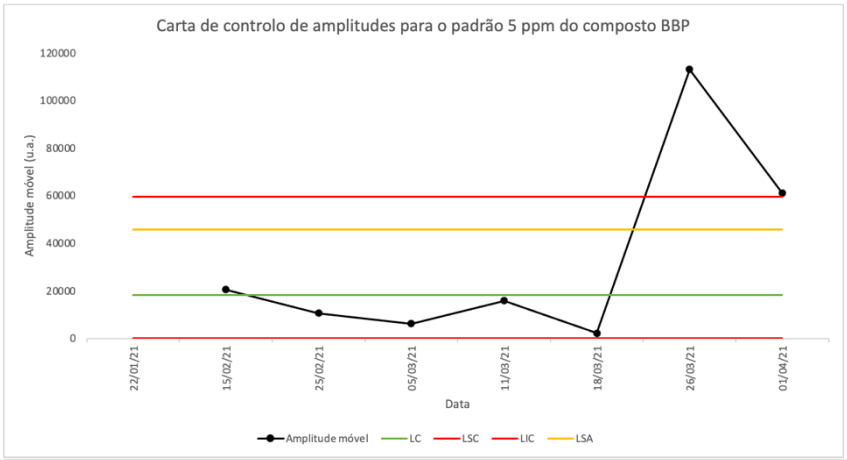


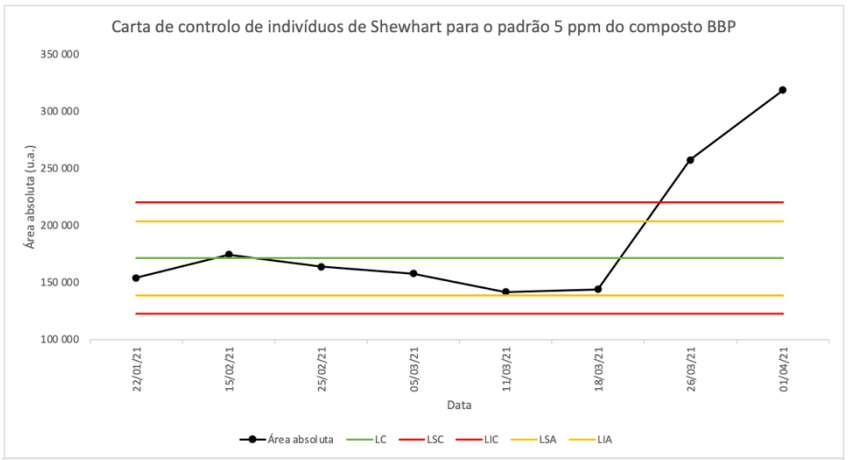
Figura 45: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto BBP.

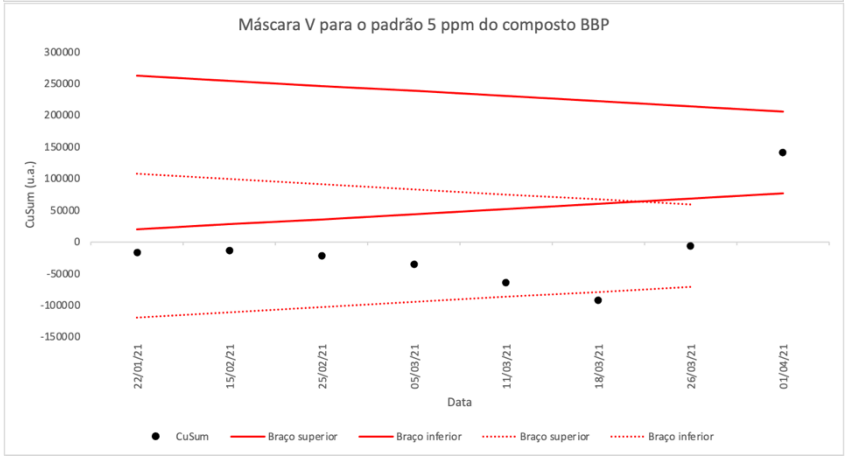
a)



b)



c)



d)

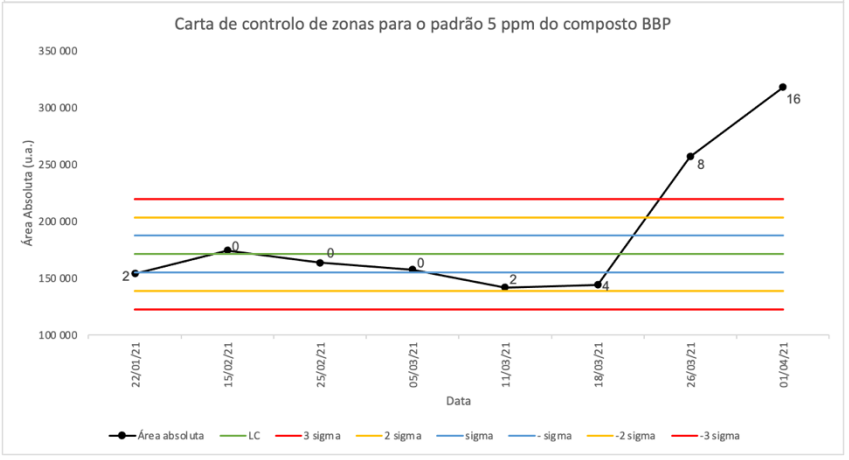


Figura 46: Cartas de controlo par ao padrão 5 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto BBP.

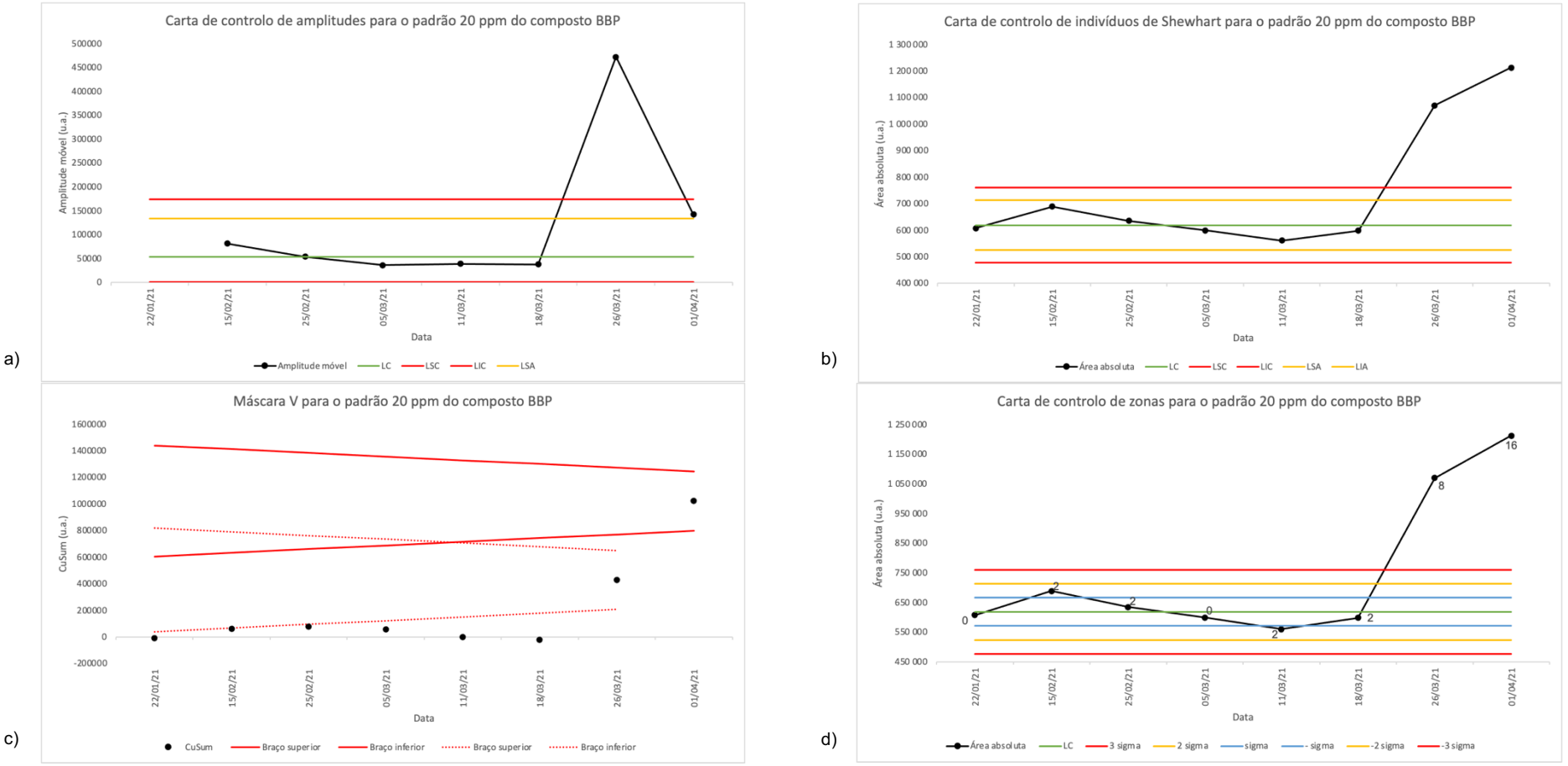


Figura 47: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DEHP.

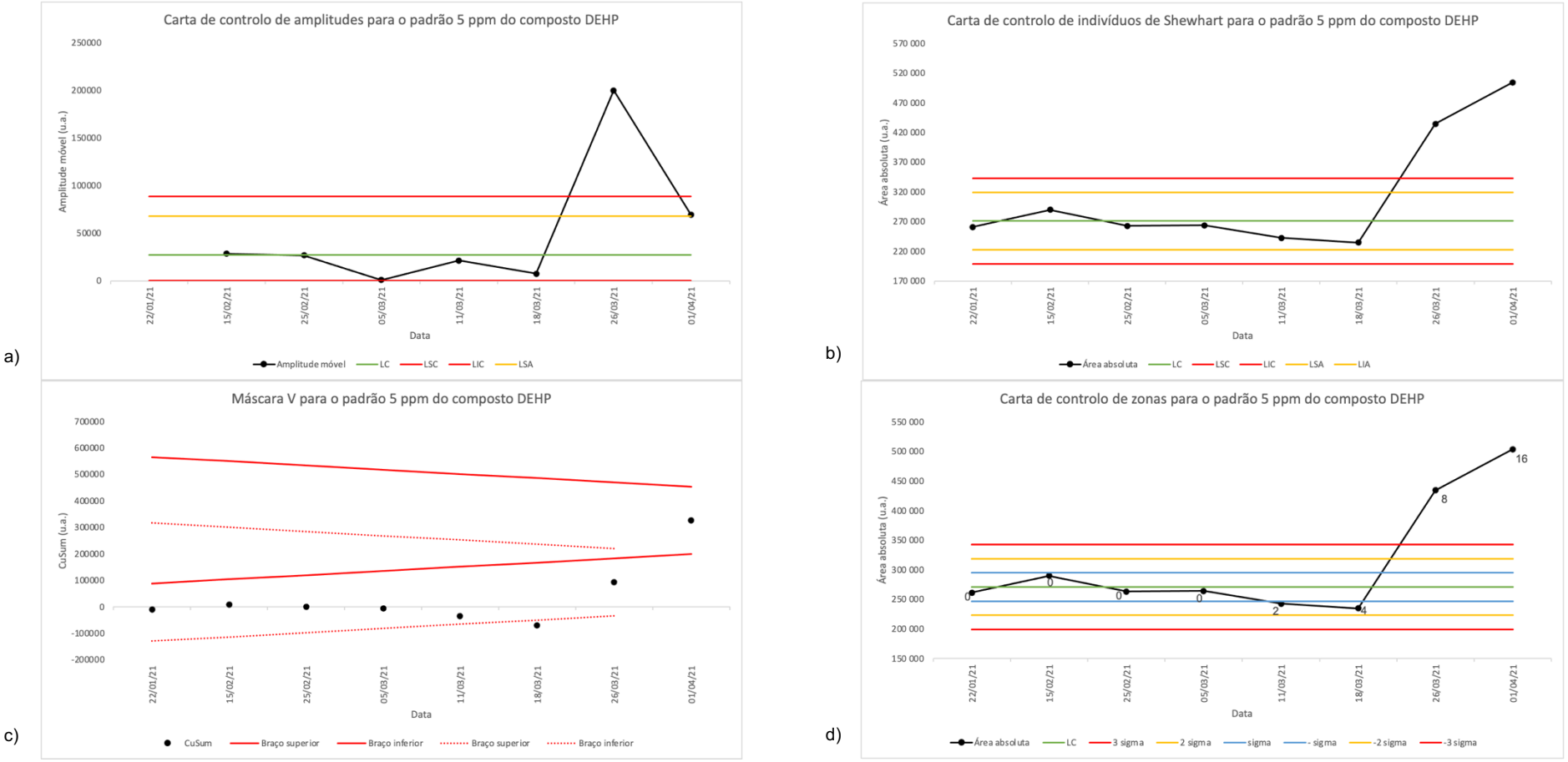
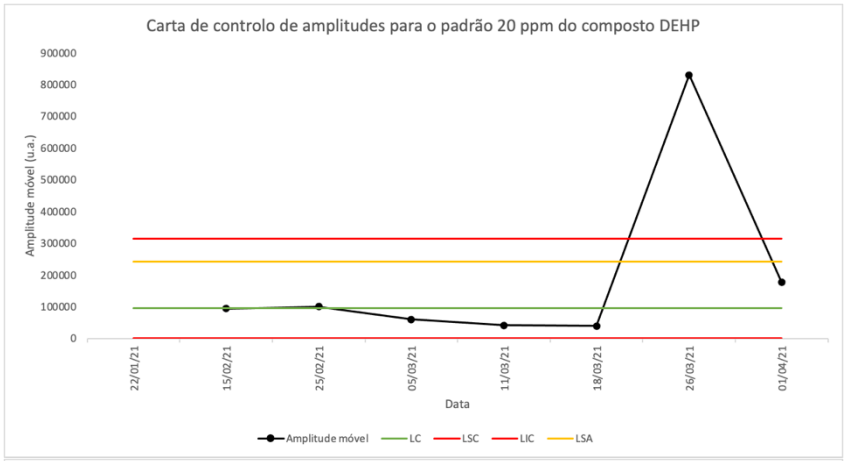


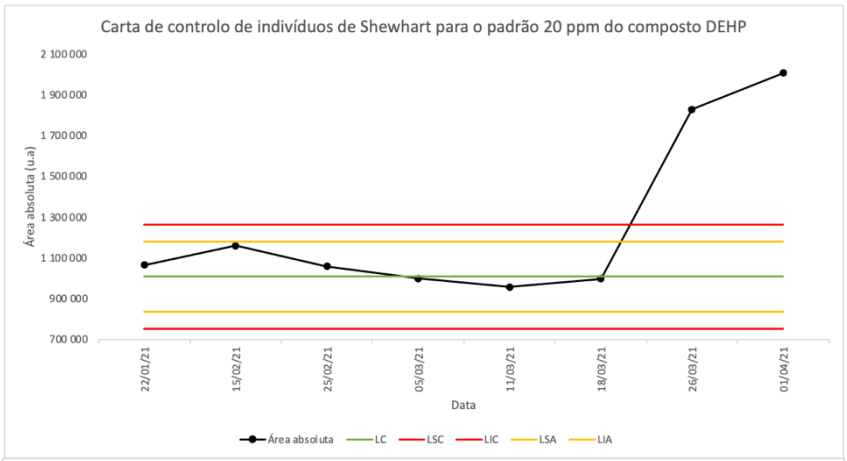
Figura 48: Cartas de controlo par ao padrão 5 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DEHP.

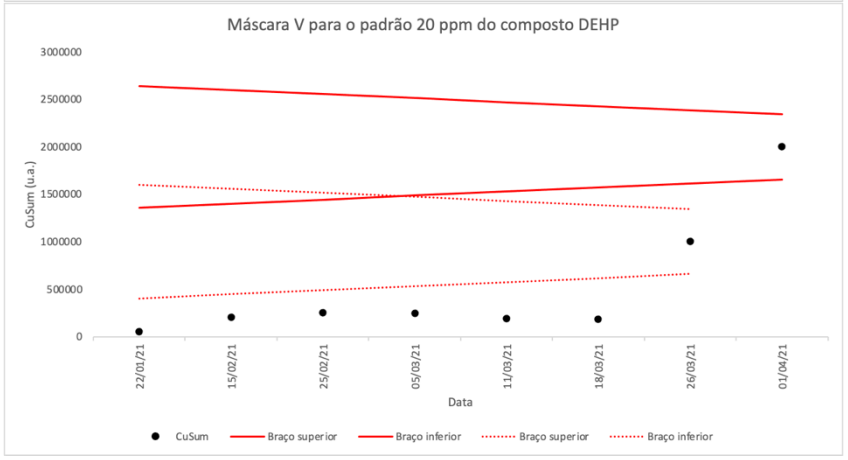
a)



b)



c)



d)

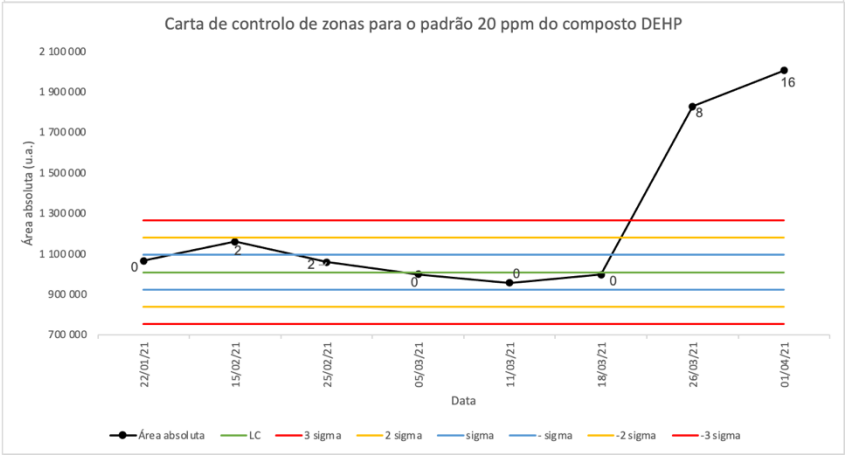
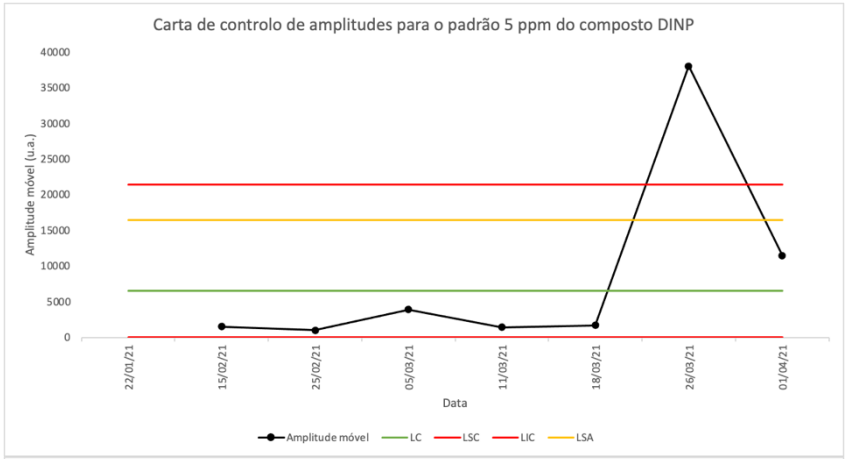


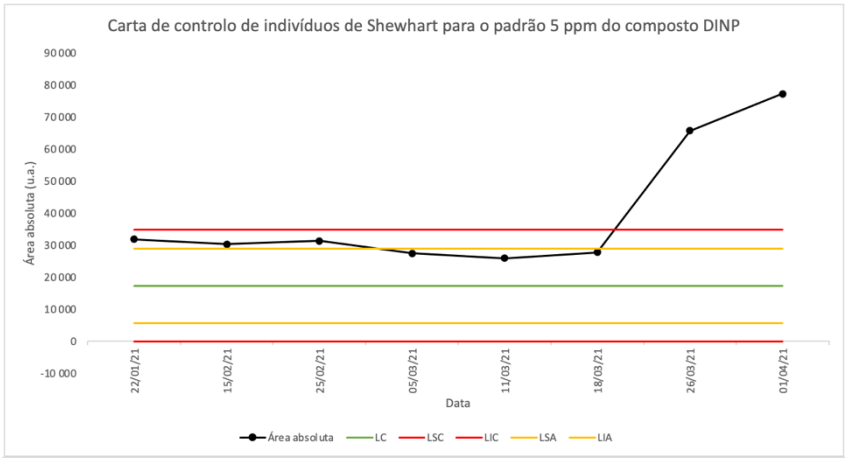
Figura 49: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DINP.

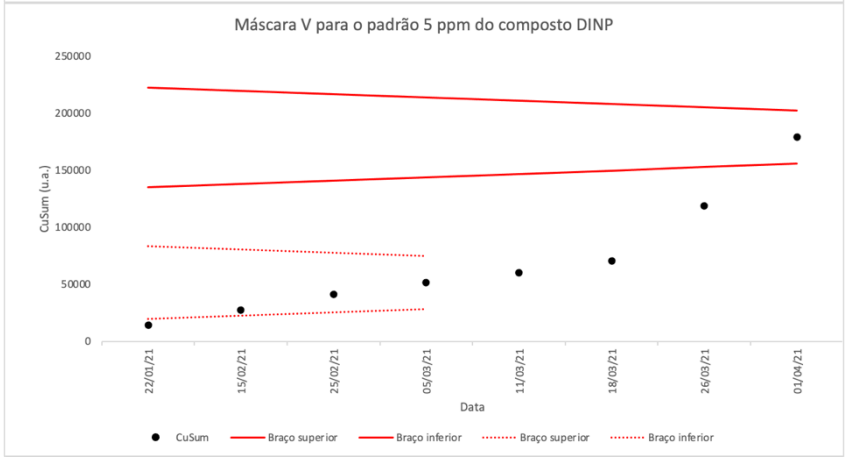
a)



b)



c)



d)

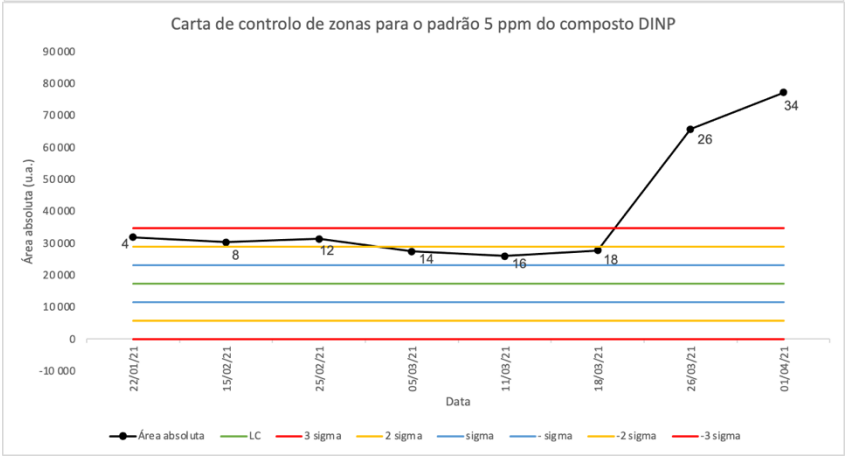
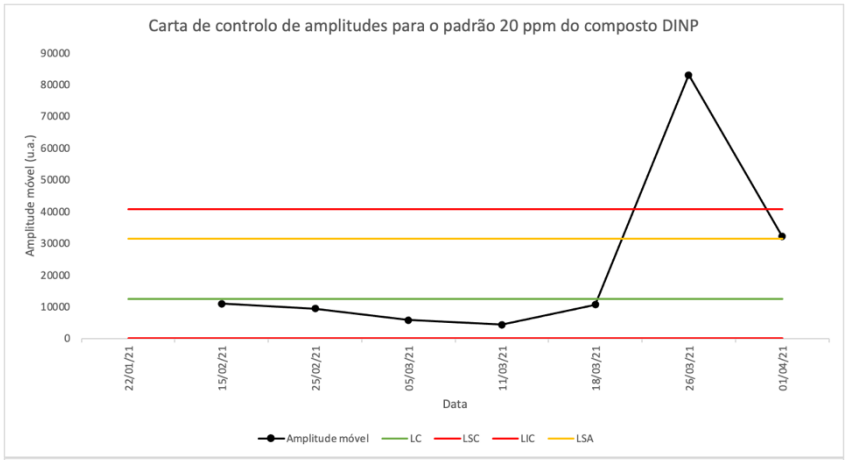


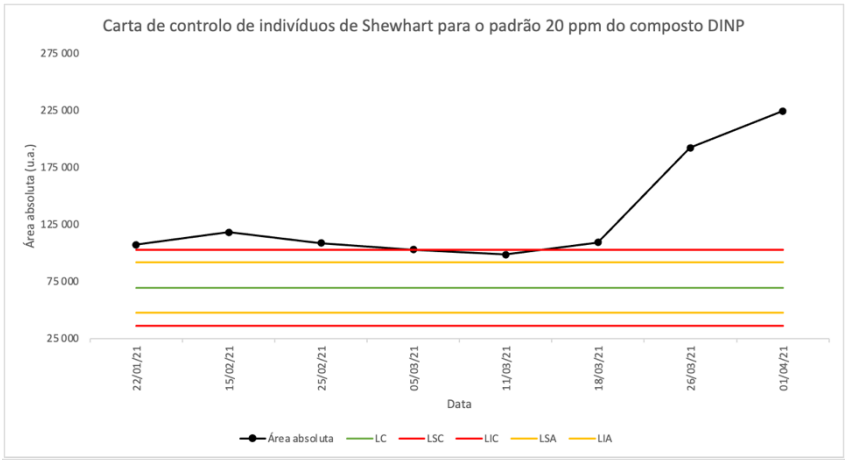
Figura 50: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DINP.

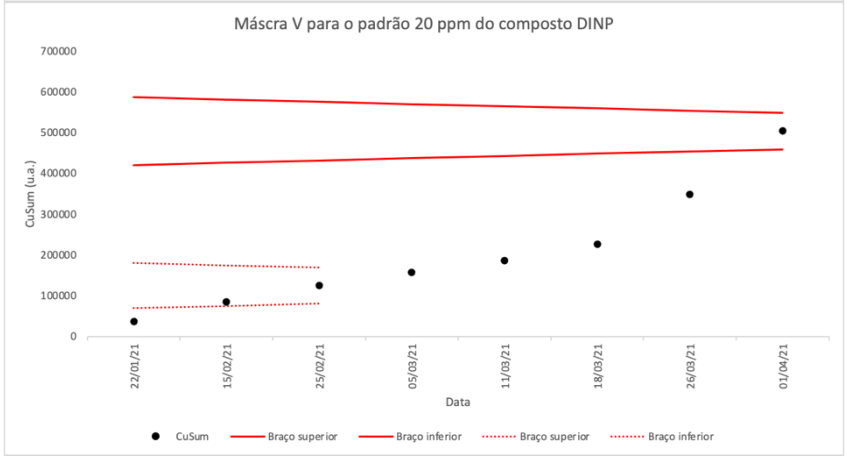
a)



b)



c)



d)

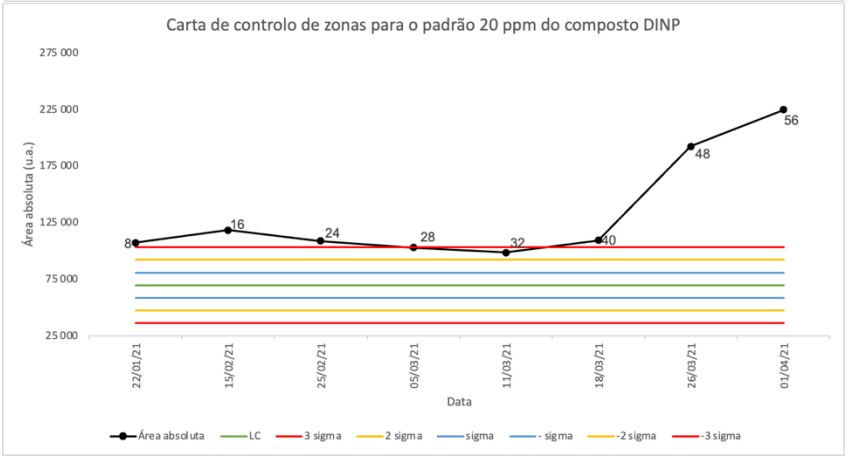


Figura 51: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Cartas de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNOP.

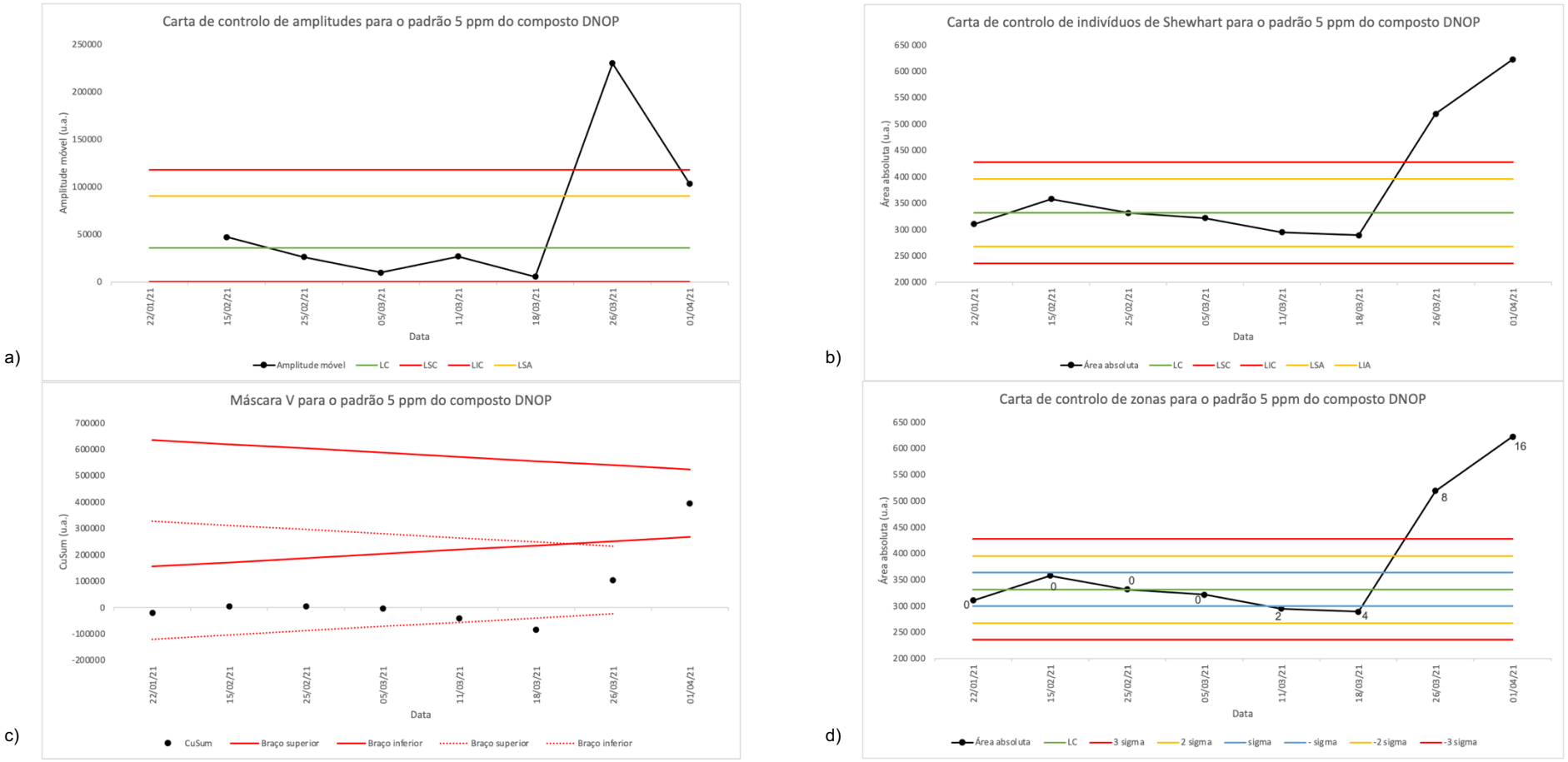


Figura 52: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNOP.

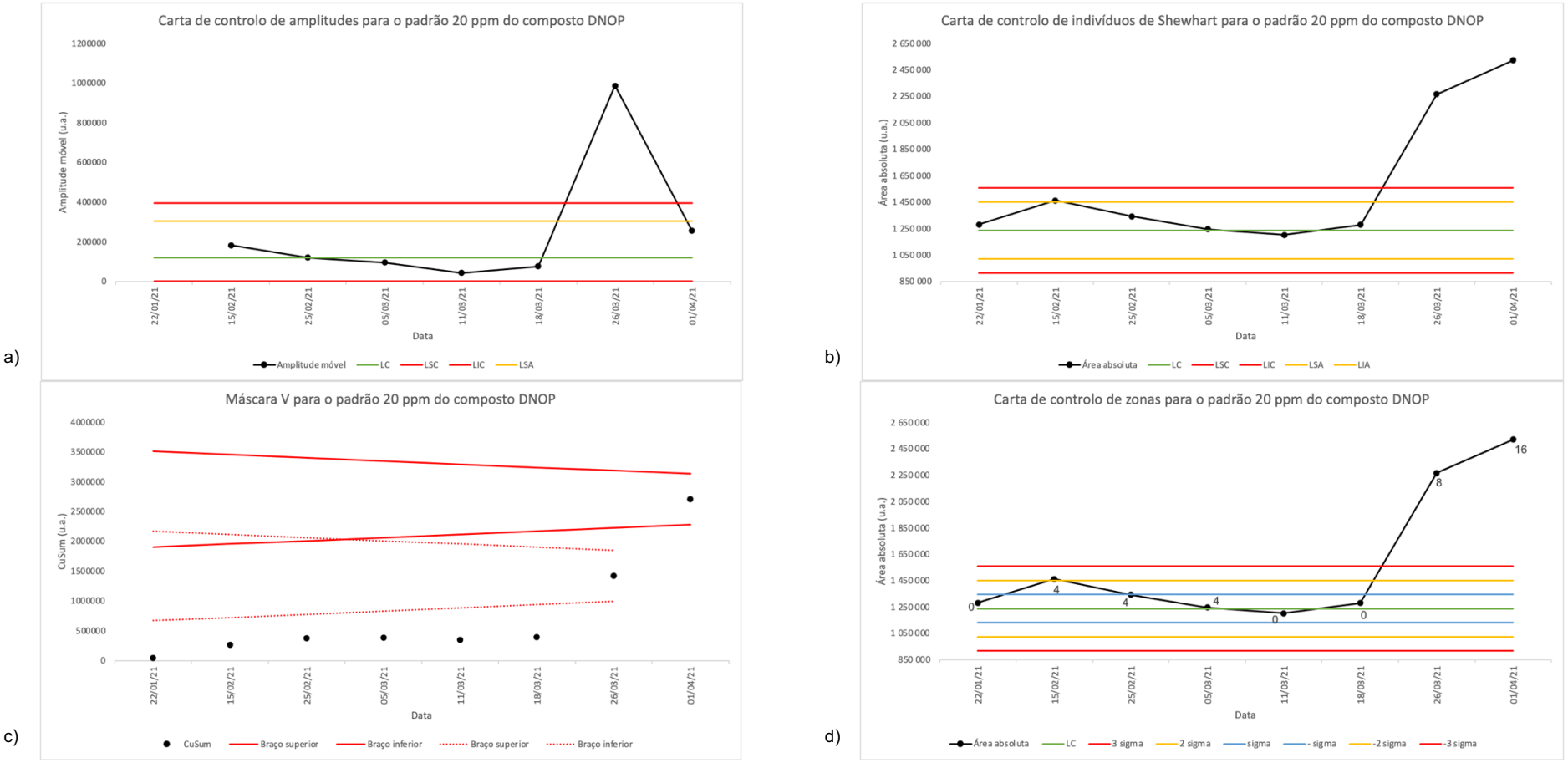


Figura 53: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIDP.

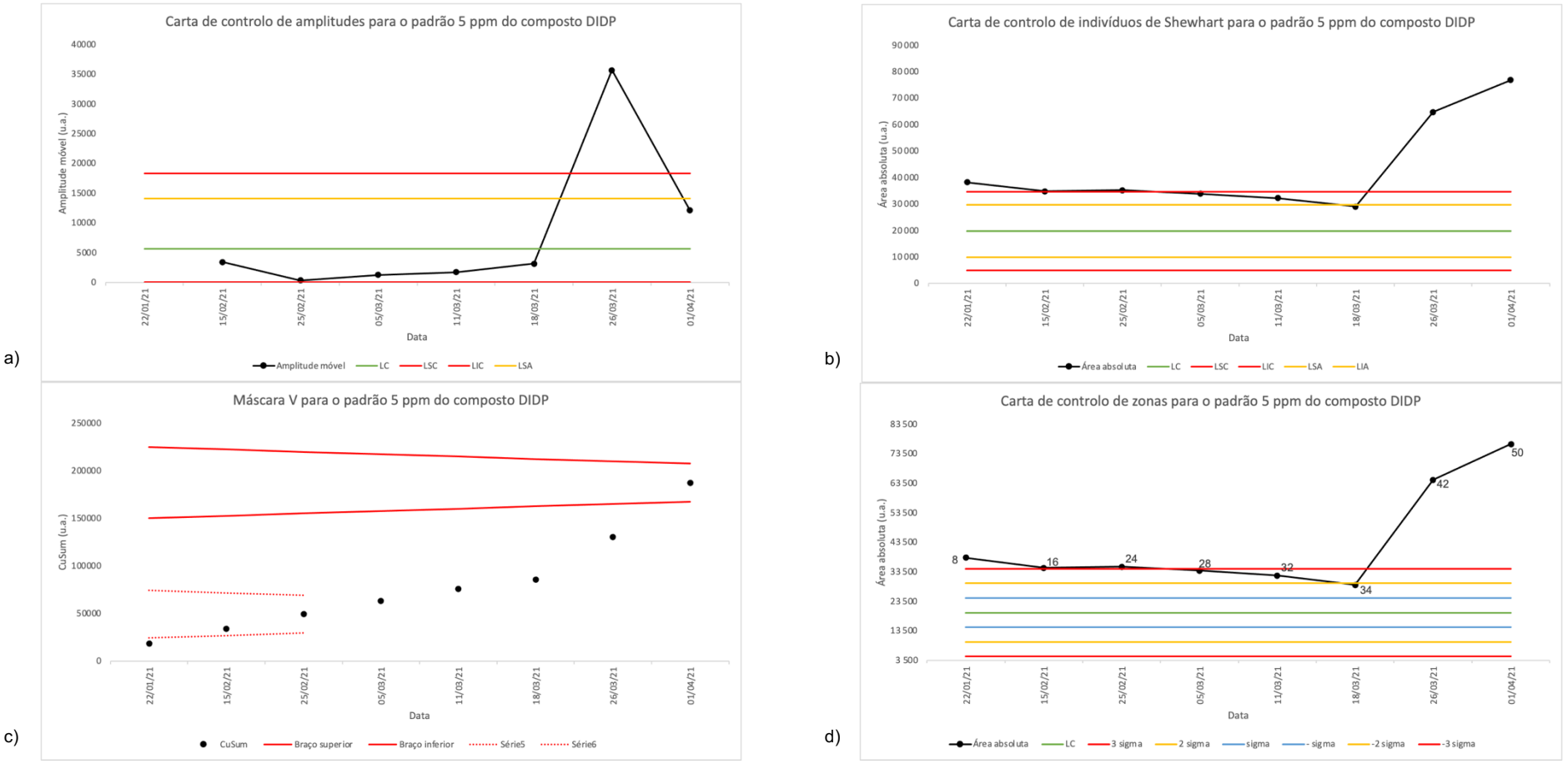
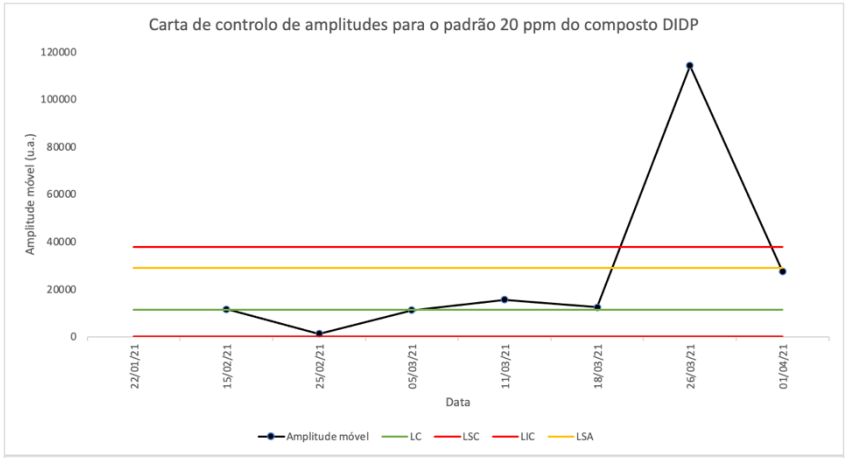


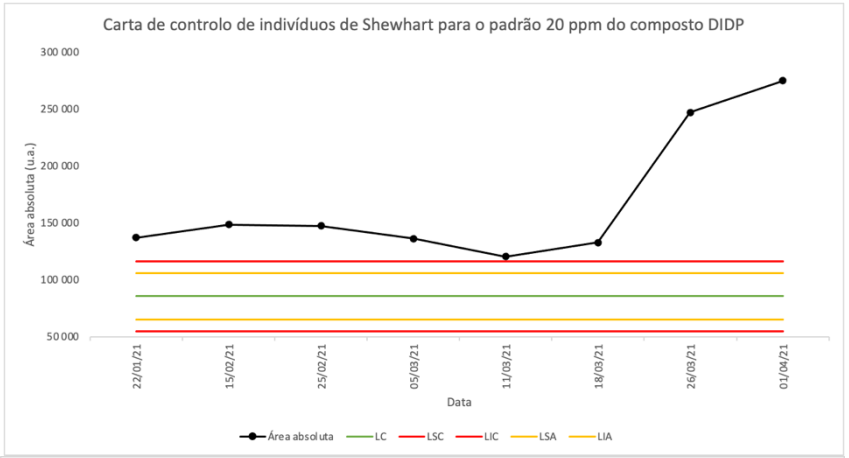
Figura 54: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIDP.

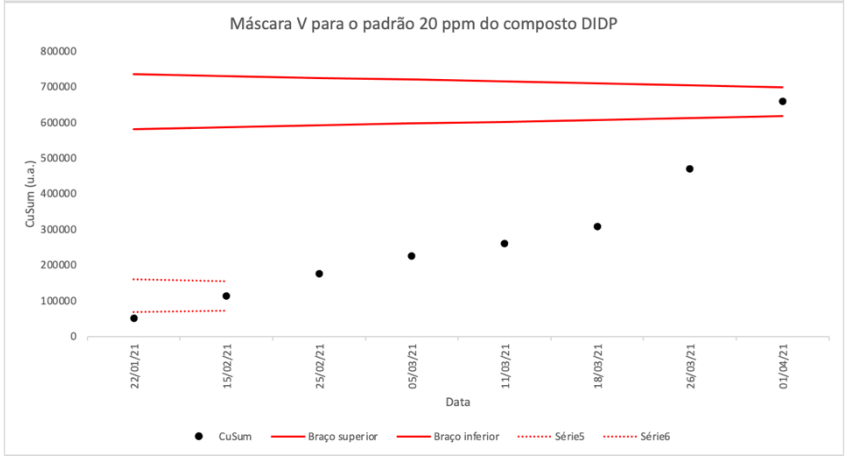
a)



b)



c)



d)

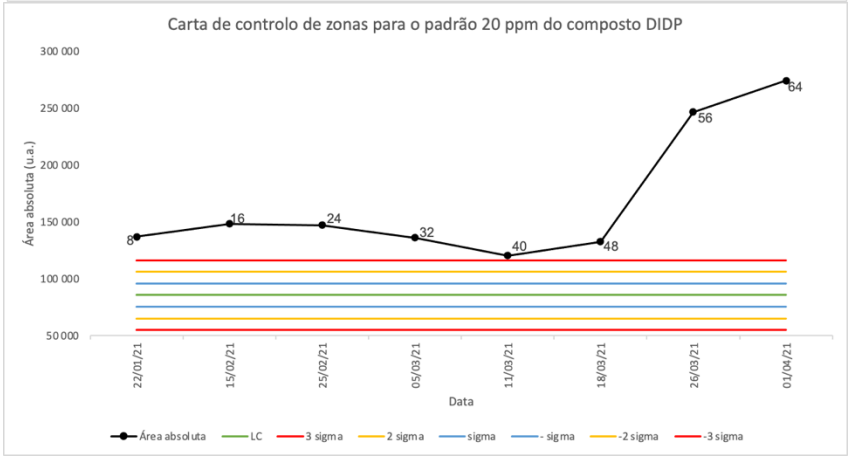


Figura 55: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNHP.

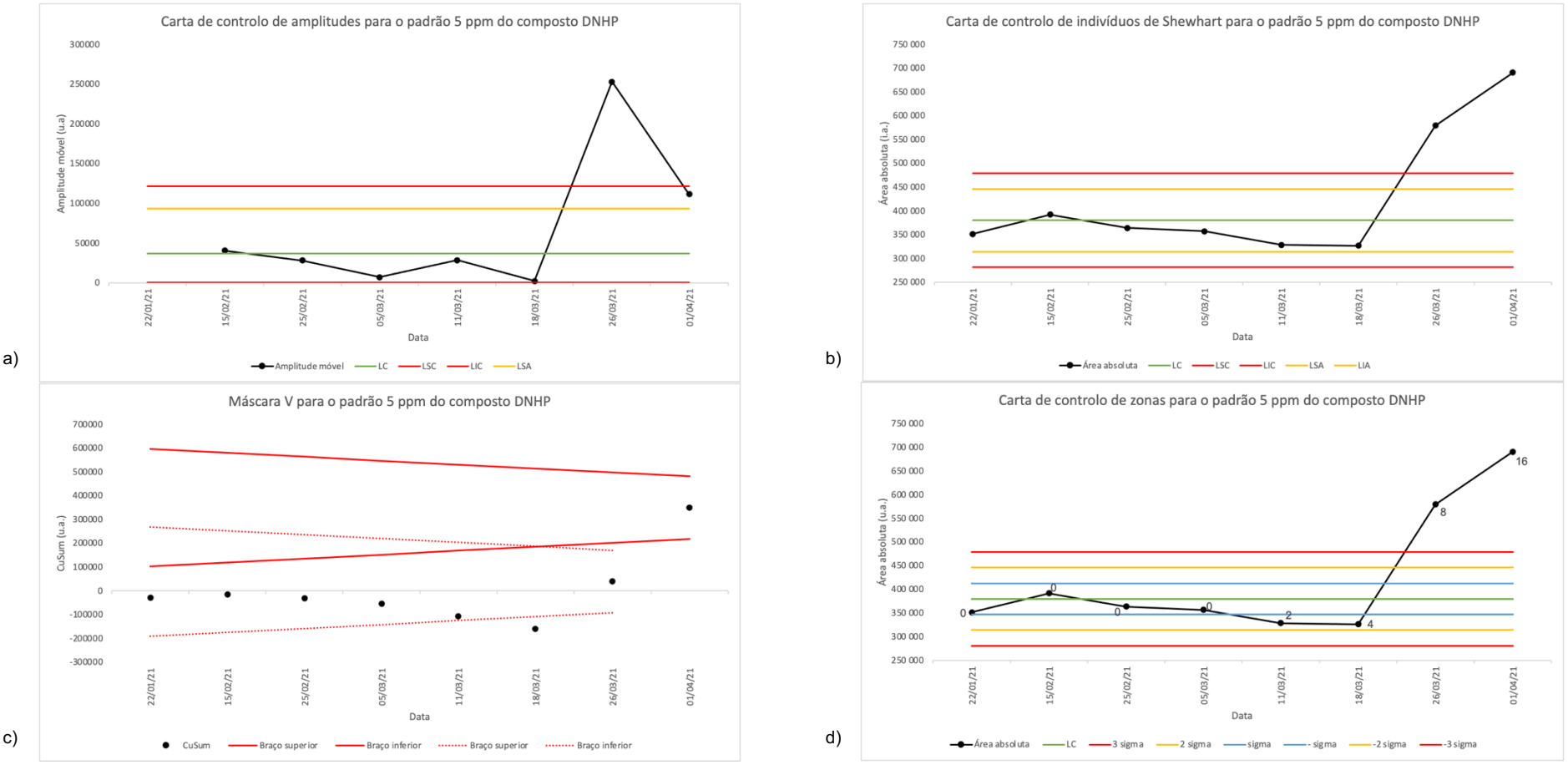


Figura 56: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNHP.

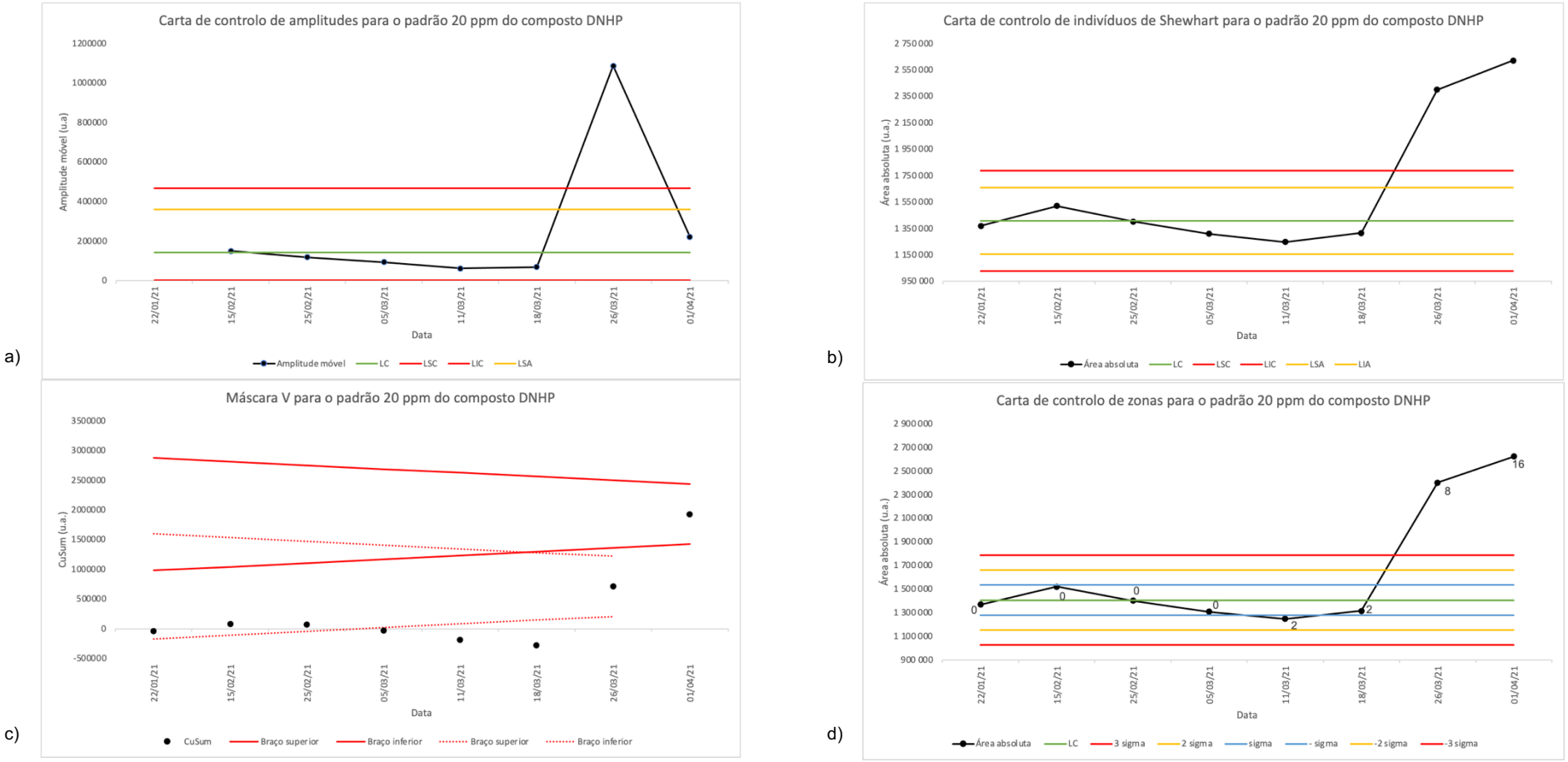


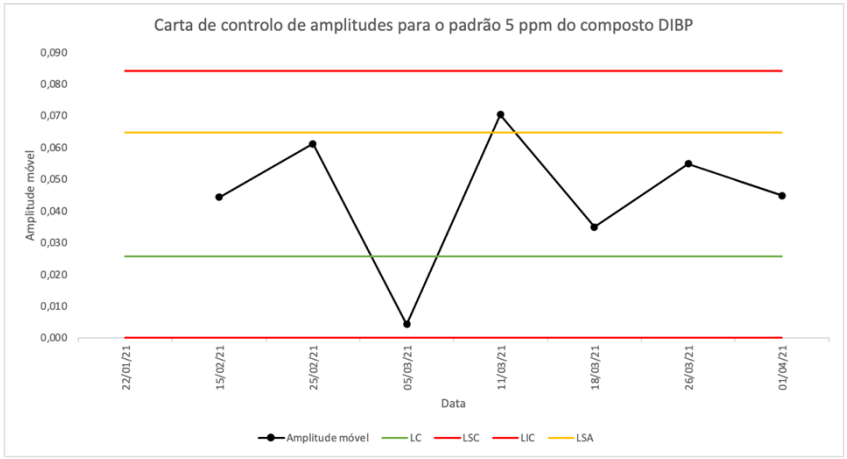
Figura 57: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Anexo 5: Cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas corrigidas

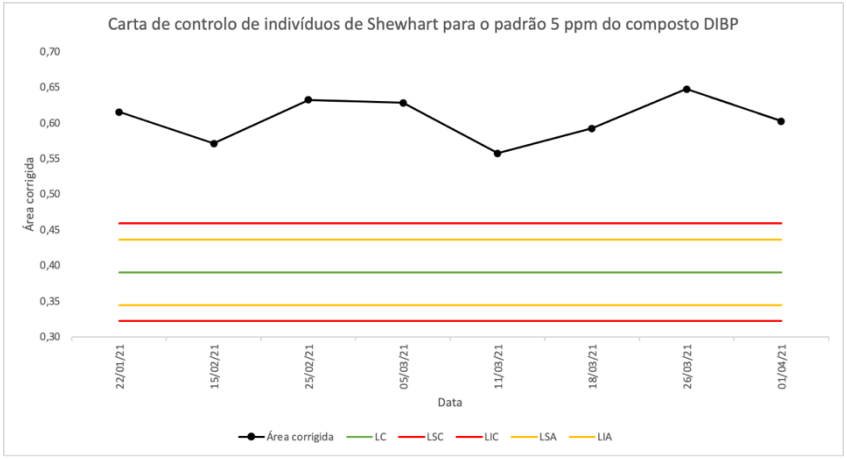
Neste anexo estão apresentadas as cartas de controlo para o conjunto de dados das áreas corrigidas.

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIBP.

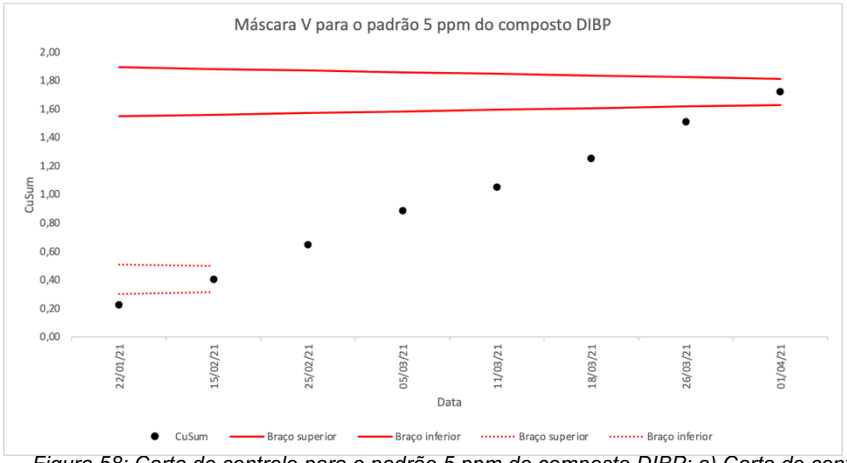
a)



b)



c)



d)

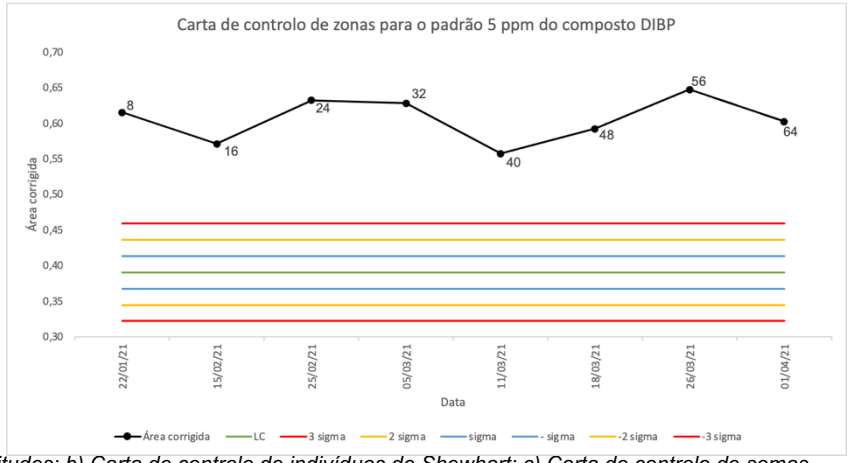
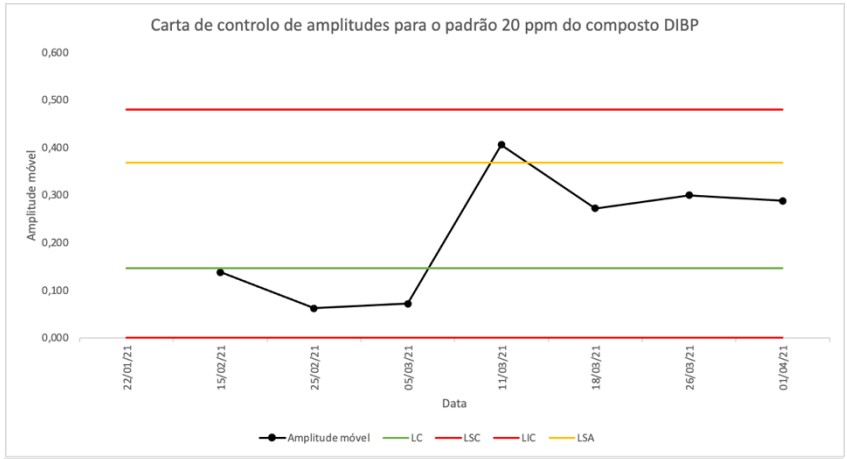


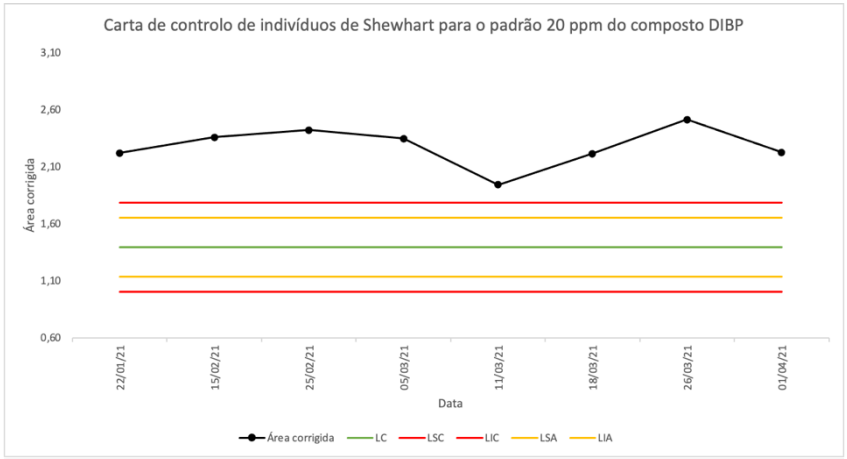
Figura 58: Carta de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d9 Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIBP.

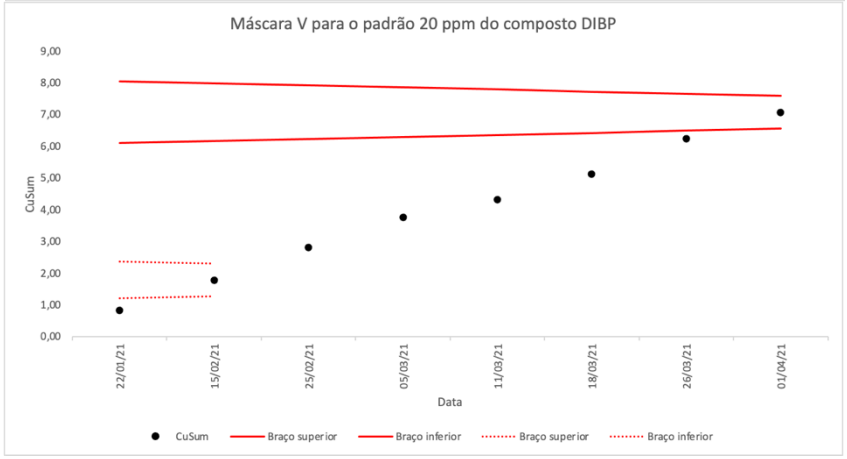
a)



b)



c)



d)

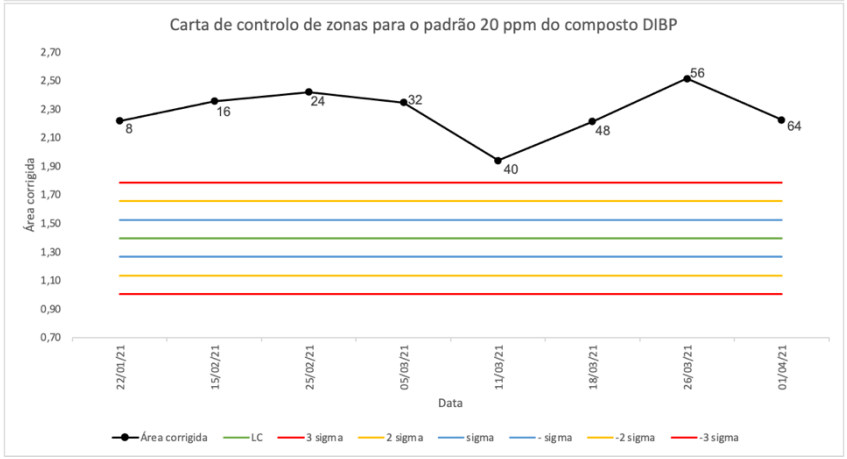


Figura 59: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DBP.

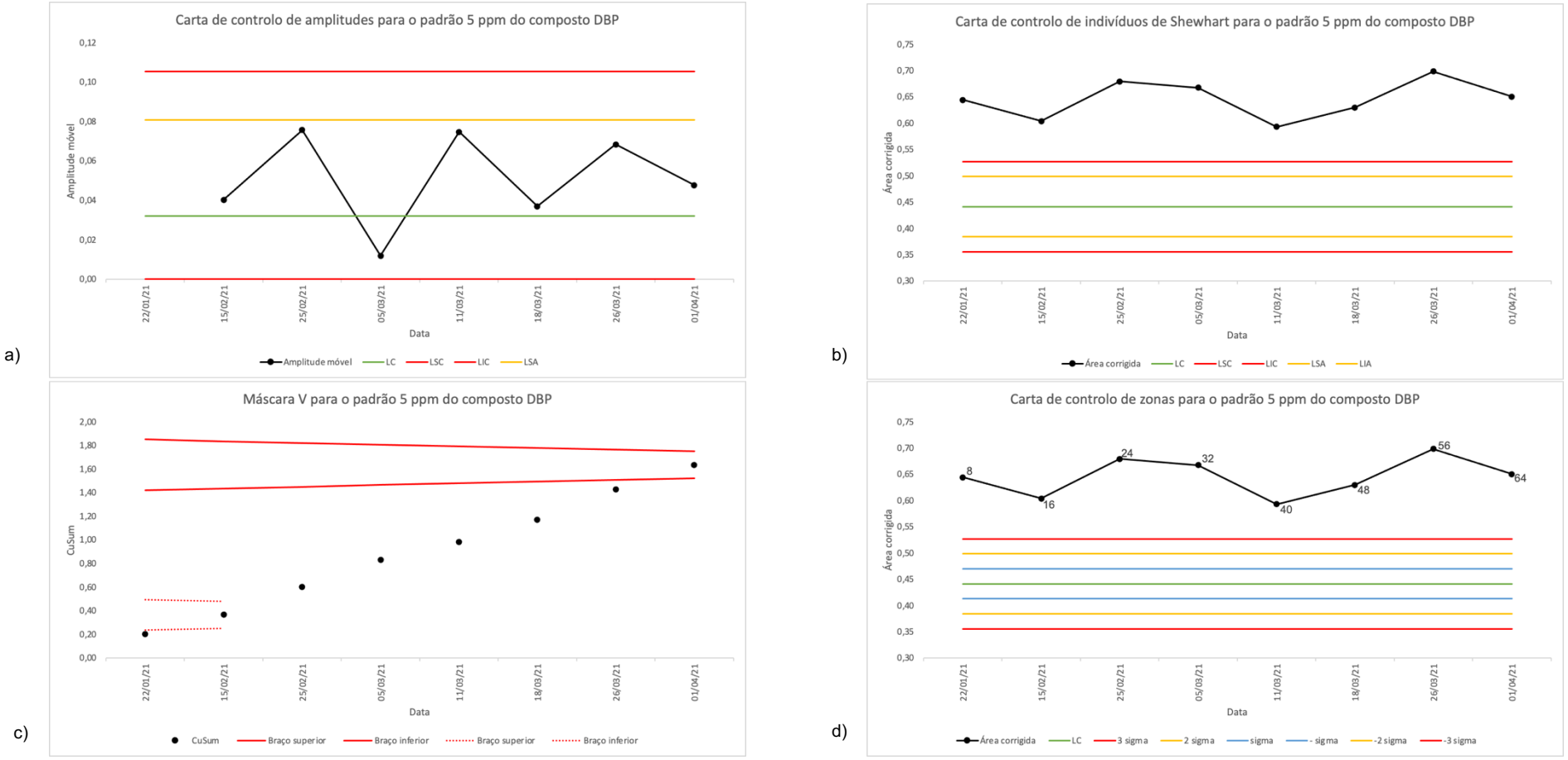
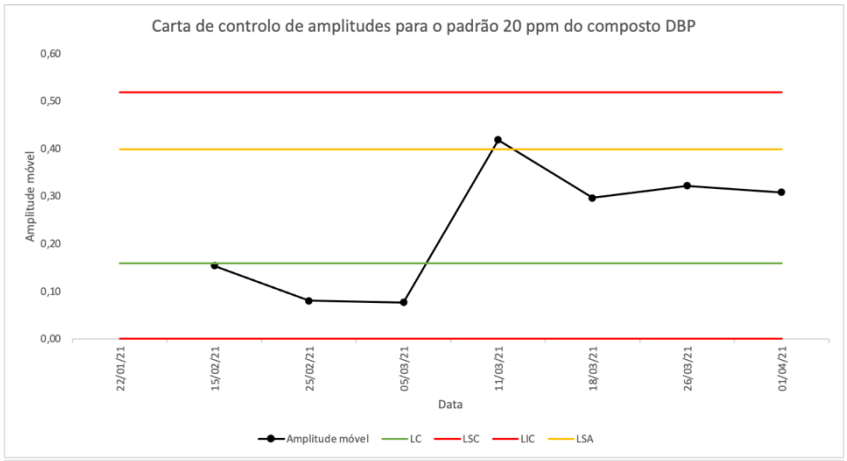


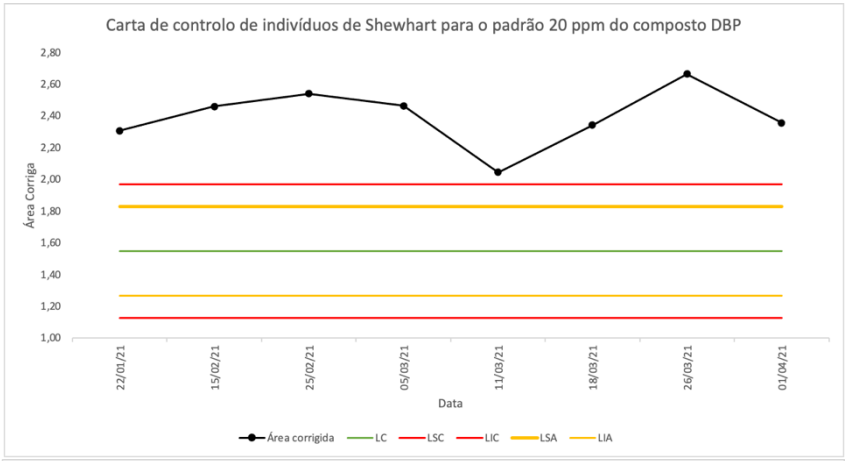
Figure 60: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DBP.

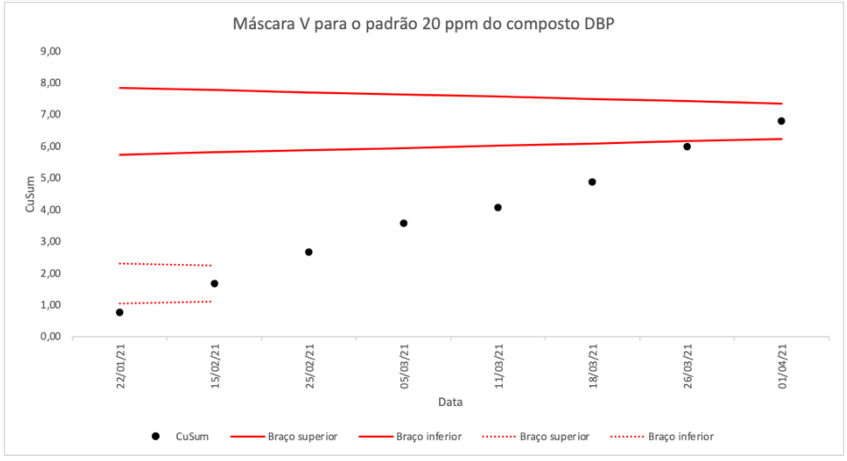
a)



b)



c)



d)

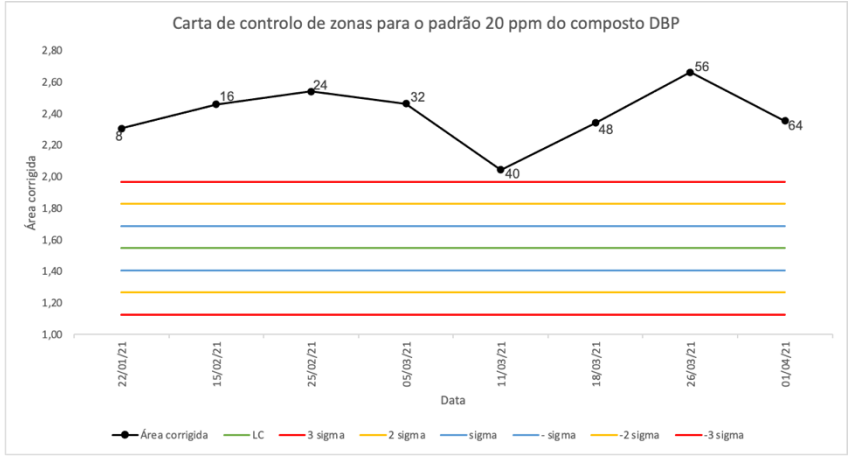
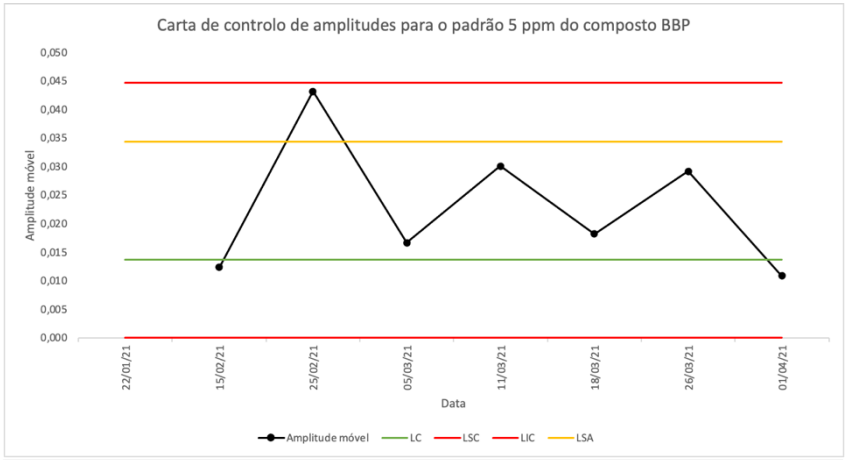


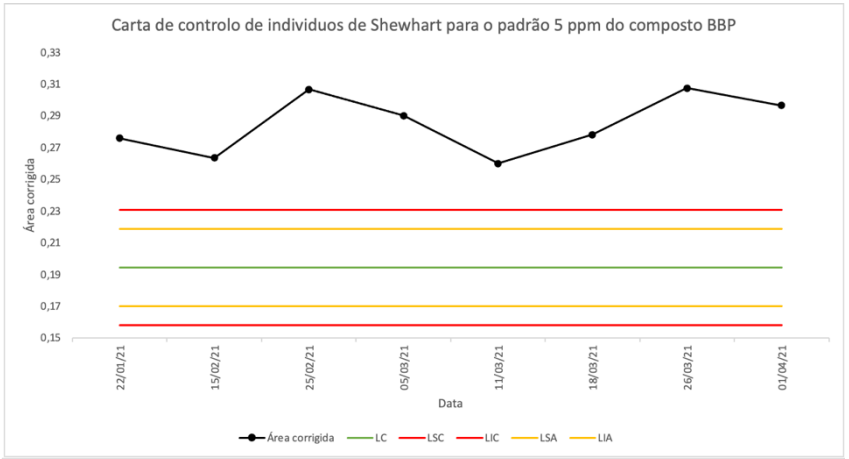
Figura 61: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto BBP.

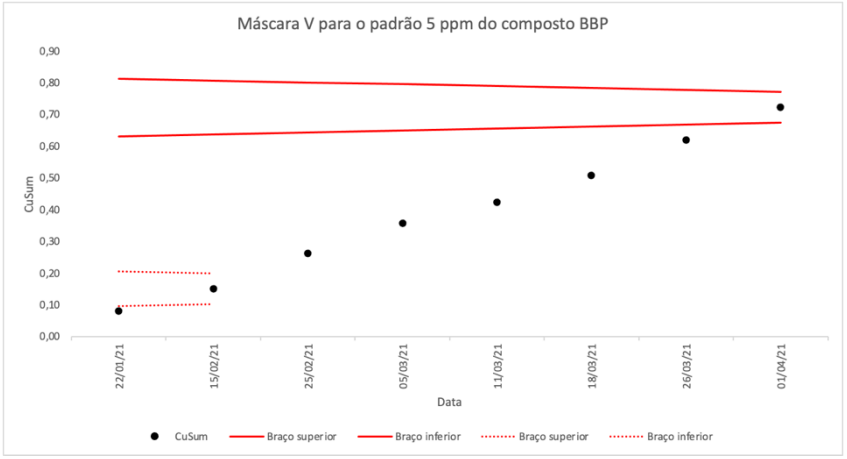
a)



b)



c)



d)

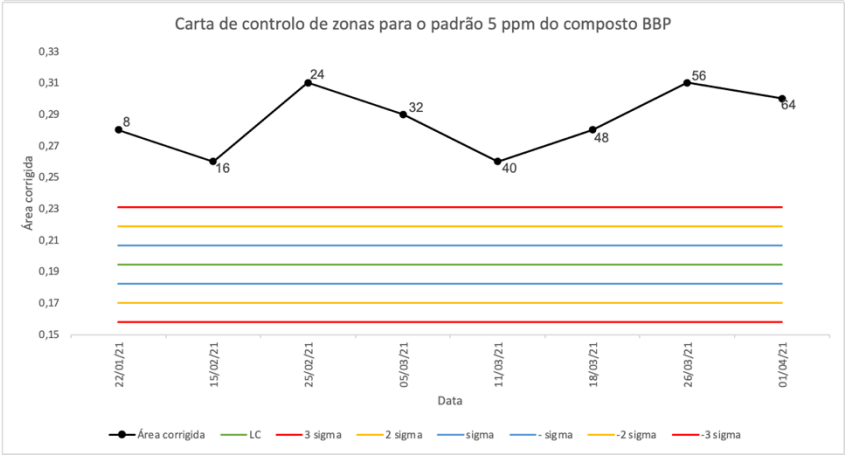


Figura 62: Cartas de controlo par ao padrão 5 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto BBP.

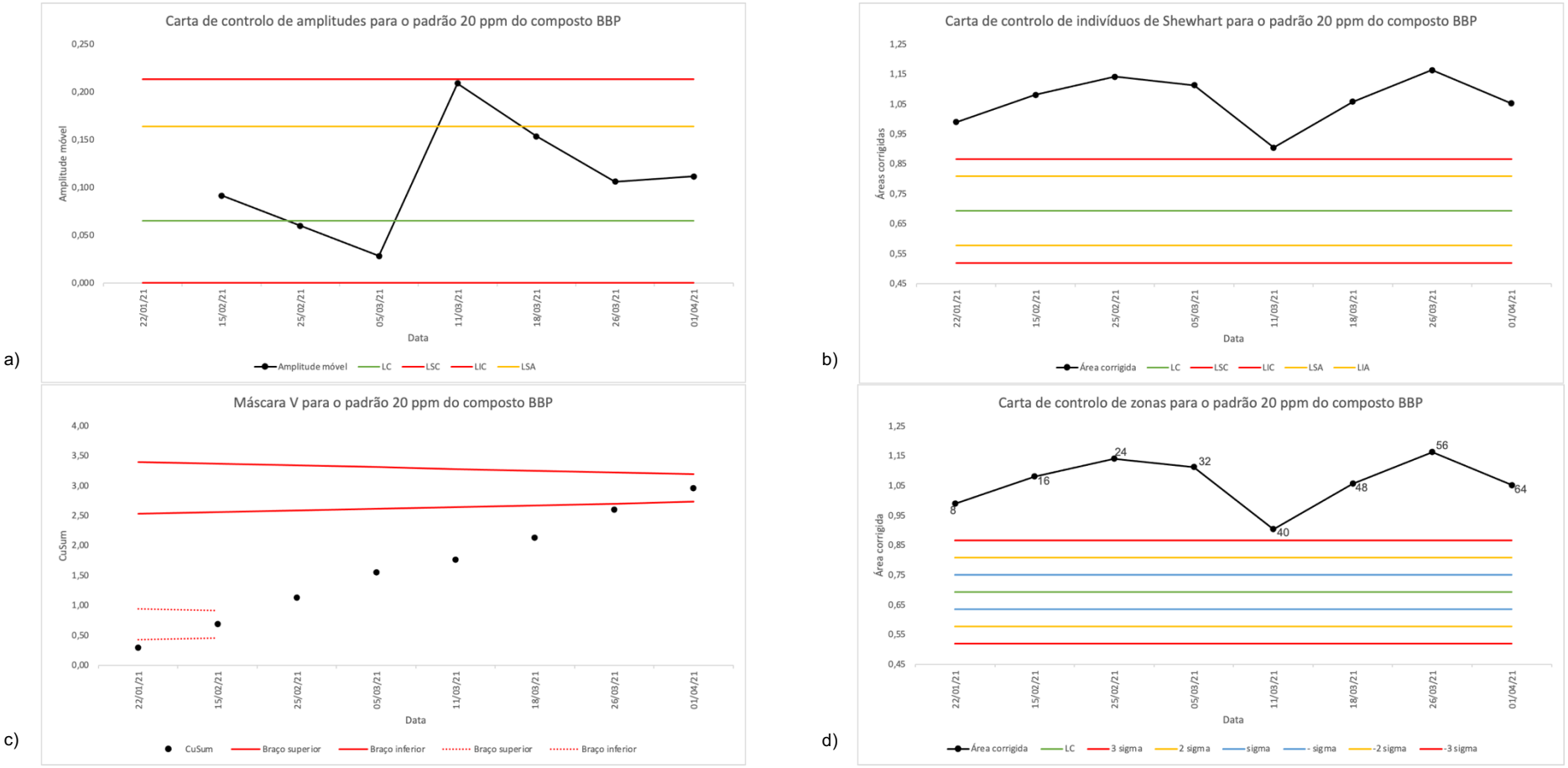
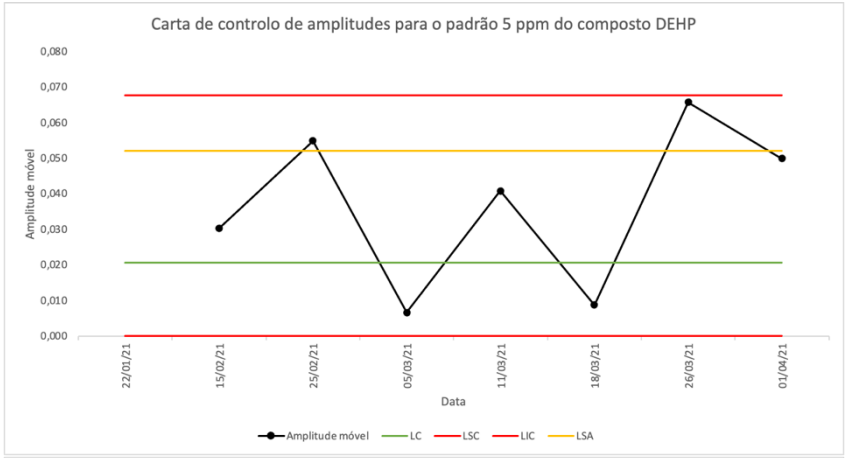


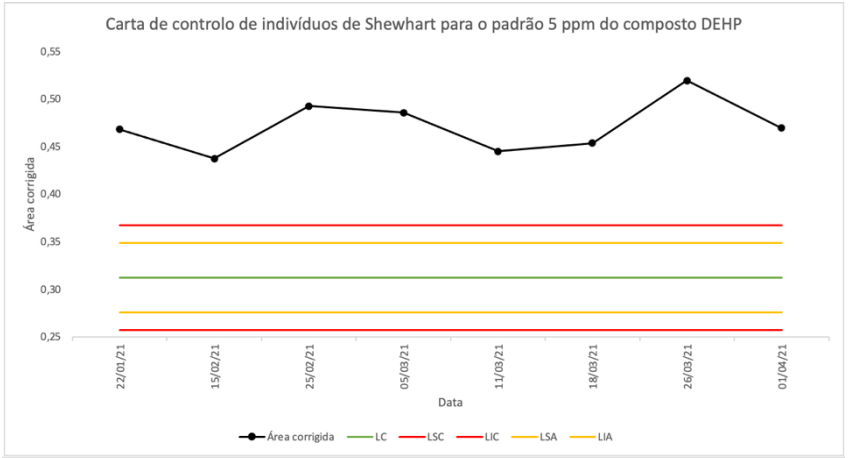
Figura 63: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DEHP.

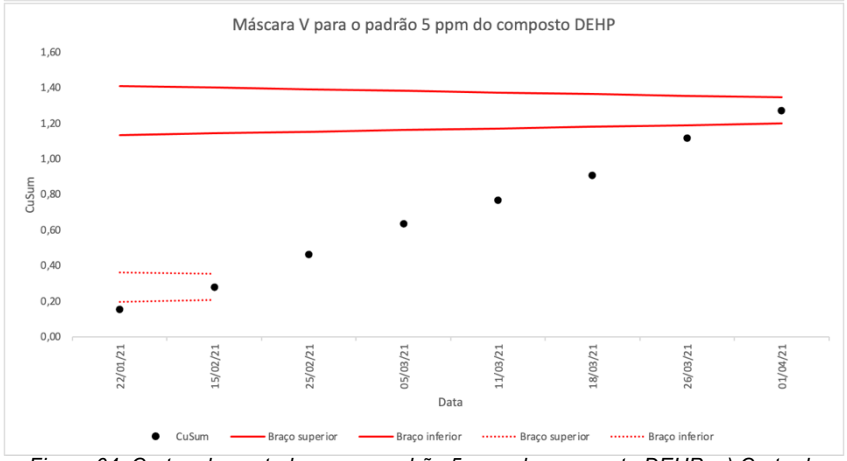
a)



b)



c)



d)

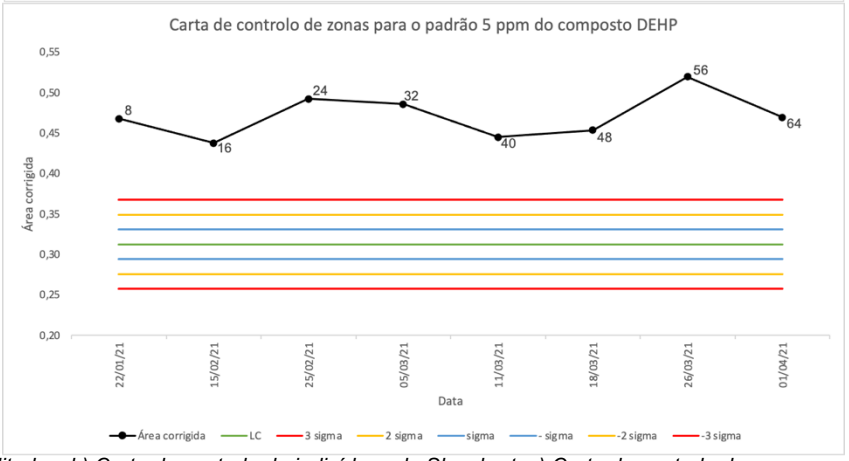
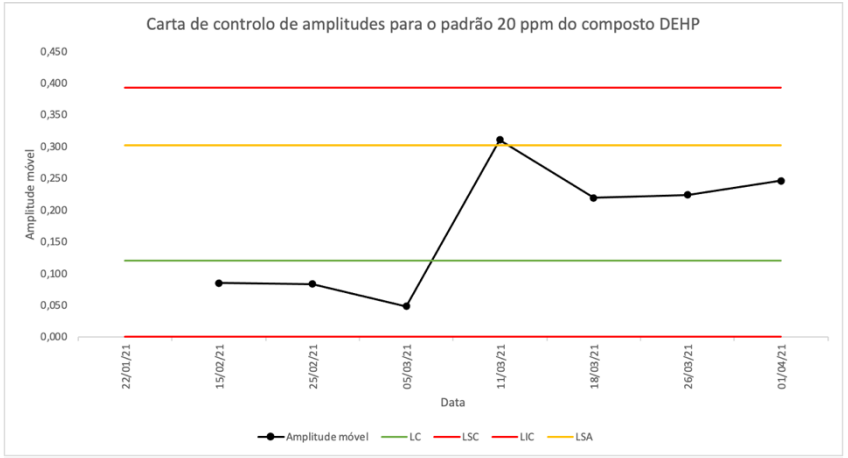


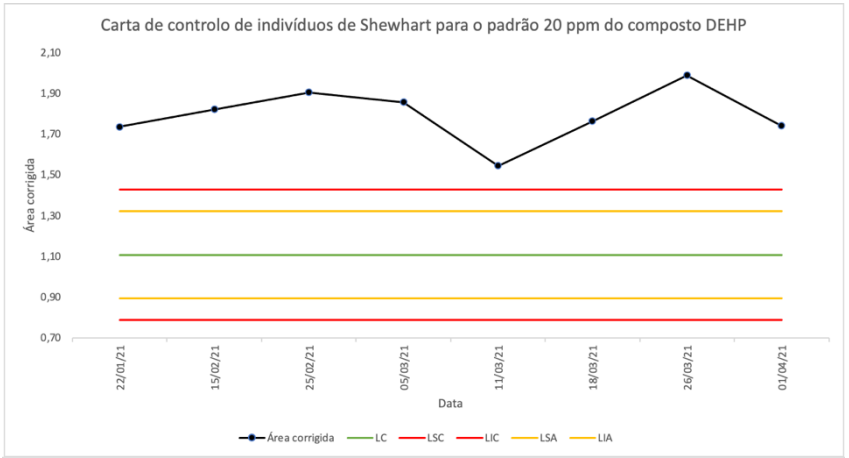
Figura 64: Cartas de controlo par ao padrão 5 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DEHP.

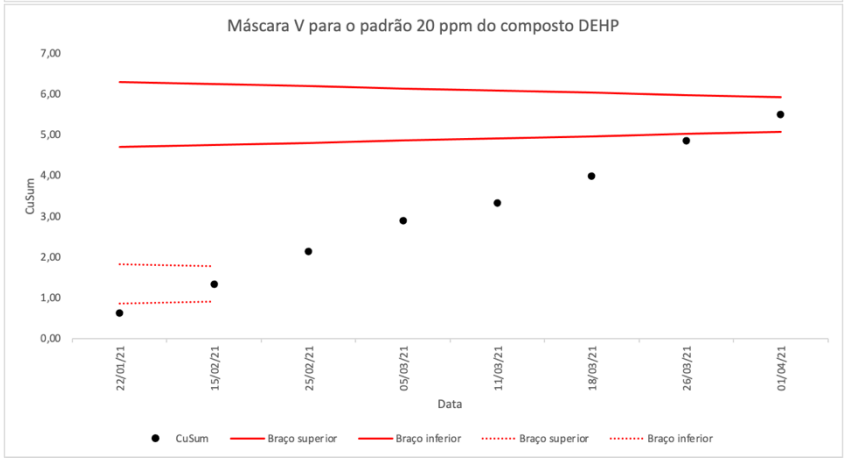
a)



b)



c)



d)

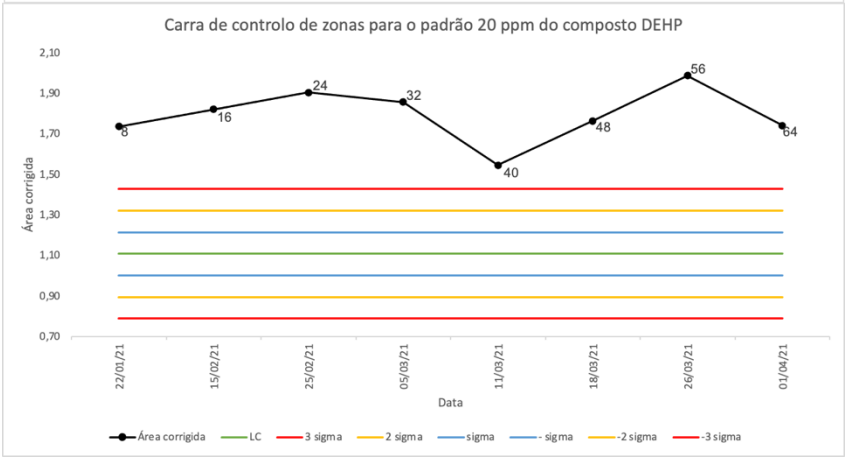
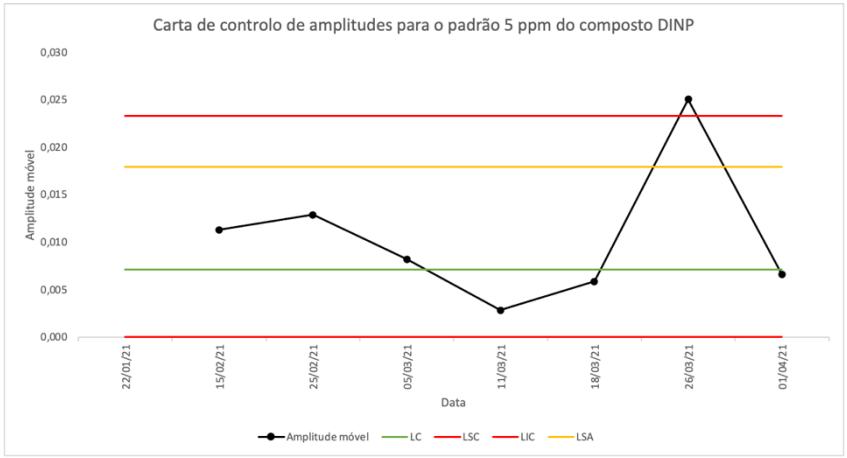


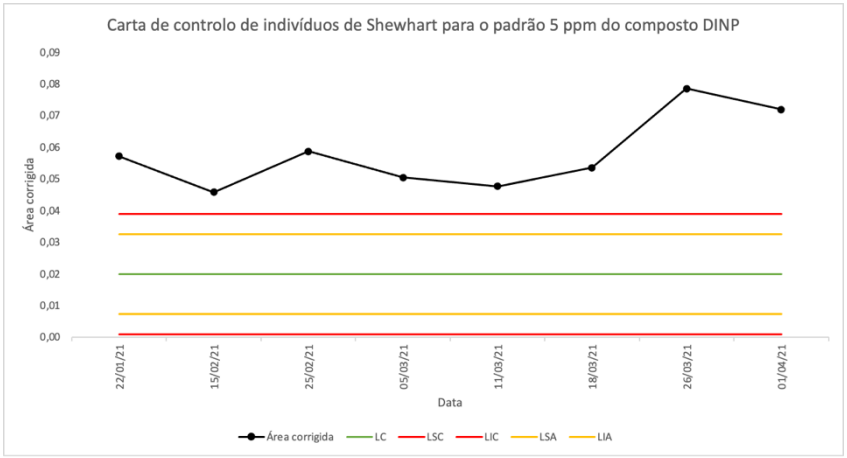
Figura 65: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DINP.

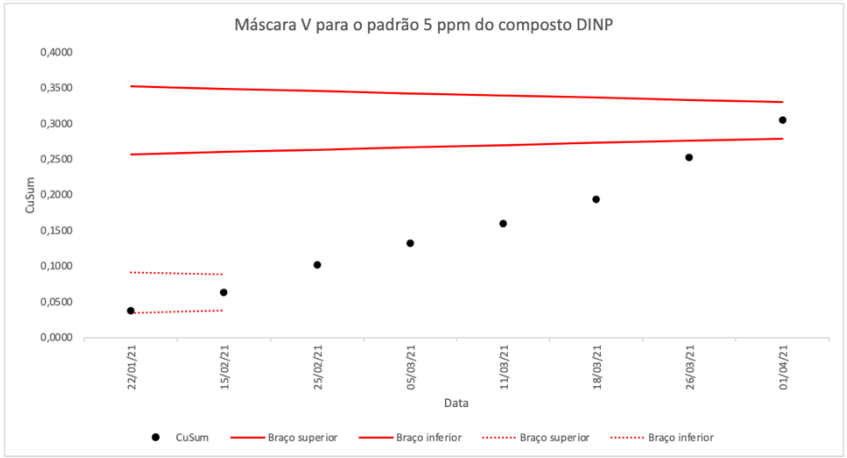
a)



b)



c)



d)

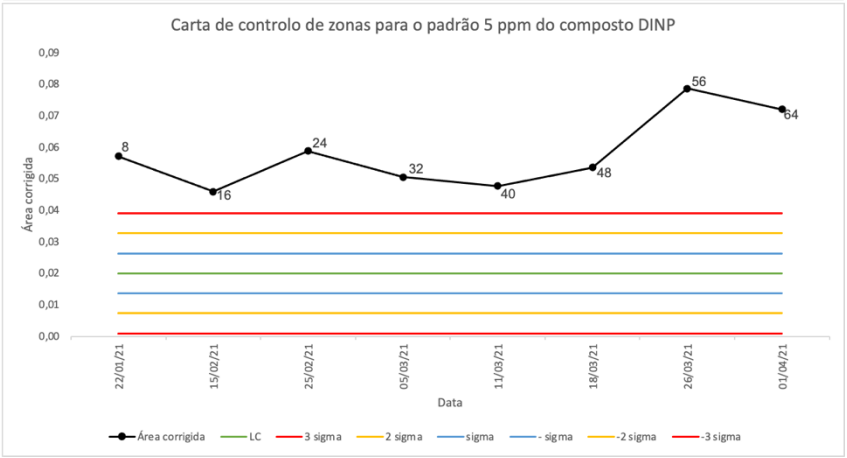
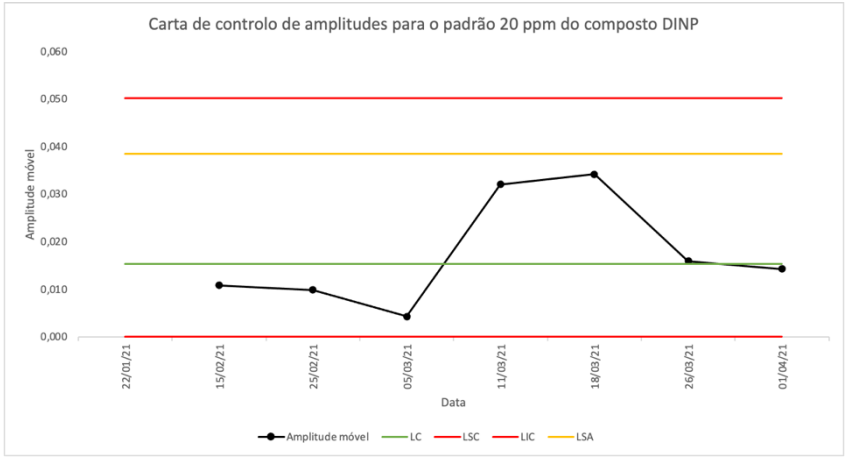


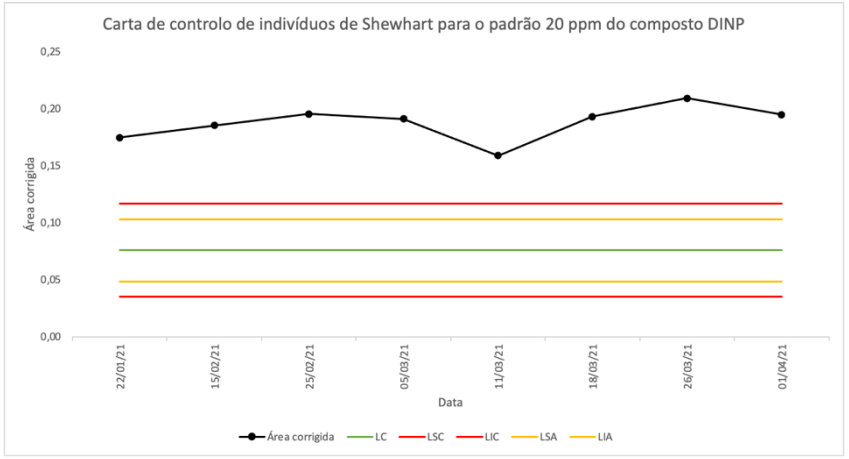
Figura 66: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo par ao padrão 20 ppm do composto DINP.

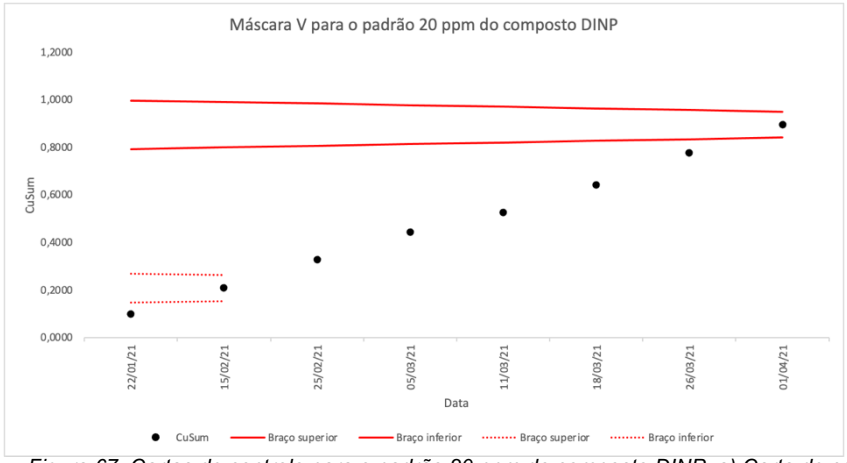
a)



b)



c)



d)

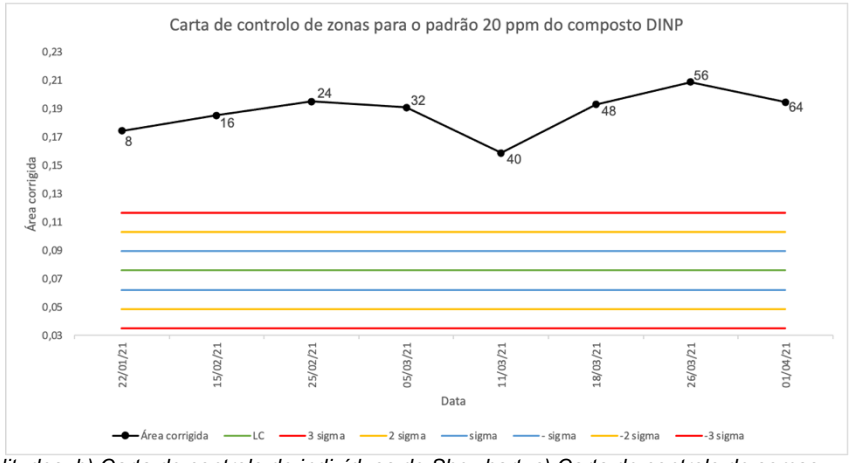
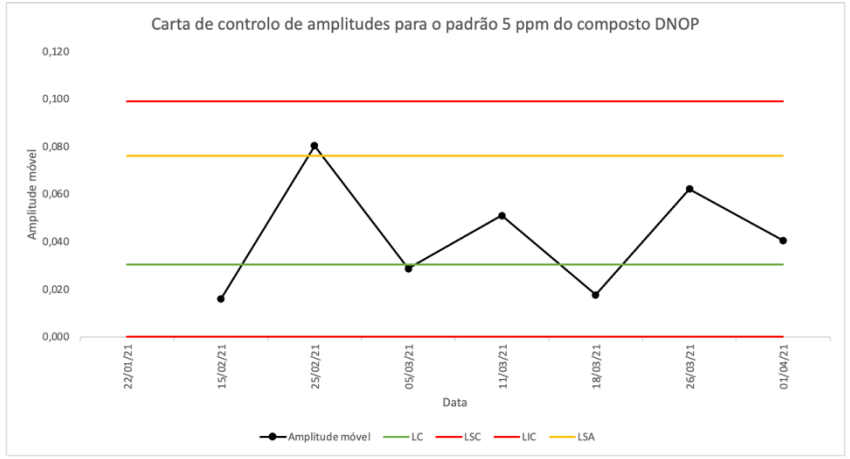


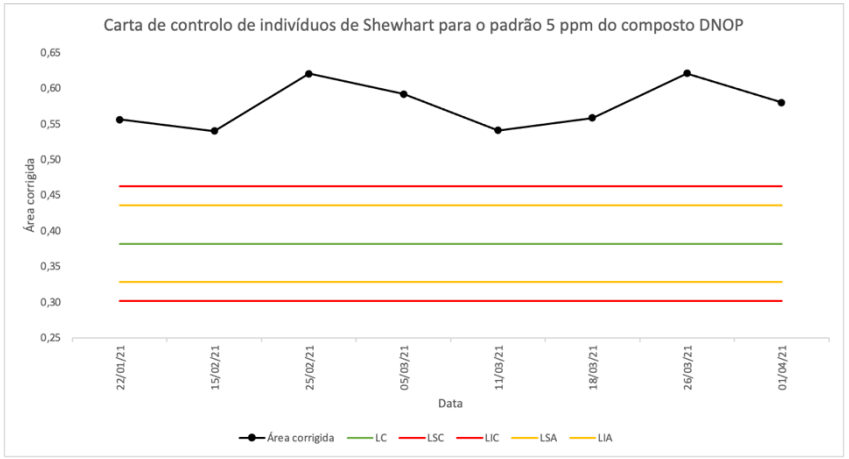
Figura 67: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Cartas de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNOP.

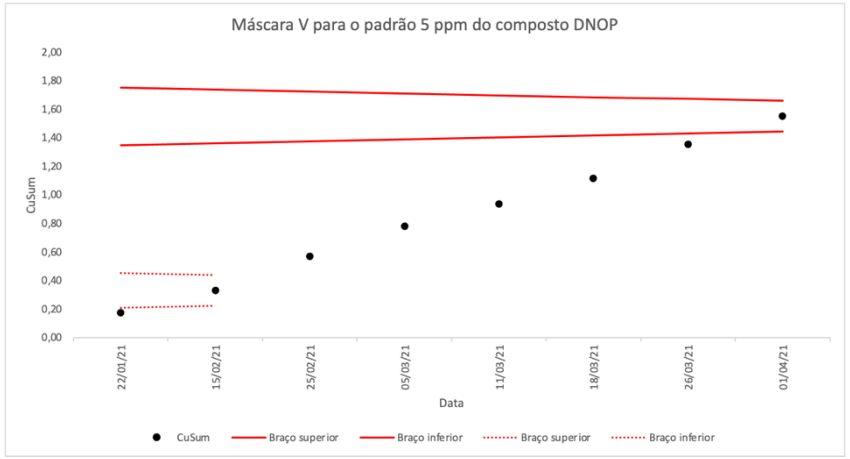
a)



b)



c)



d)

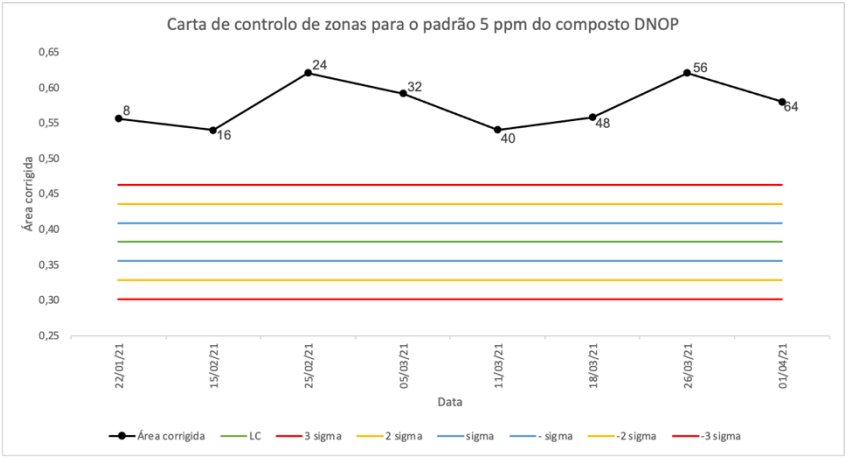
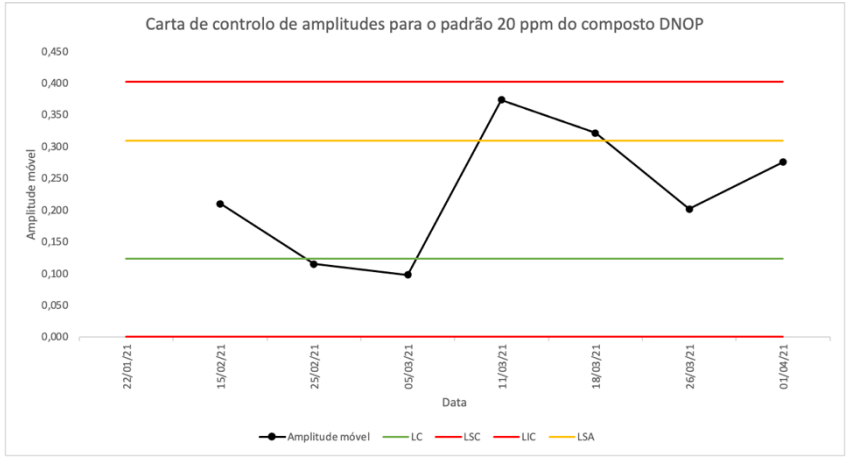


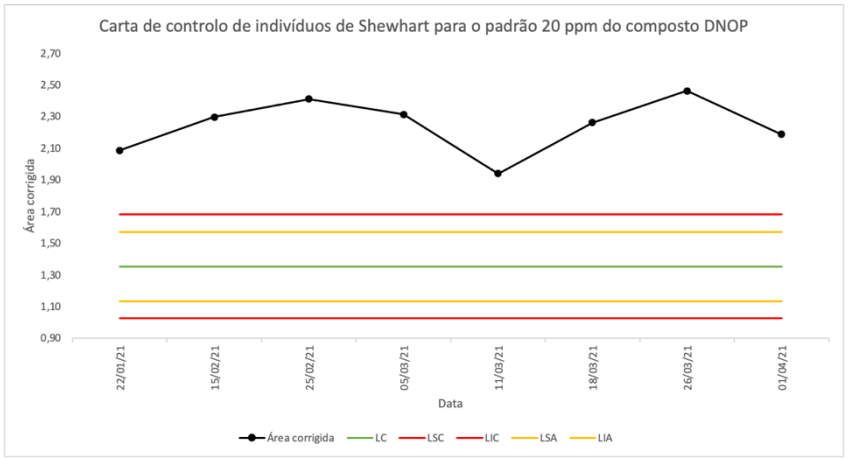
Figura 68: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNOP.

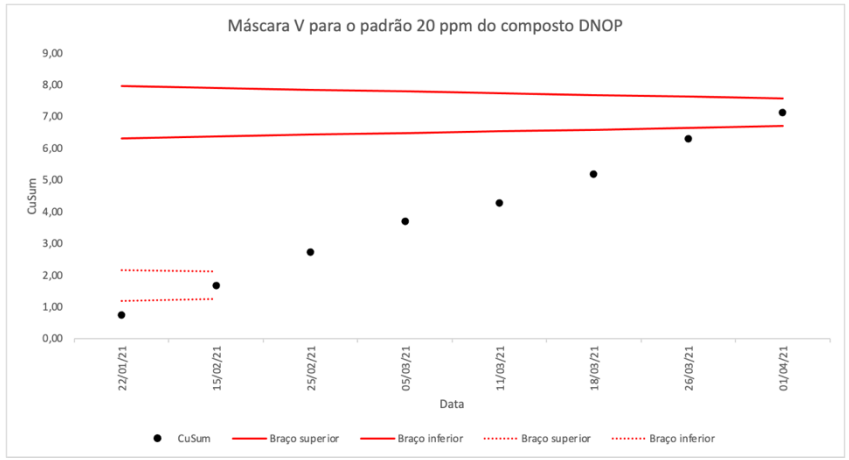
a)



b)



c)



d)

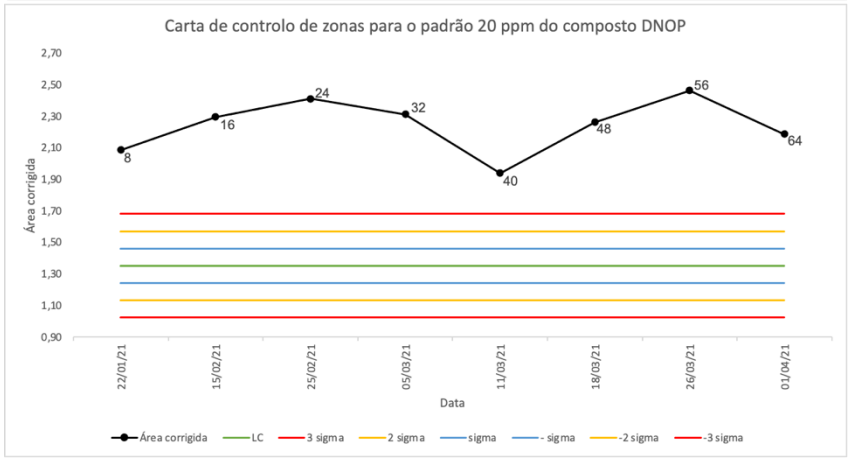
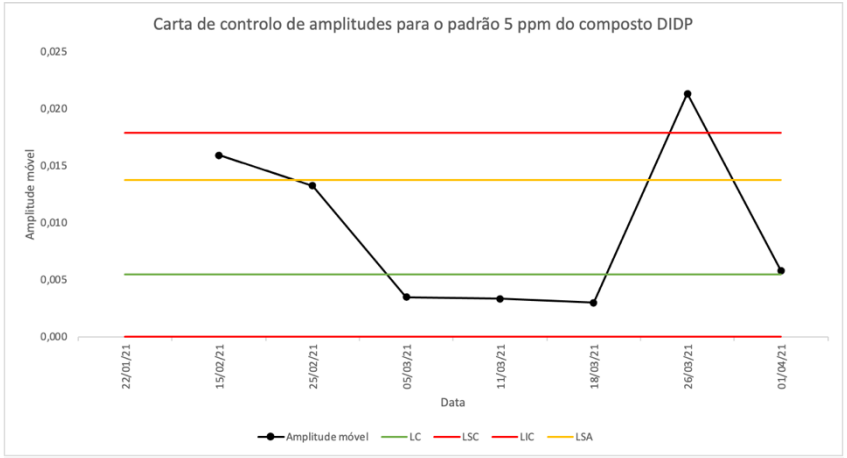


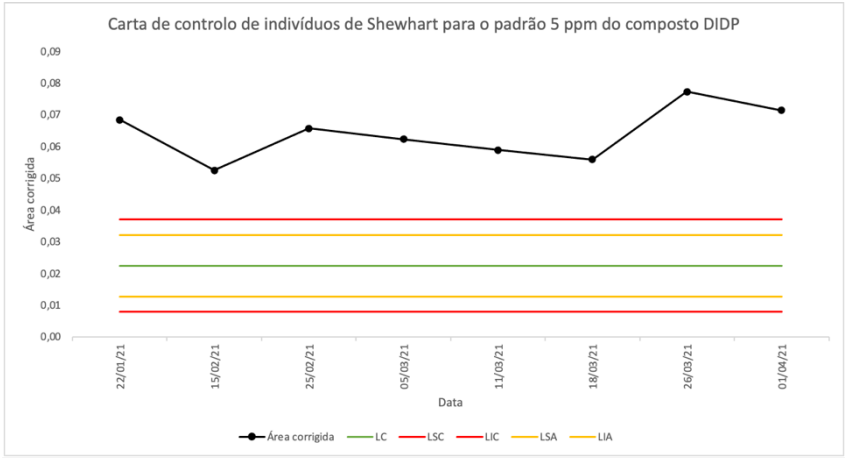
Figura 69: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIDP.

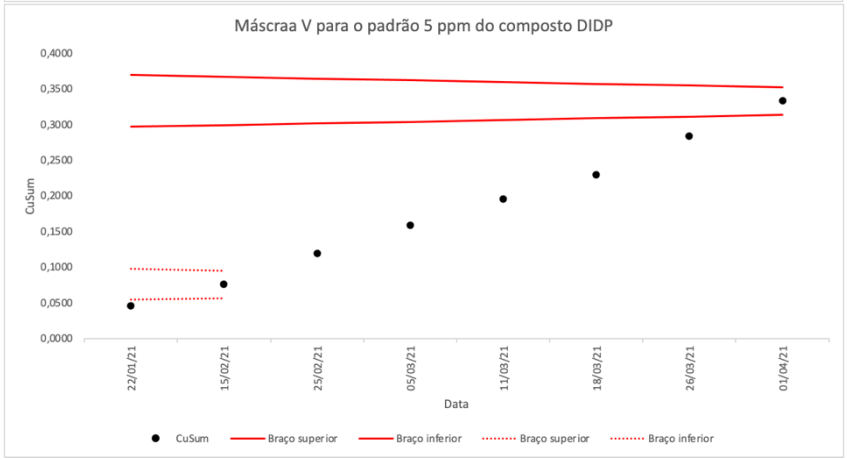
a)



b)



c)



d)

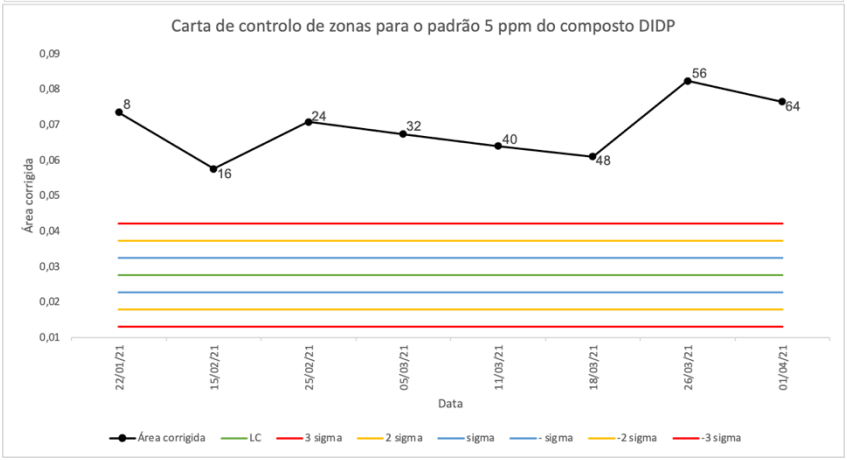
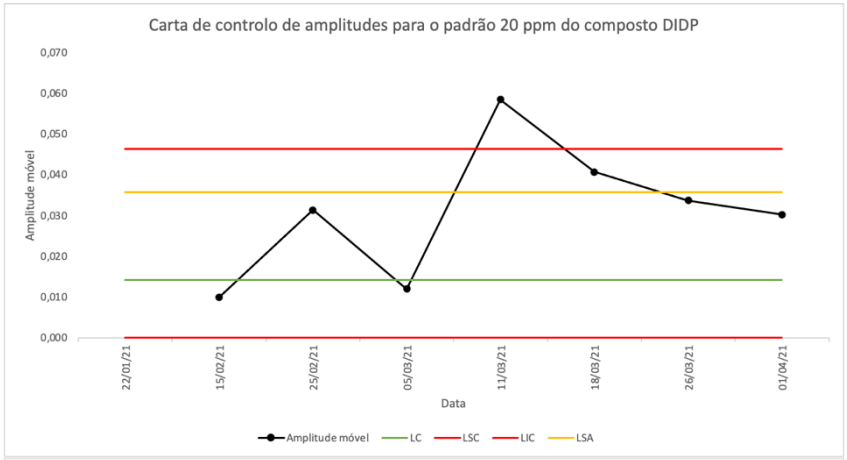


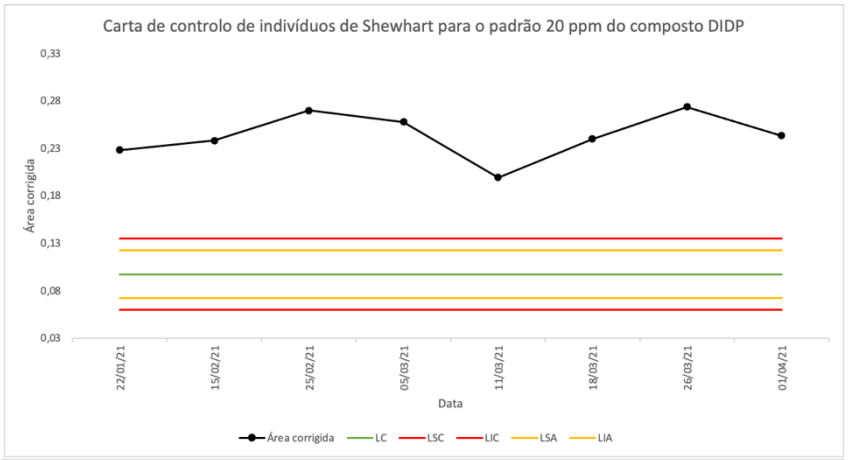
Figura 70: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIDP.

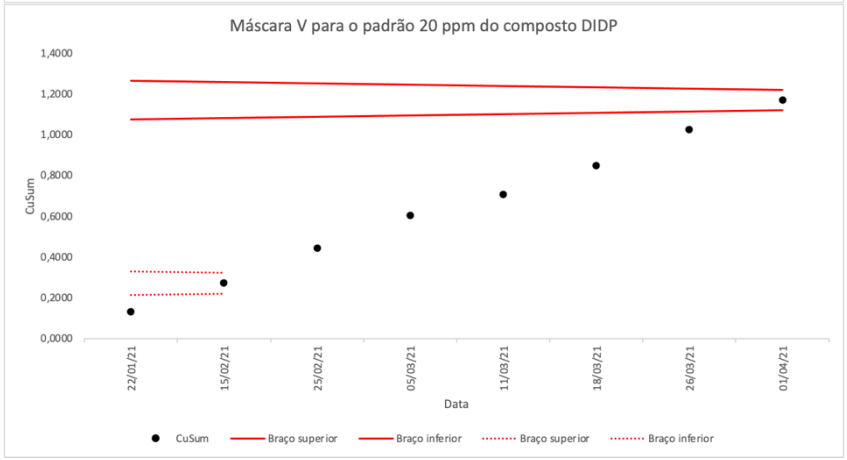
a)



b)



c)



d)

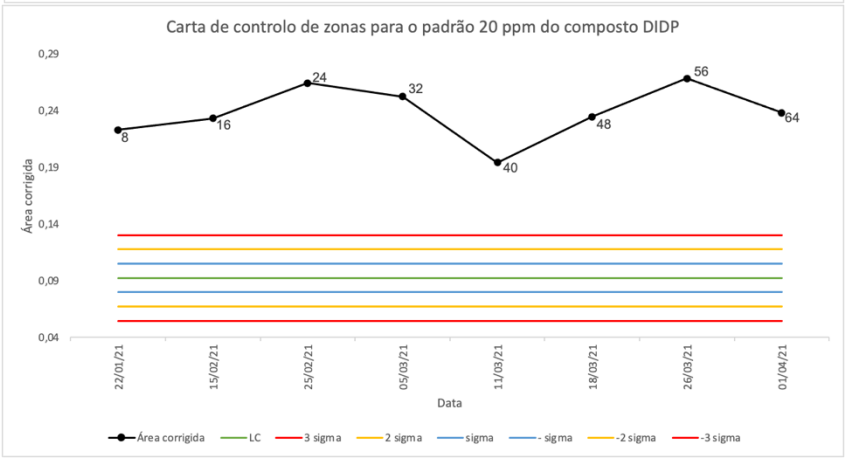
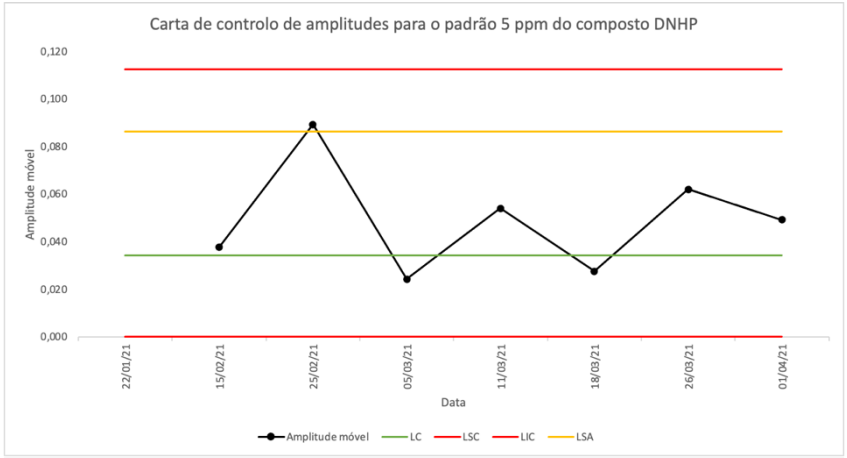


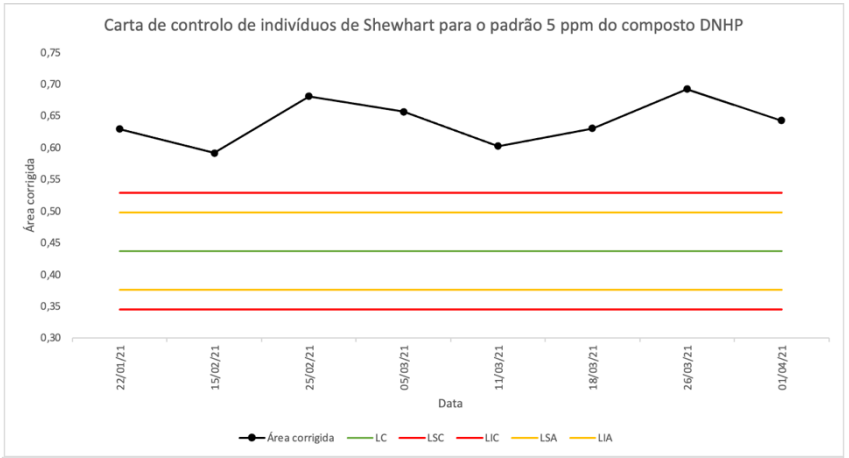
Figura 71: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNHP.

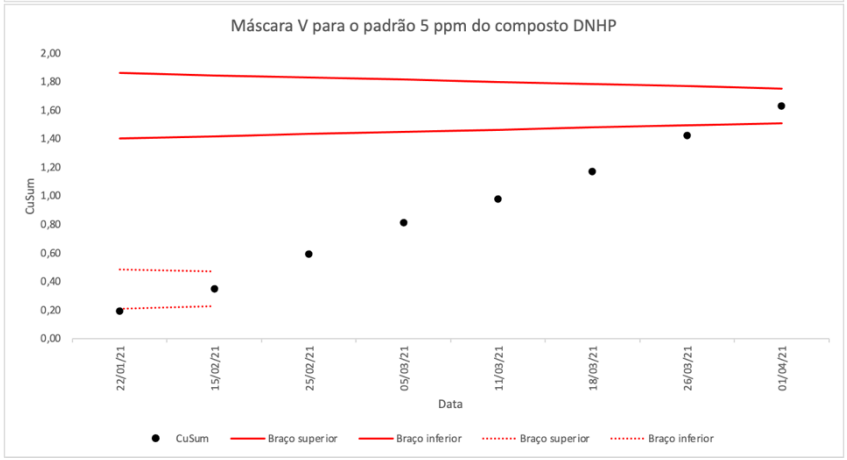
a)



b)



c)



d)

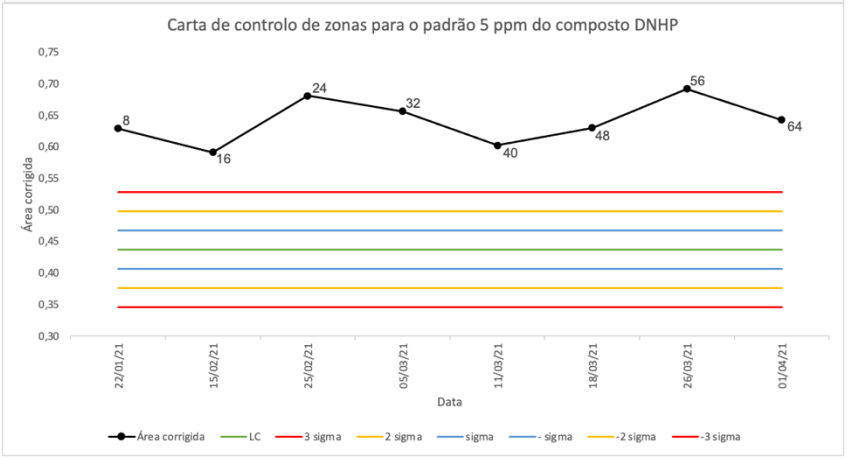
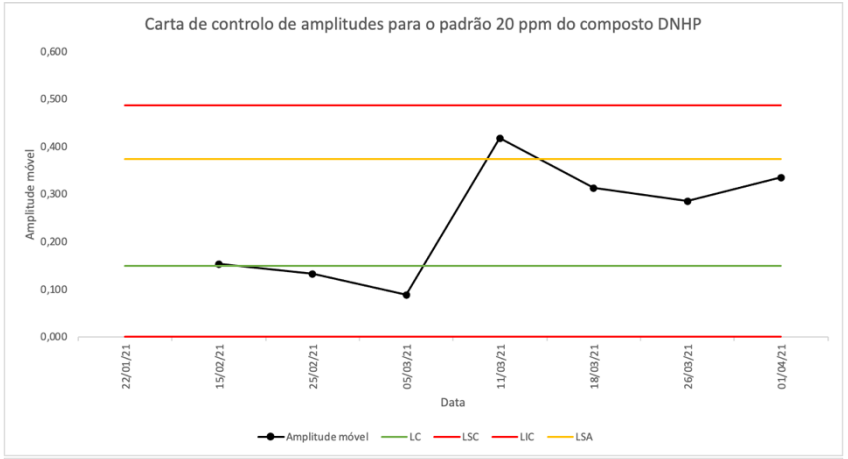


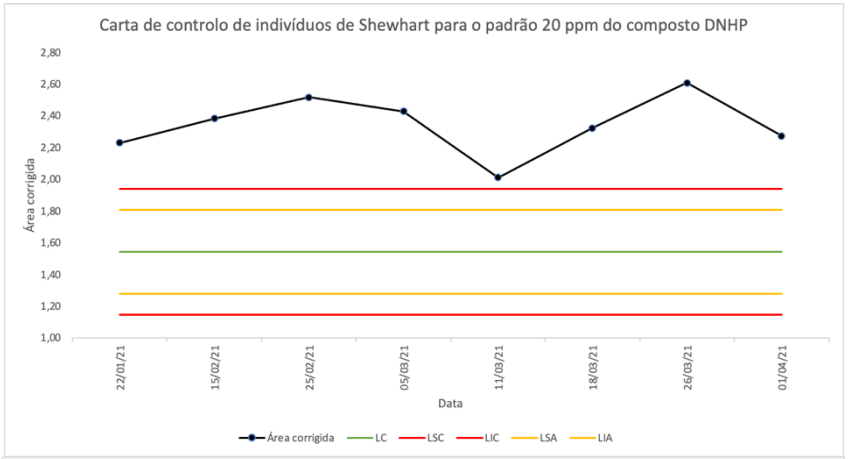
Figura 72: Cartas de controlo para o padrão 5 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNHP.

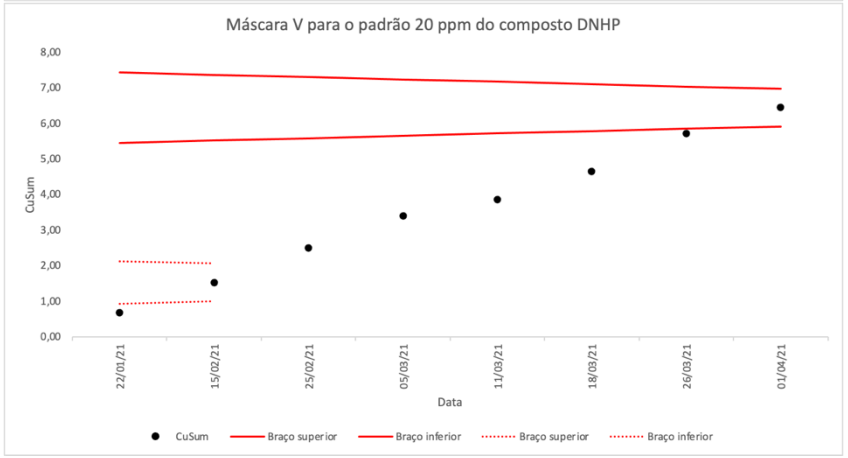
a)



b)



c)



d)

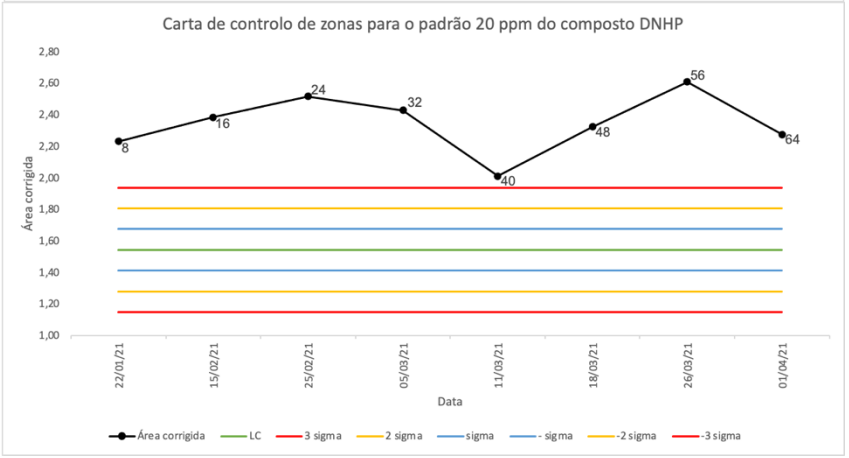


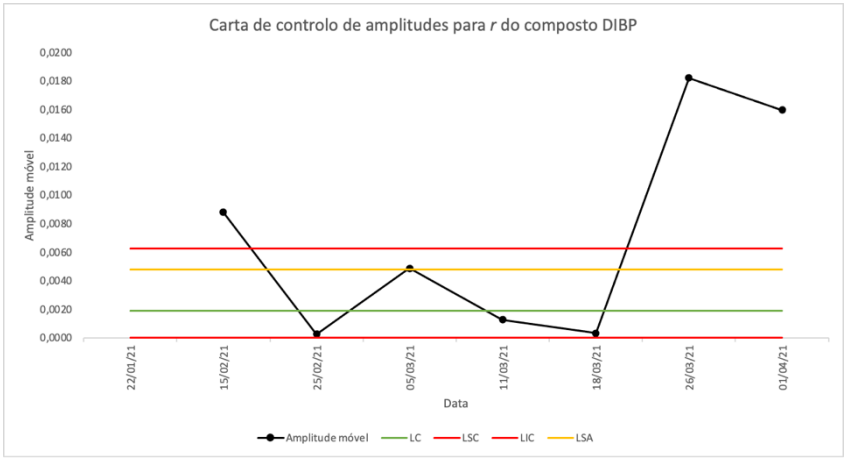
Figura 73: Cartas de controlo para o padrão 20 ppm do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Anexo 6: Cartas de controlo para o parâmetro *r* da curva de calibração

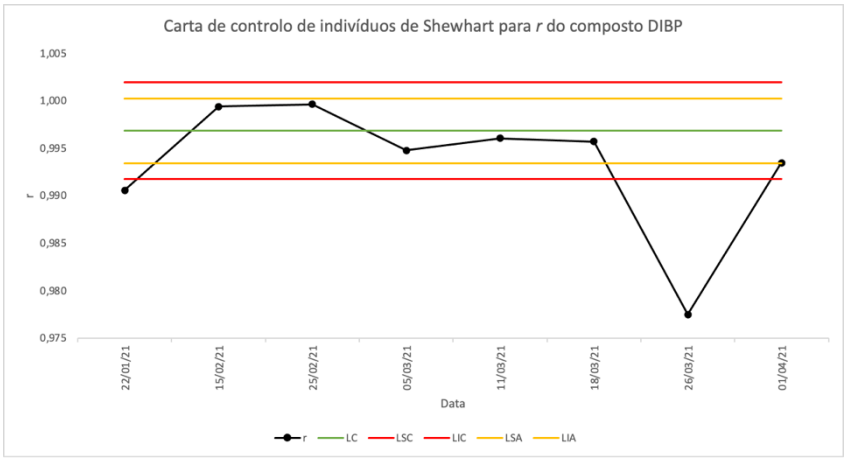
Neste anexo estão apresentadas as cartas de controlo para o parâmetro *r* da curva de calibração

Cartas de controlo para *r* do composto DIBP.

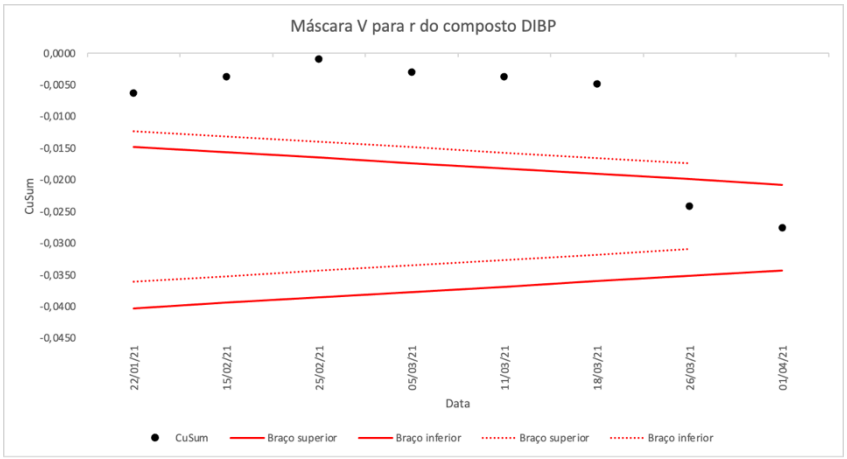
a)



b)



c)



d)

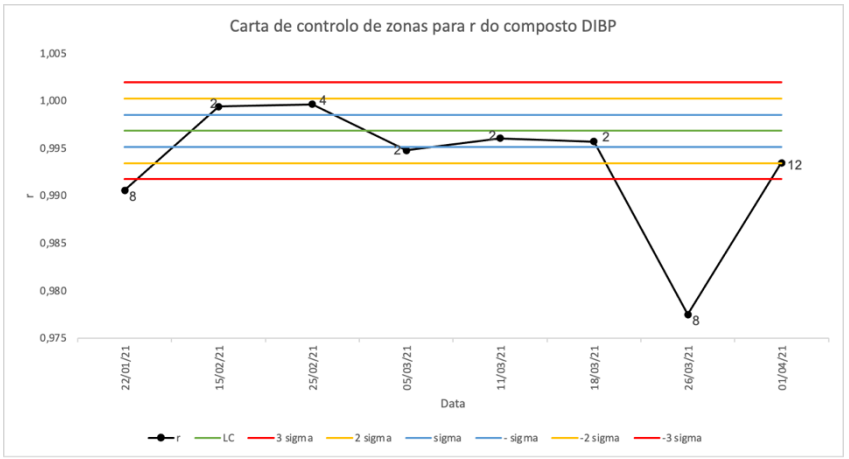
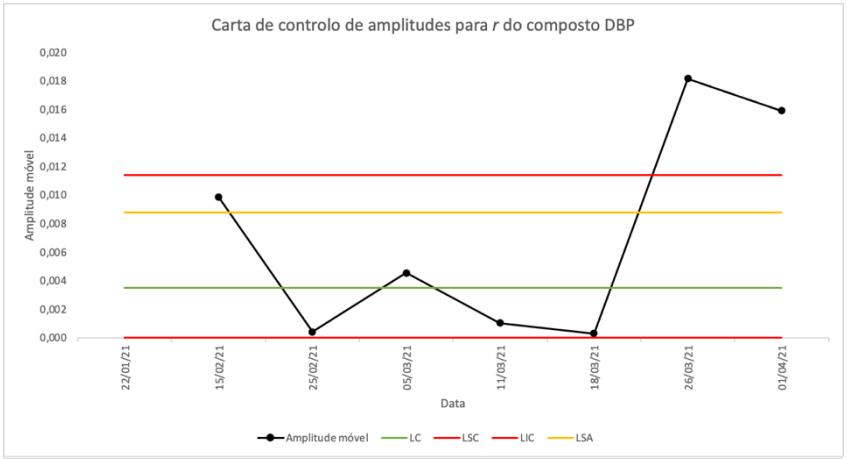


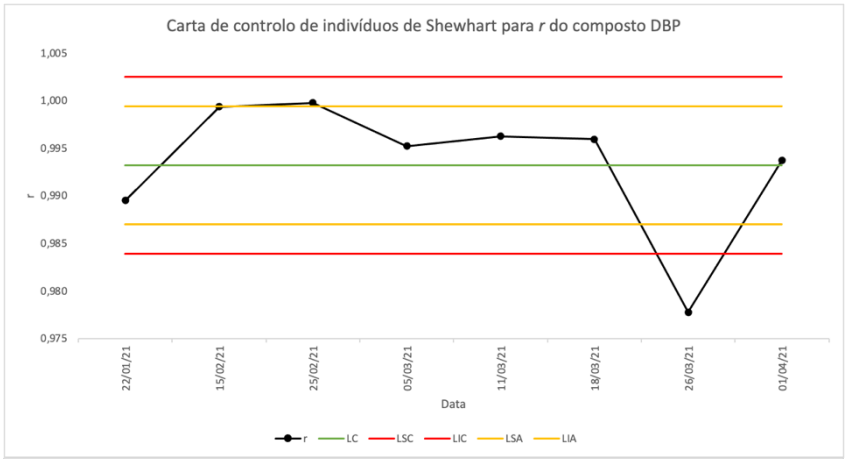
Figura 74: Cartas de controlo para r do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *r* do composto DBP.

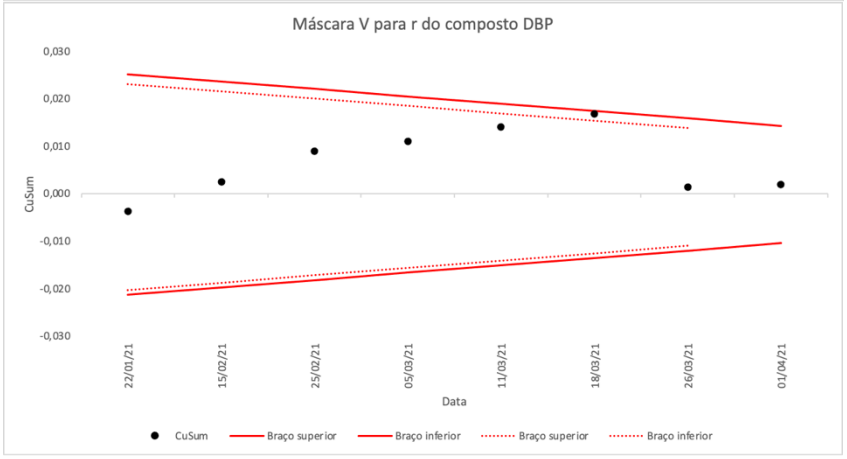
a)



b)



c)



d)

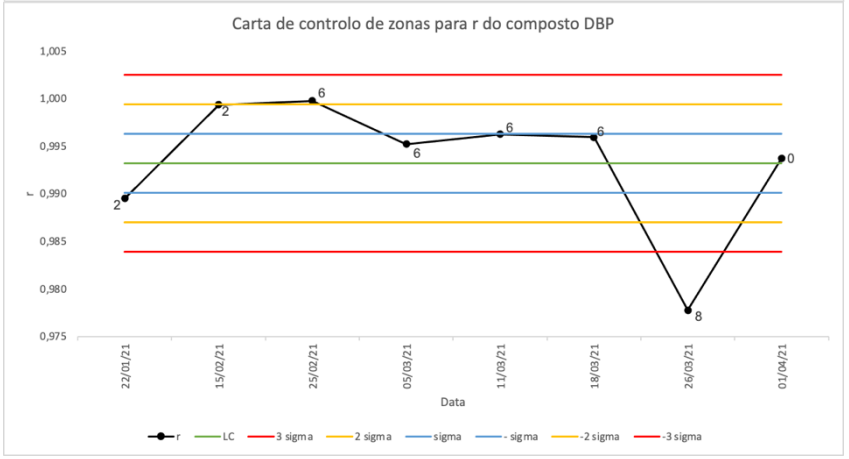
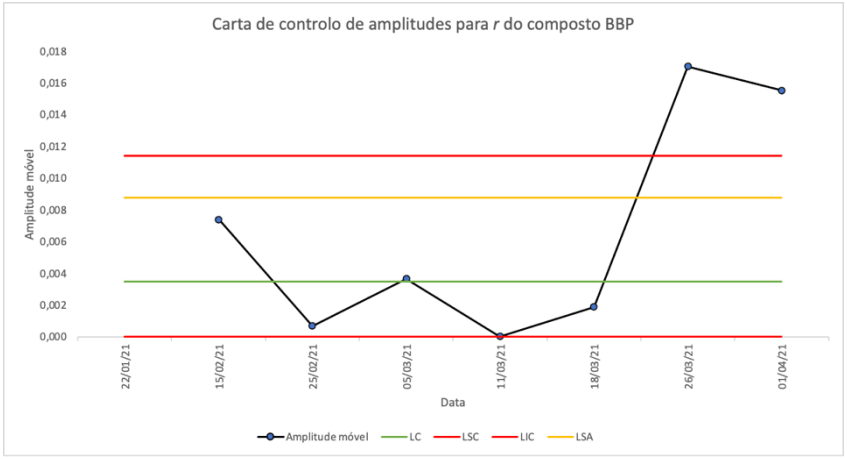


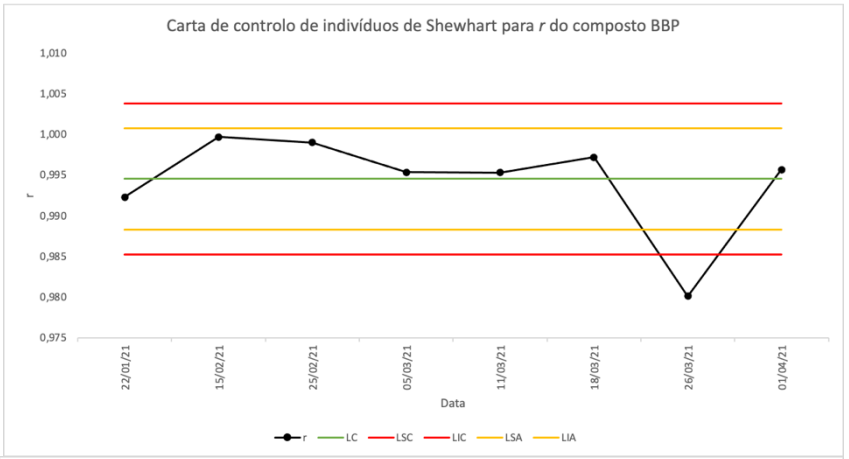
Figura 75: Cartas de controlo para r do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *r* do composto BBP.

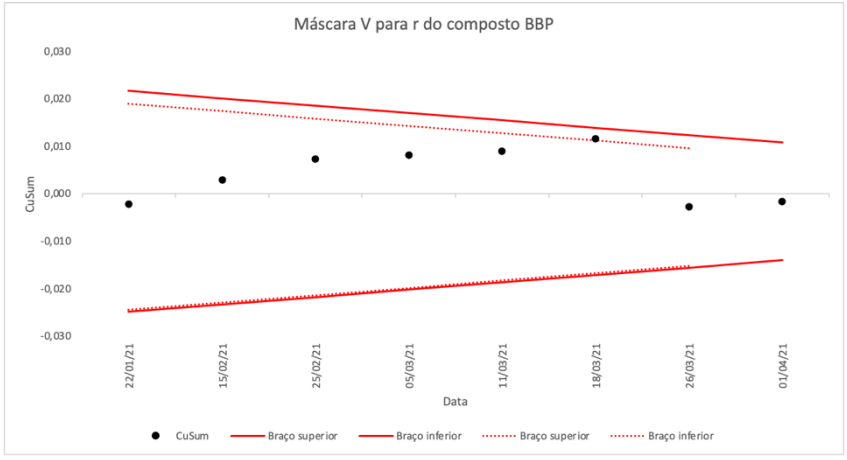
a)



b)



c)



d)

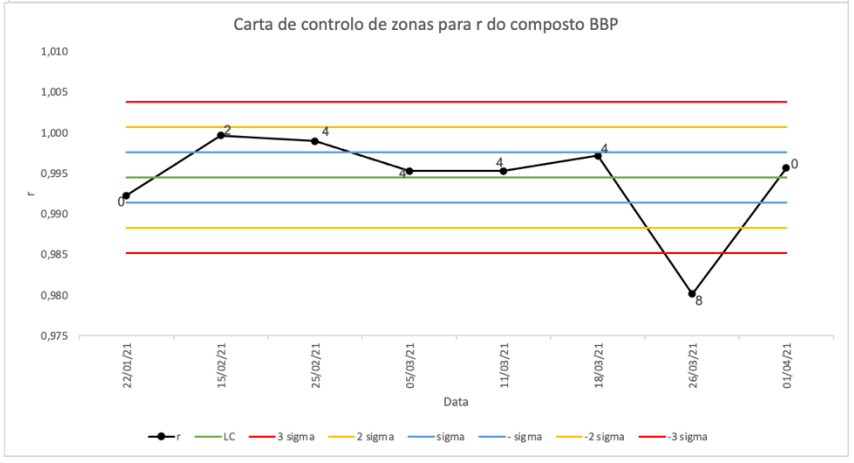


Figure 76: Cartas de controlo para r do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *r* do composto DEHP.

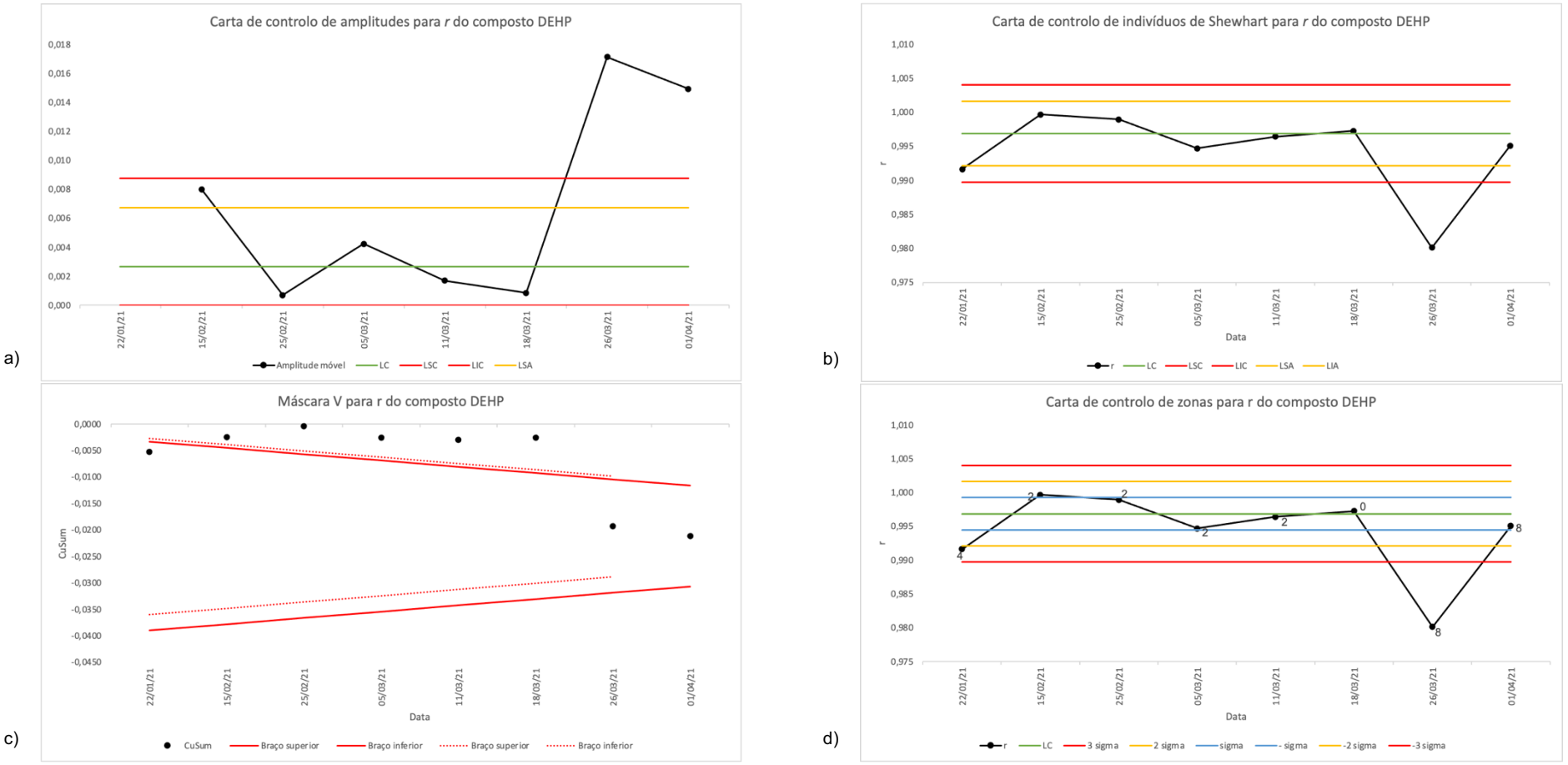


Figura 77: Cartas de controlo para r do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *r* do composto DINP.

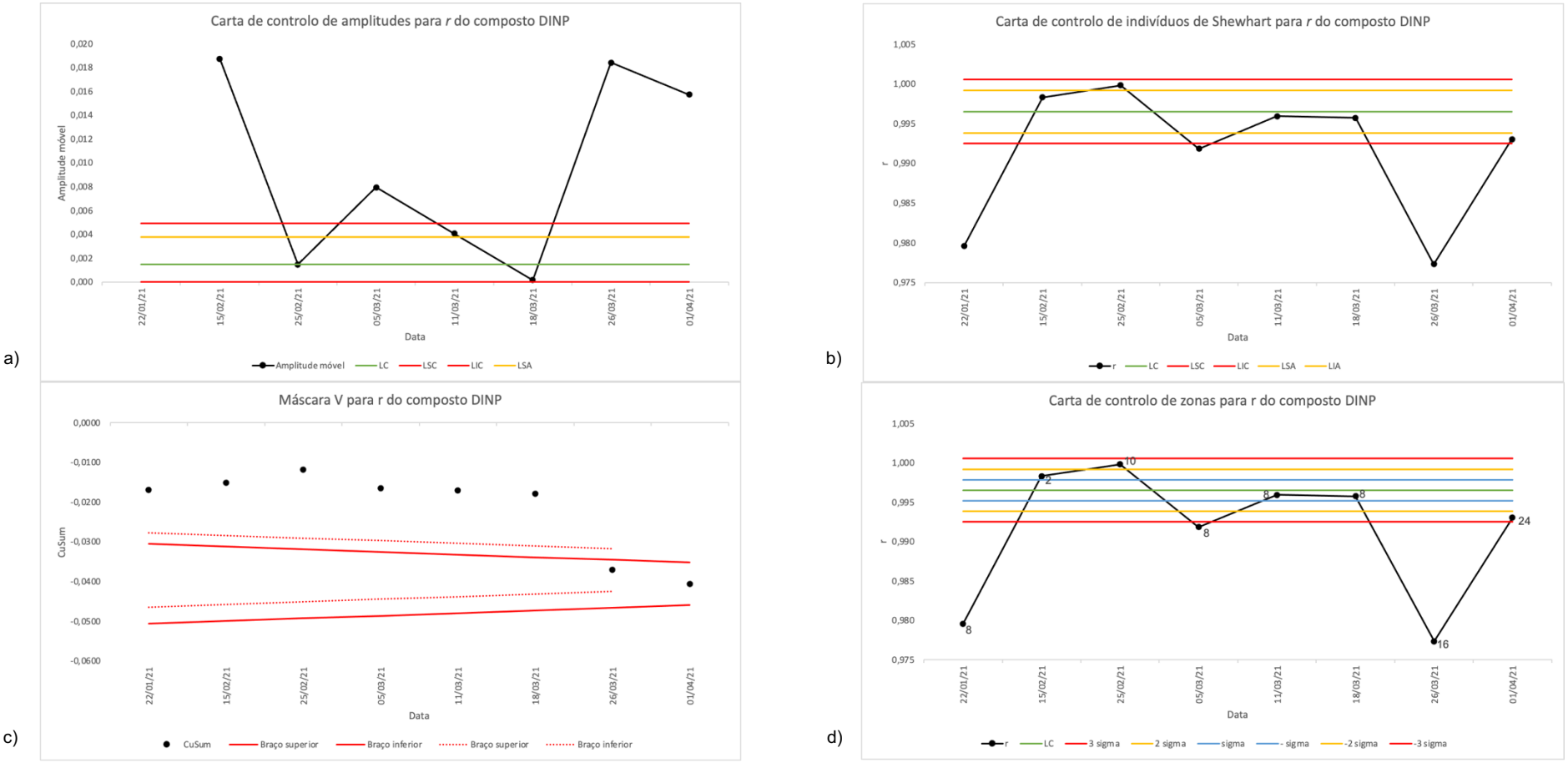
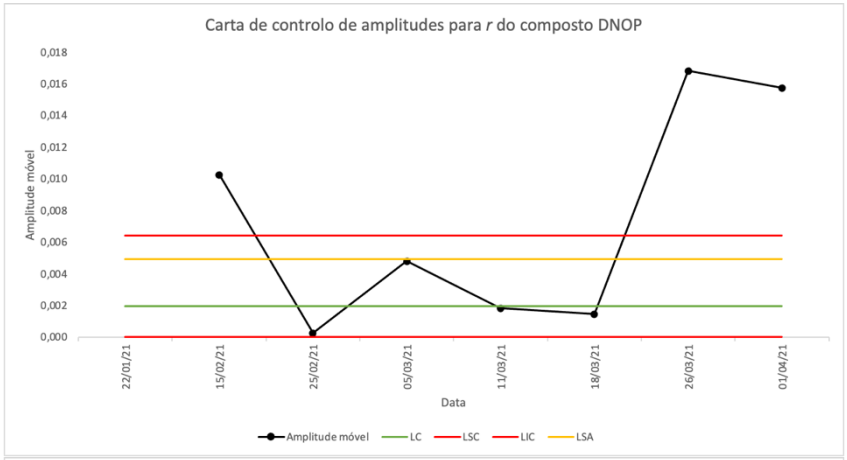


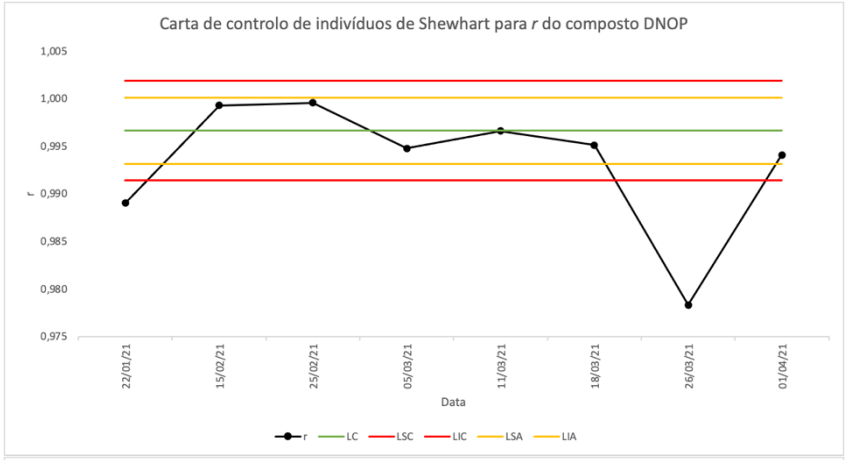
Figura 78: Cartas de controlo para r do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *r* do composto DNOP.

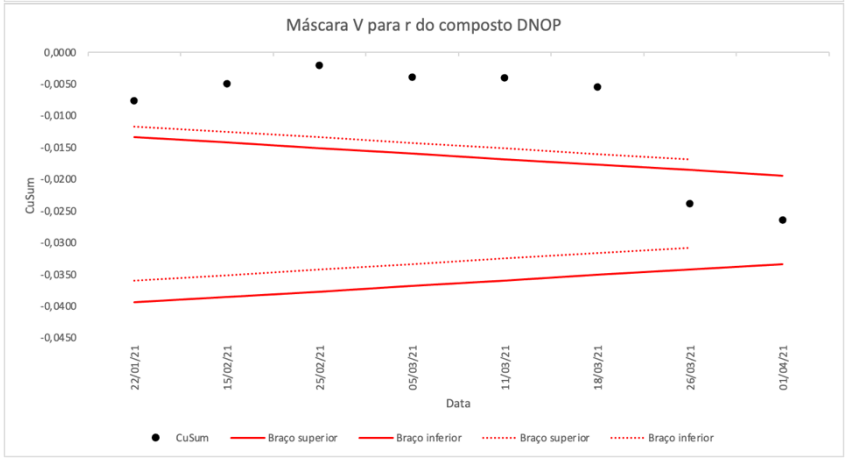
a)



b)



c)



d)

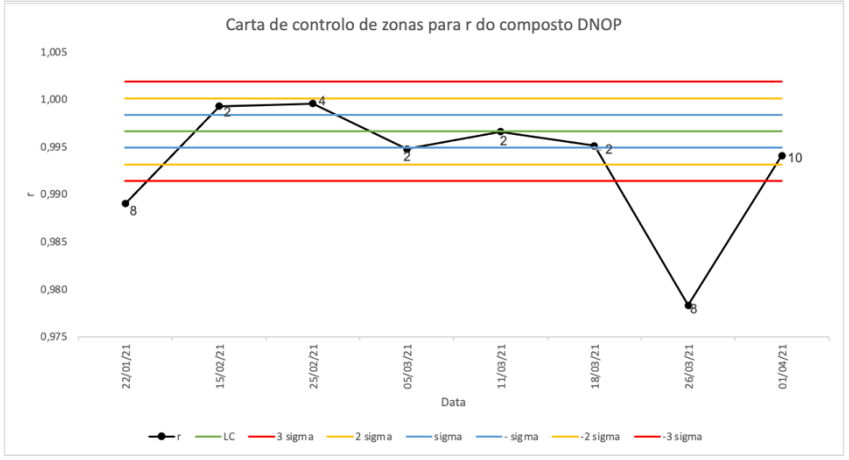
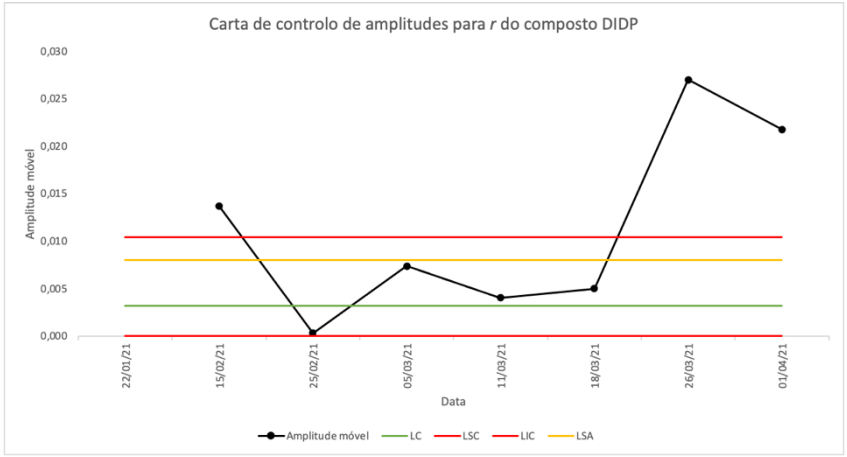


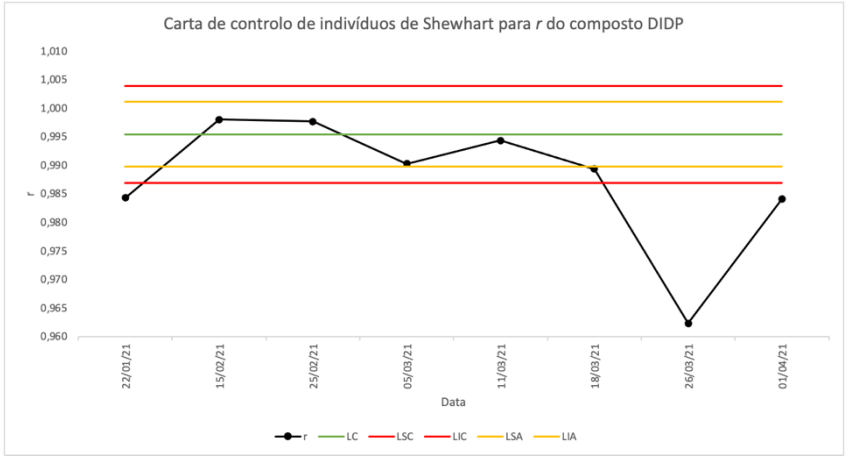
Figura 79: Cartas de controlo para r do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *r* do composto DIDP.

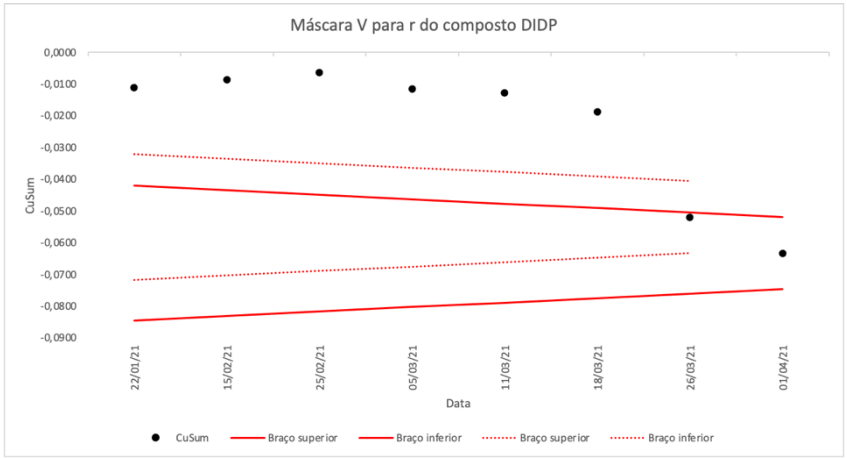
a)



b)



c)



d)

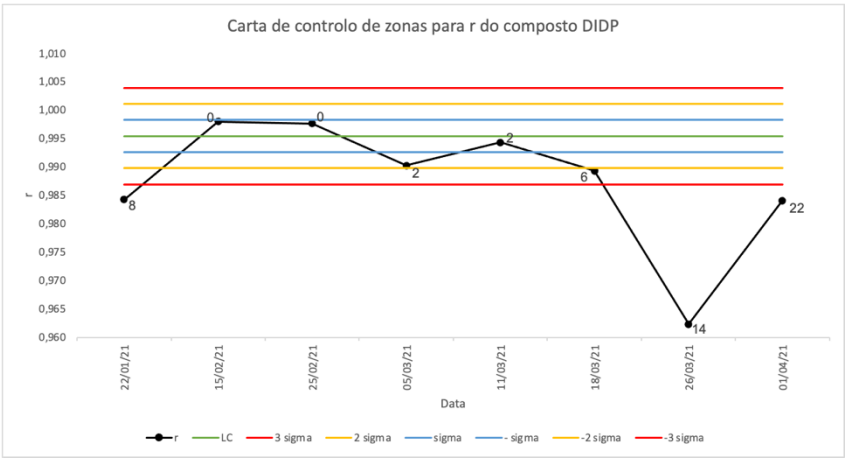
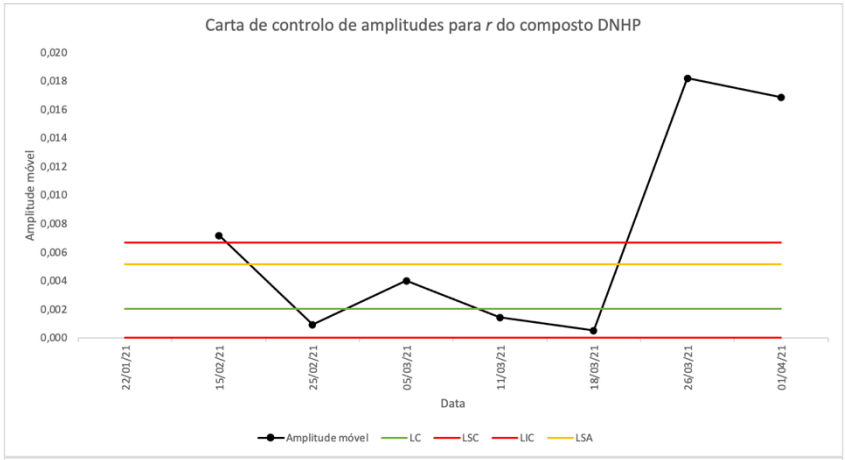


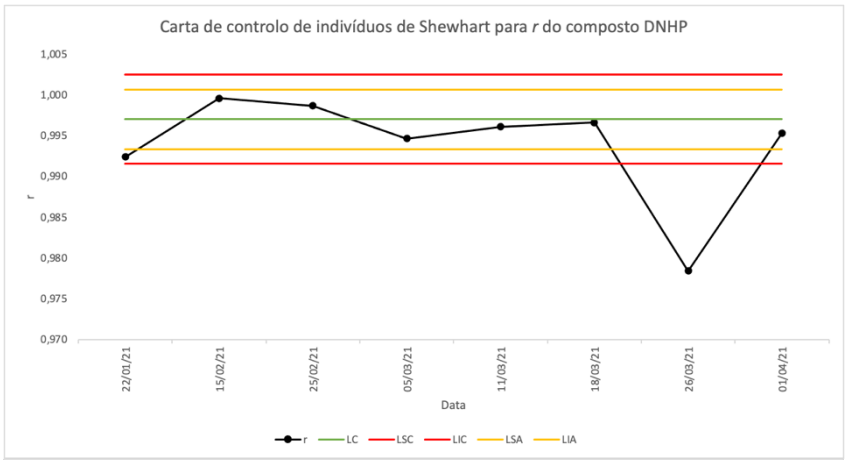
Figura 80: Cartas de controlo para r do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *r* do composto DNHP.

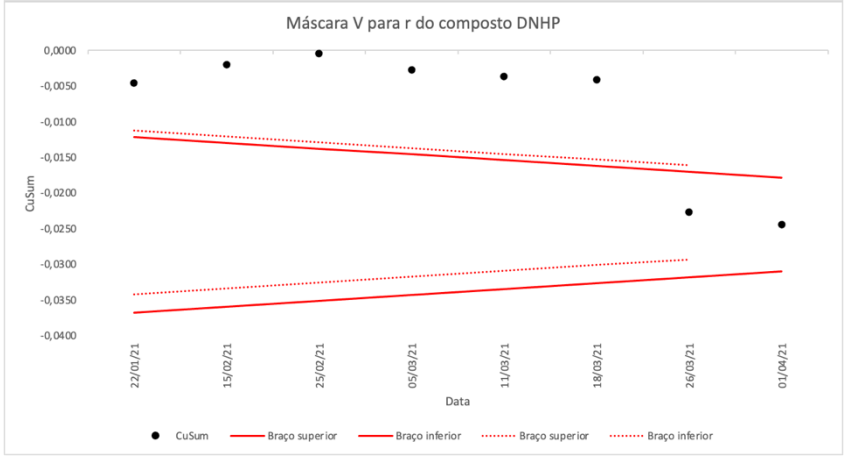
a)



b)



c)



d)

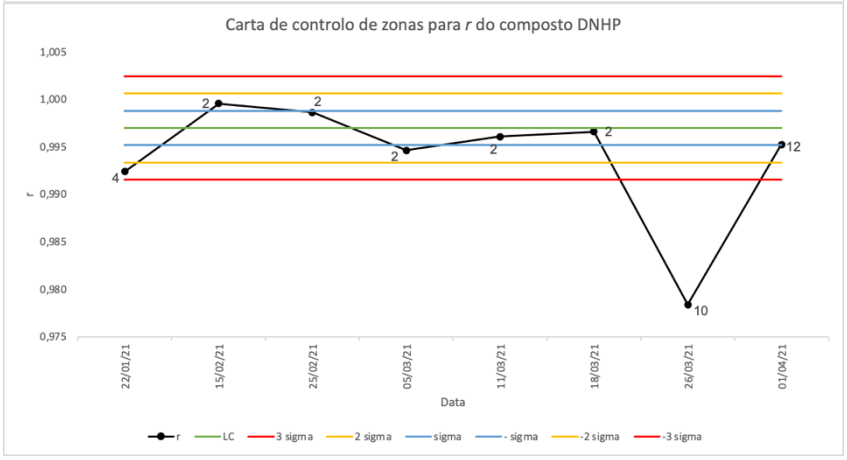


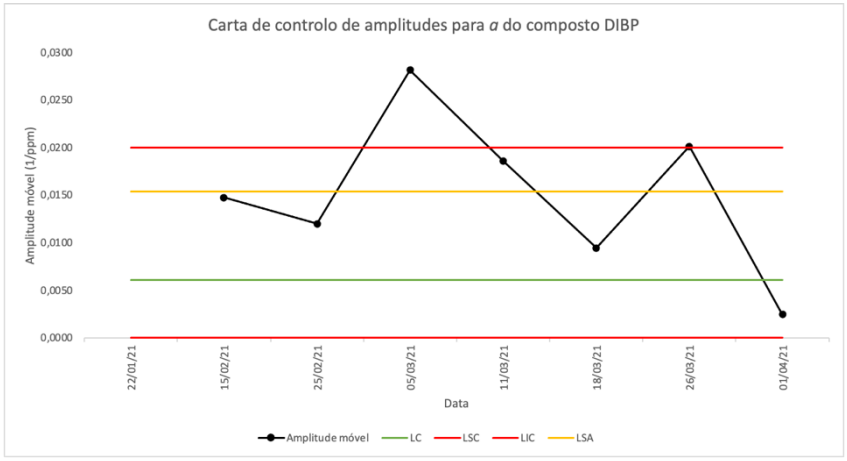
Figura 81: Cartas de controlo para r do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Anexo 7: Cartas de controlo para o parâmetro *a* da curva de calibração

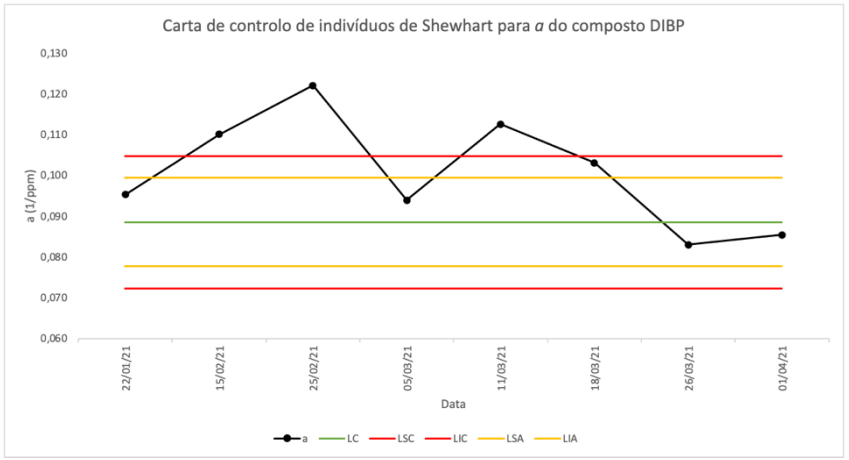
Neste anexo estão apresentadas as cartas de controlo para o parâmetro *a* da curva de calibração

Cartas de controlo para *a* do composto DIBP.

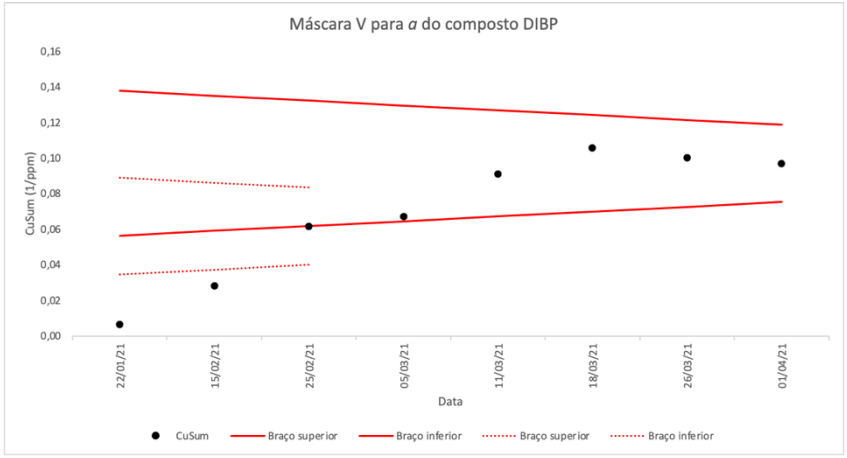
a)



b)



c)



d)

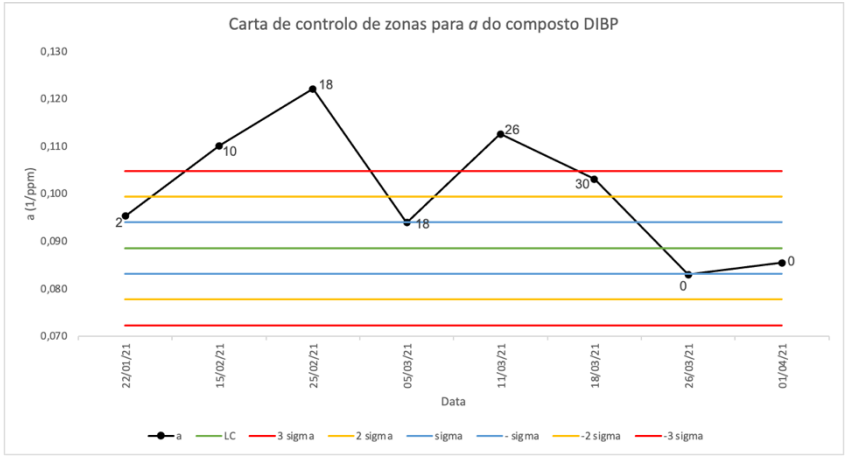


Figura 82: Cartas de controlo para a do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *a* do composto DBP.

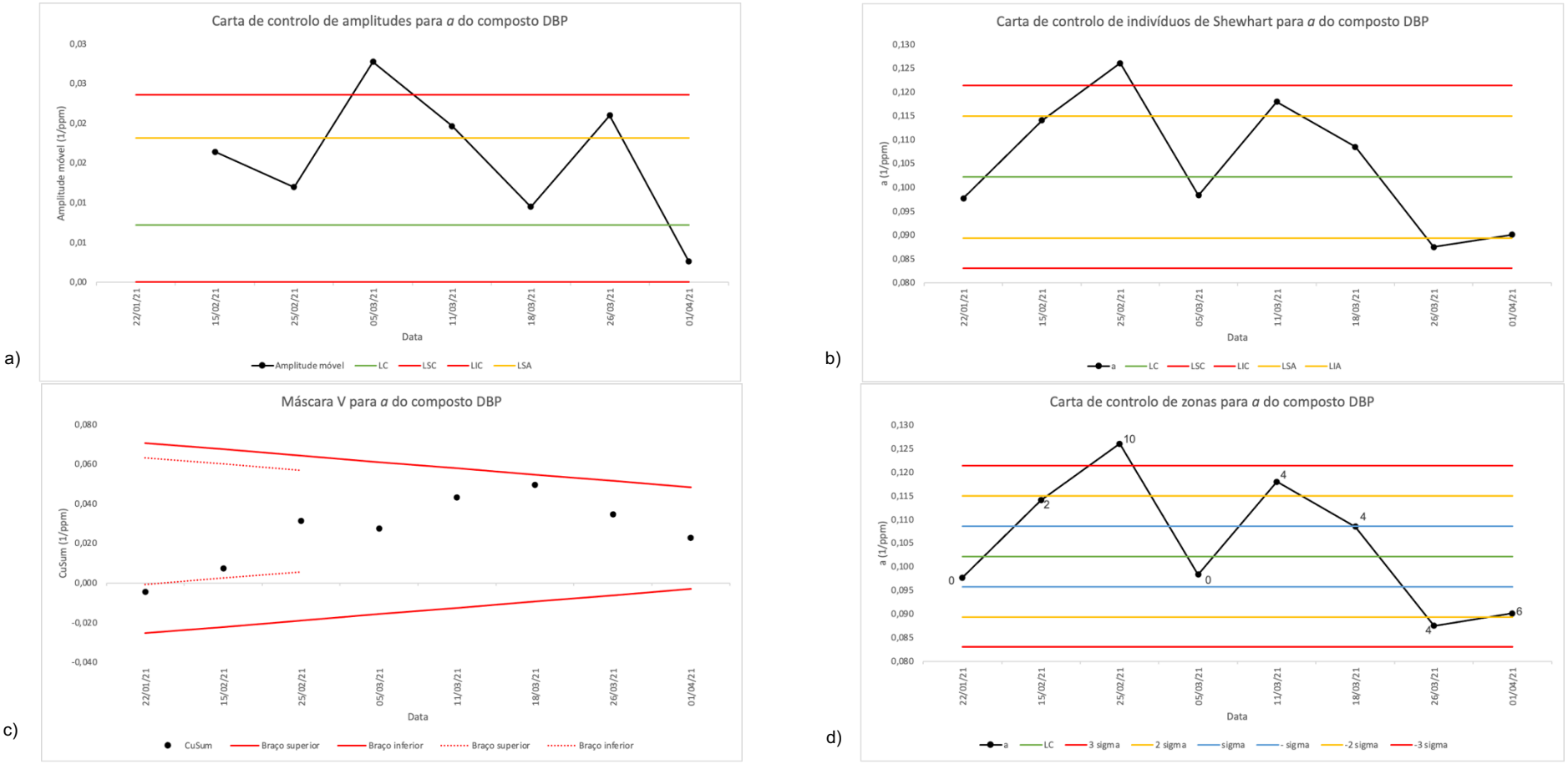
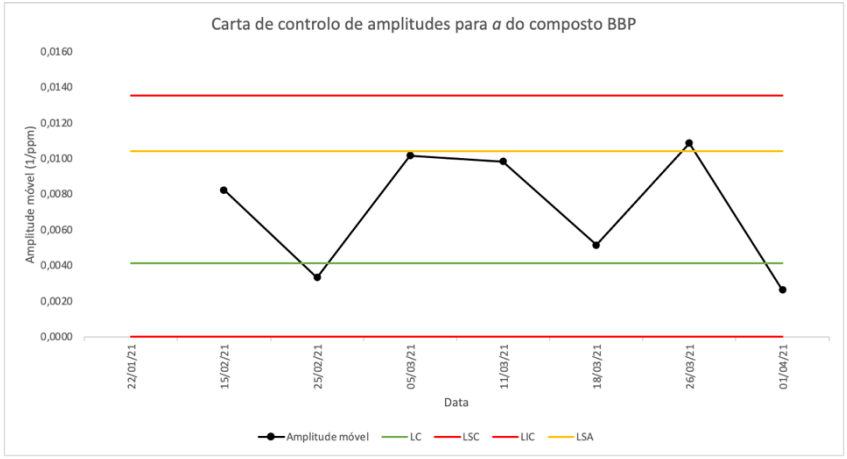


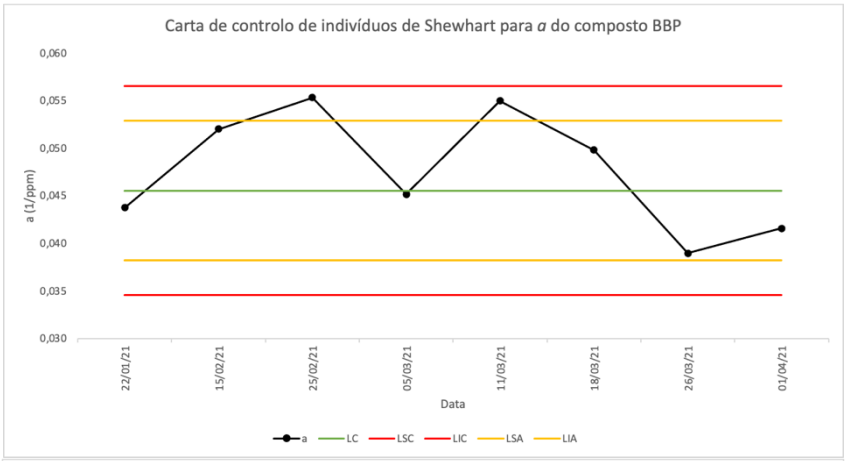
Figura 83: Cartas de controlo para a do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *a* do composto BBP.

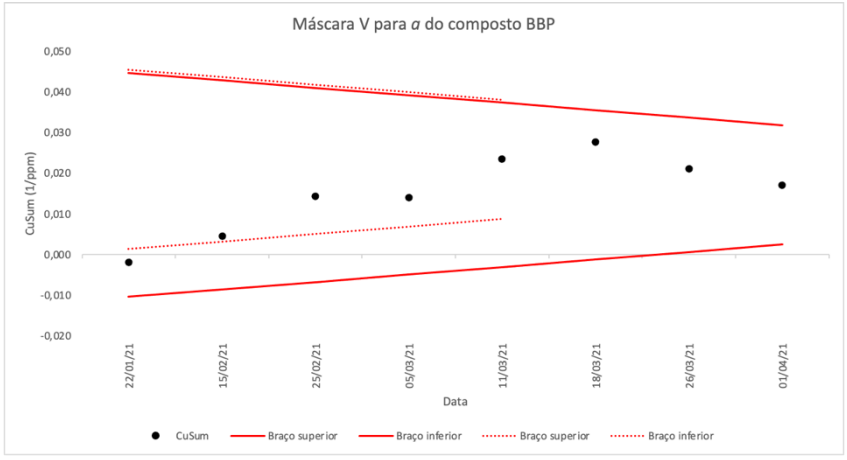
a)



b)



c)



d)

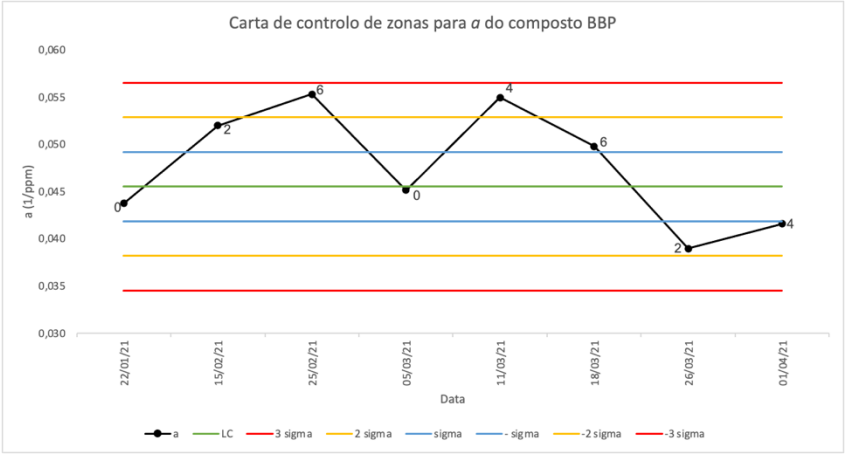


Figure 84: Cartas de controlo para a do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *a* do composto DEHP.

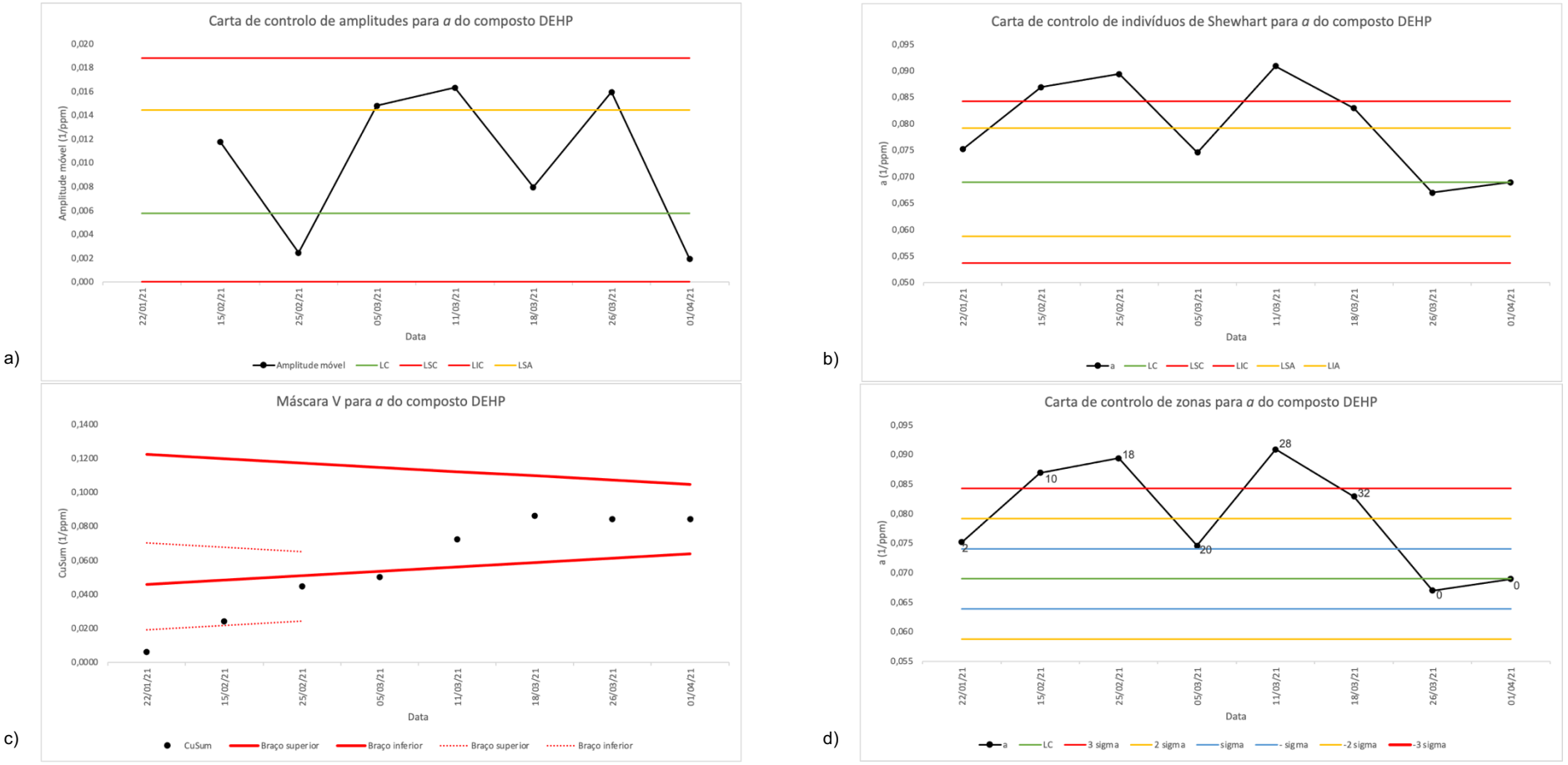
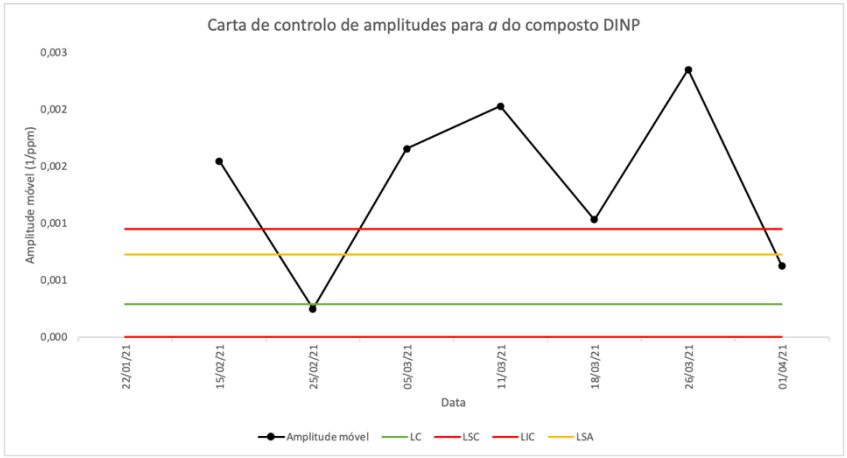


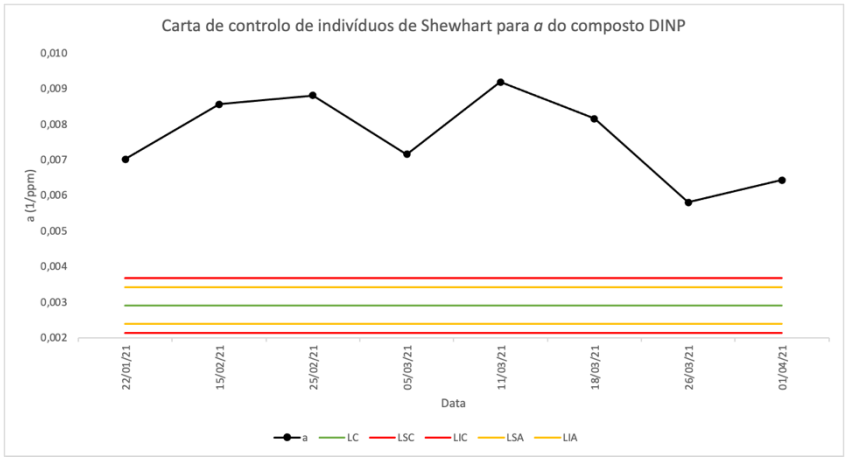
Figura 85: Cartas de controlo para a do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *a* do composto DINP.

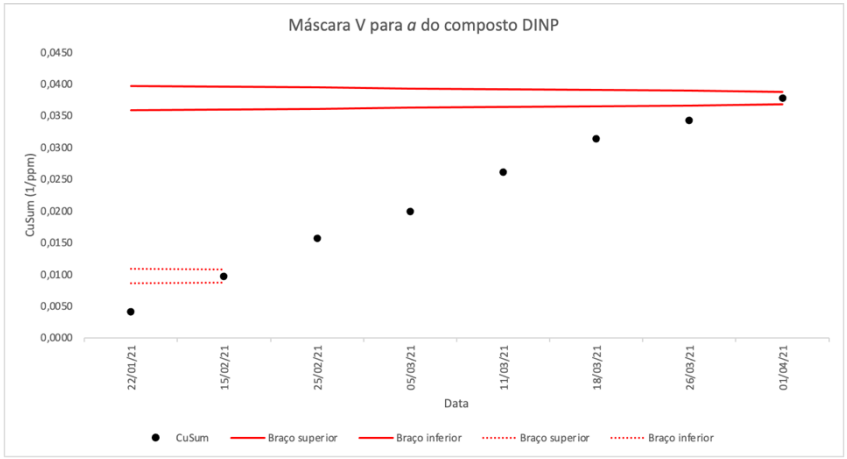
a)



b)



c)



d)

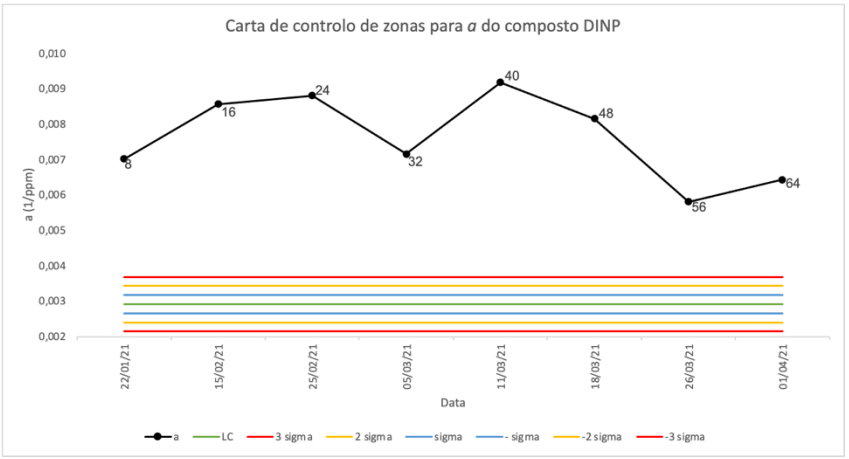
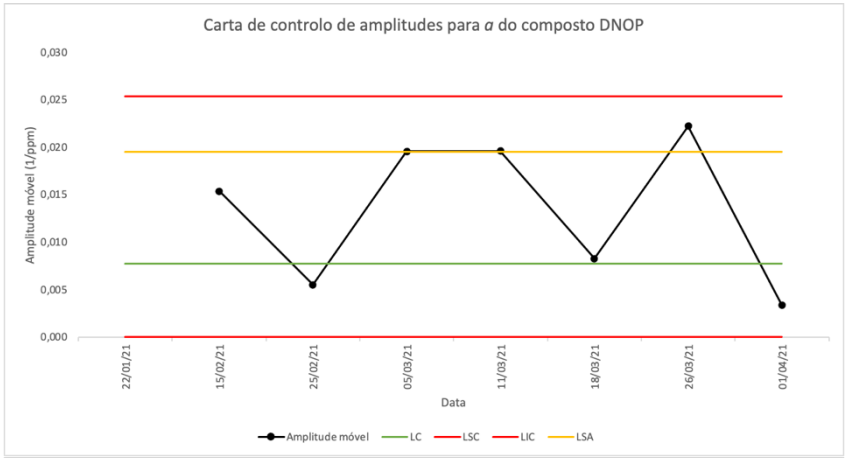


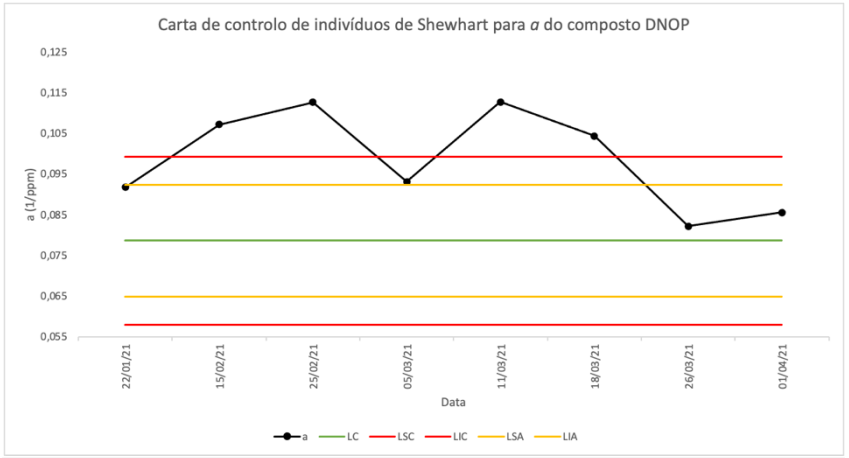
Figura 86: Cartas de controlo para a do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *a* do composto DNOP.

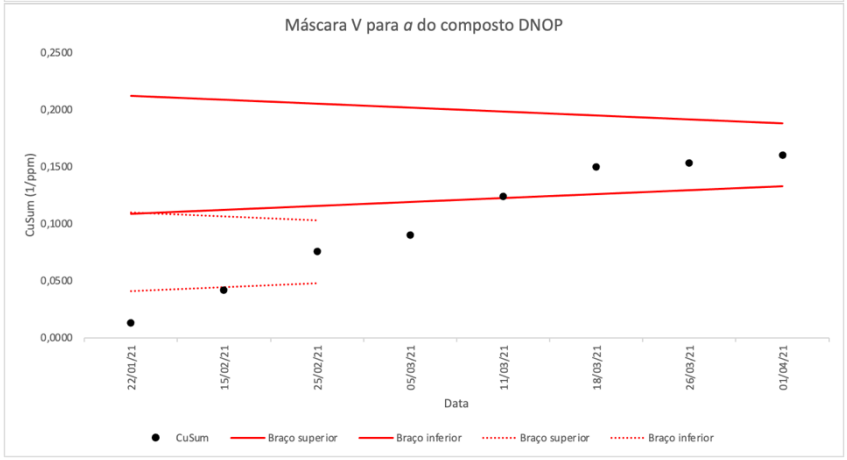
a)



b)



c)



d)

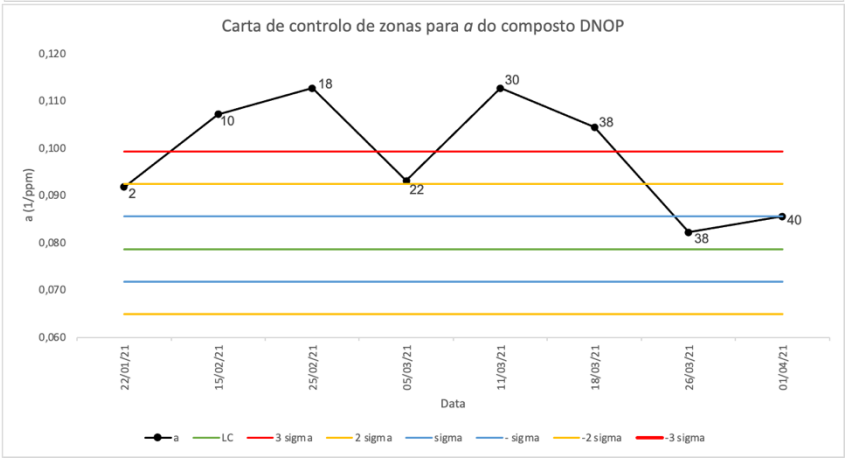
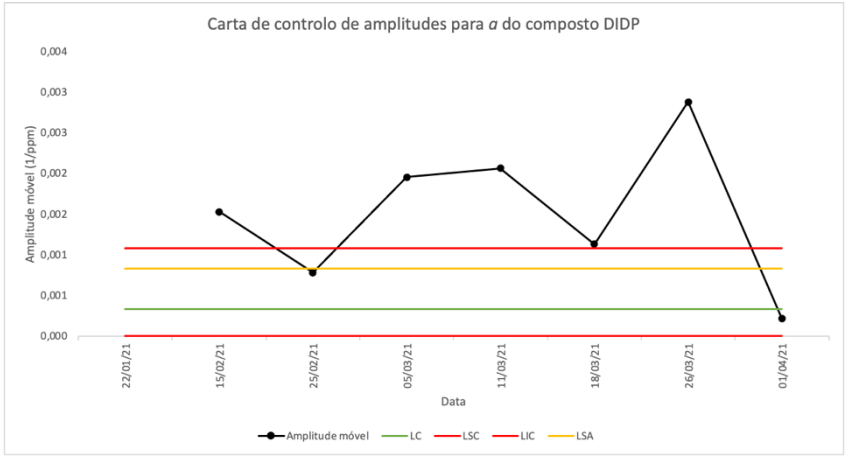


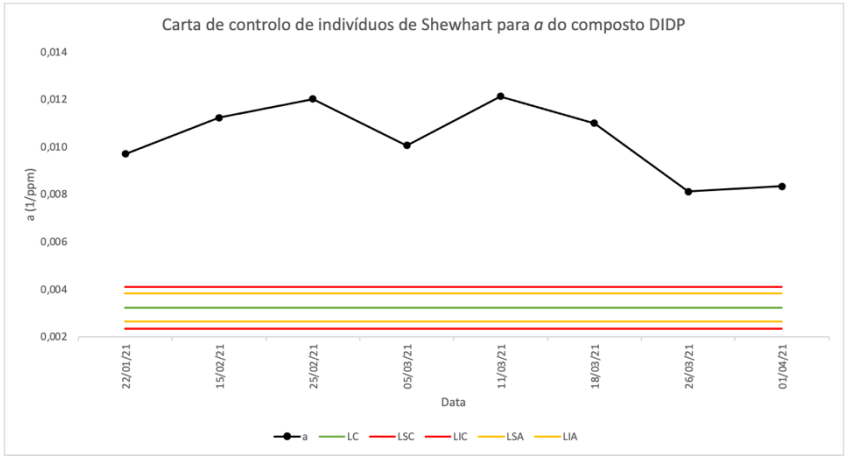
Figura 87: Cartas de controlo para a do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *a* do composto DIDP.

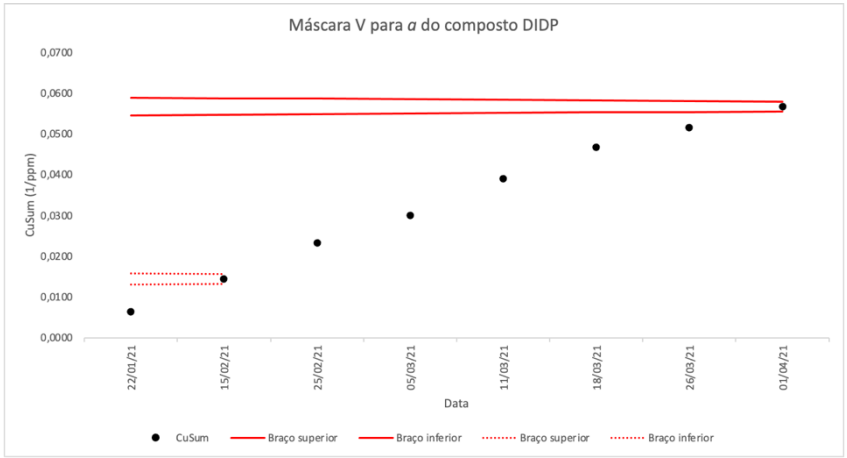
a)



b)



c)



d)

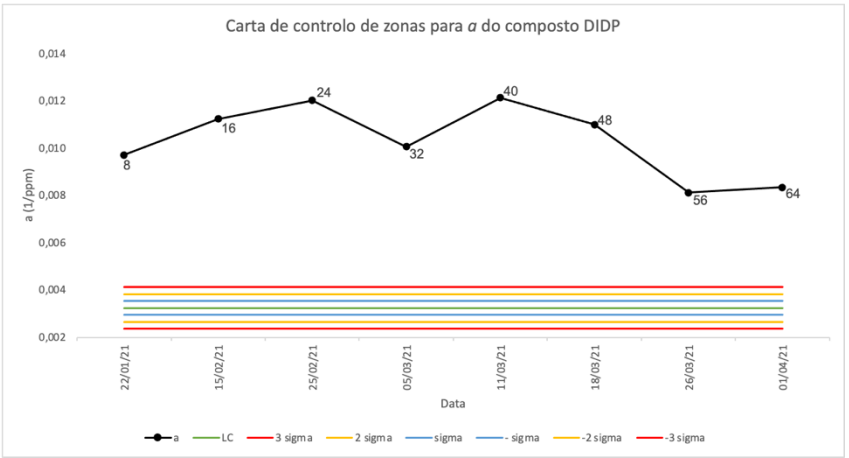
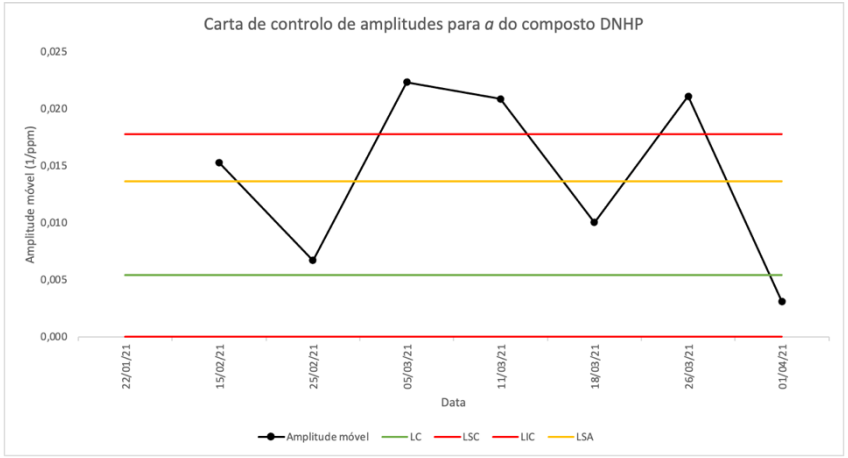


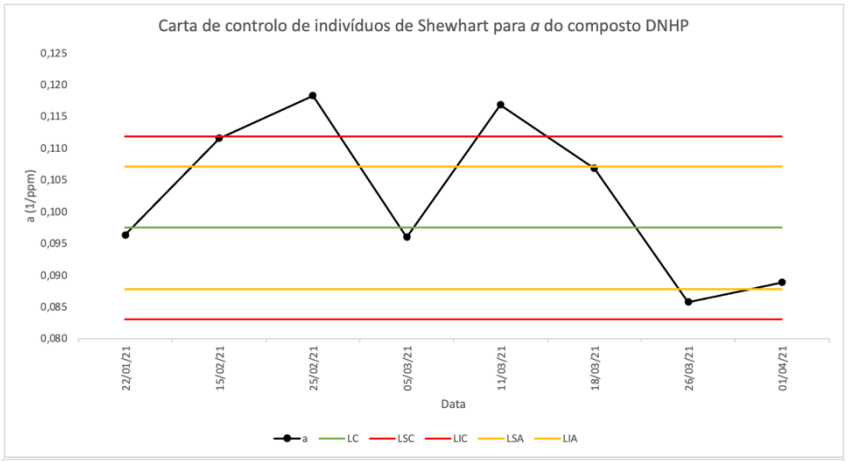
Figura 88: Cartas de controlo para a do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *a* do composto DNHP.

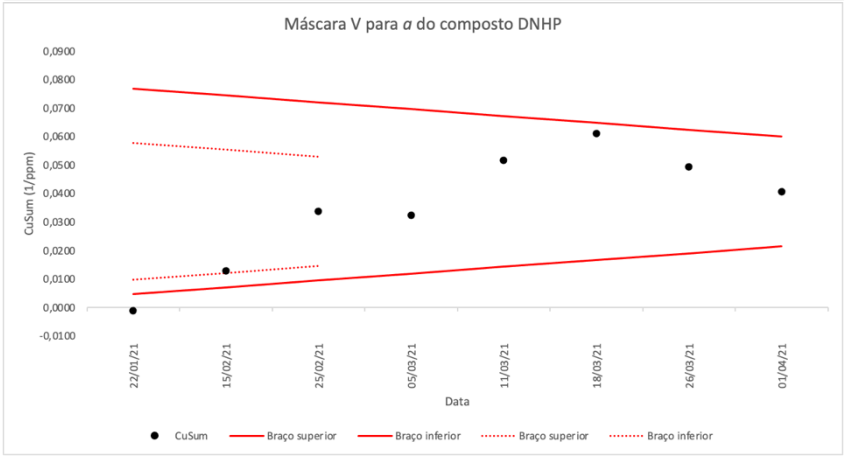
a)



b)



c)



d)

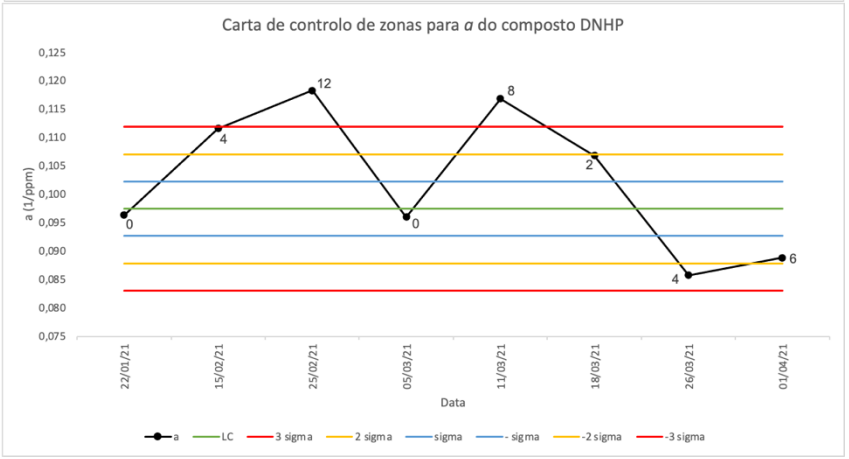


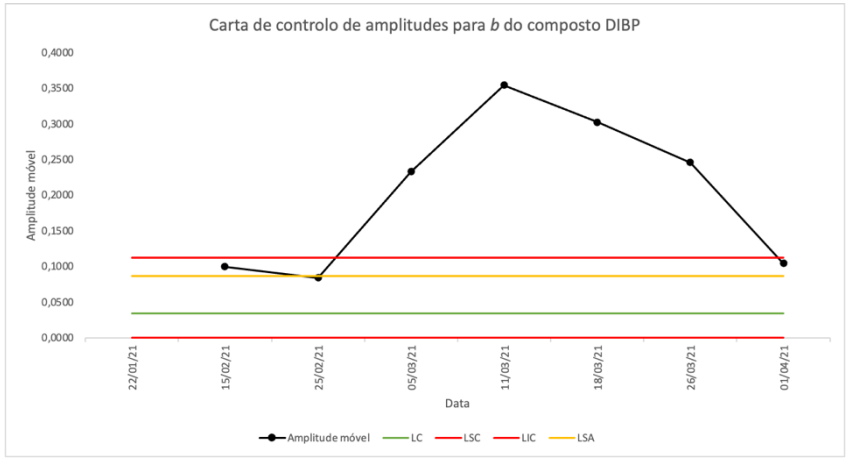
Figura 89: Cartas de controlo para a do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Anexo 8: Cartas de controlo para o parâmetro *b* da curva de calibração

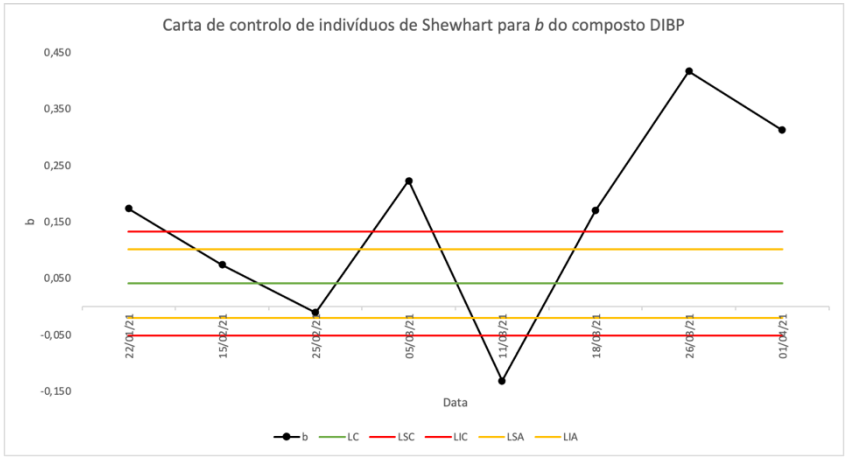
Neste anexo estão apresentadas as cartas de controlo para o parâmetro *b* da curva de calibração

Cartas de controlo para *b* do composto DIBP.

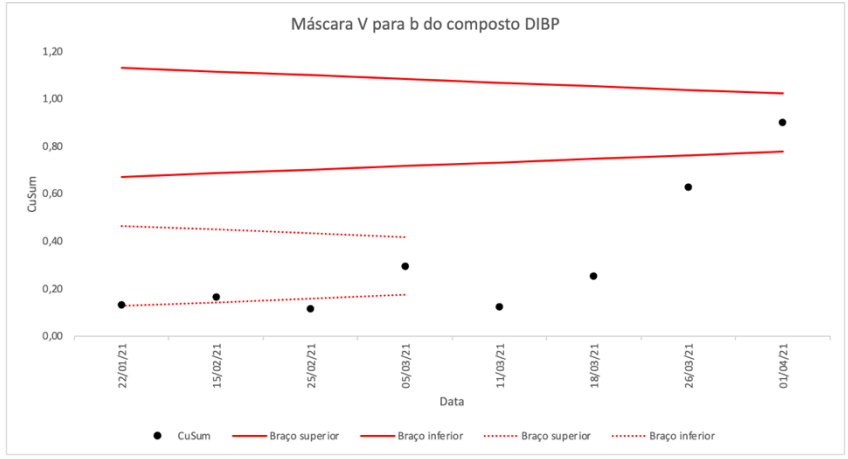
a)



b)



c)



d)

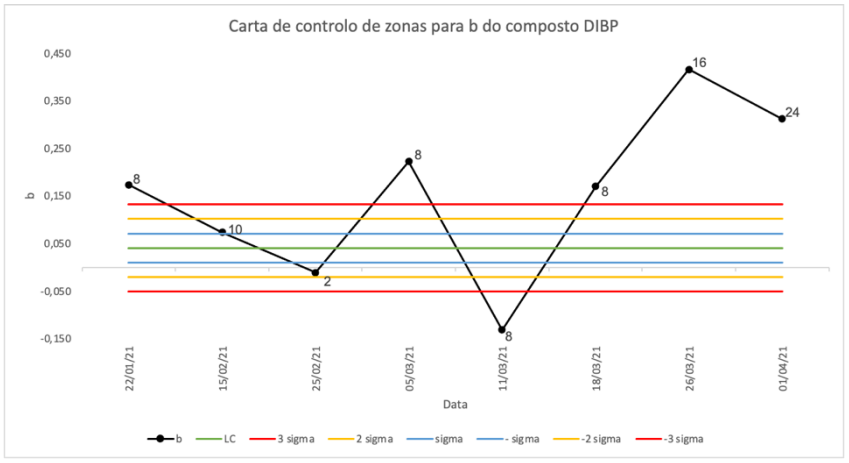


Figura 90: Cartas de controlo para b do composto DIBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *b* do composto DBP.

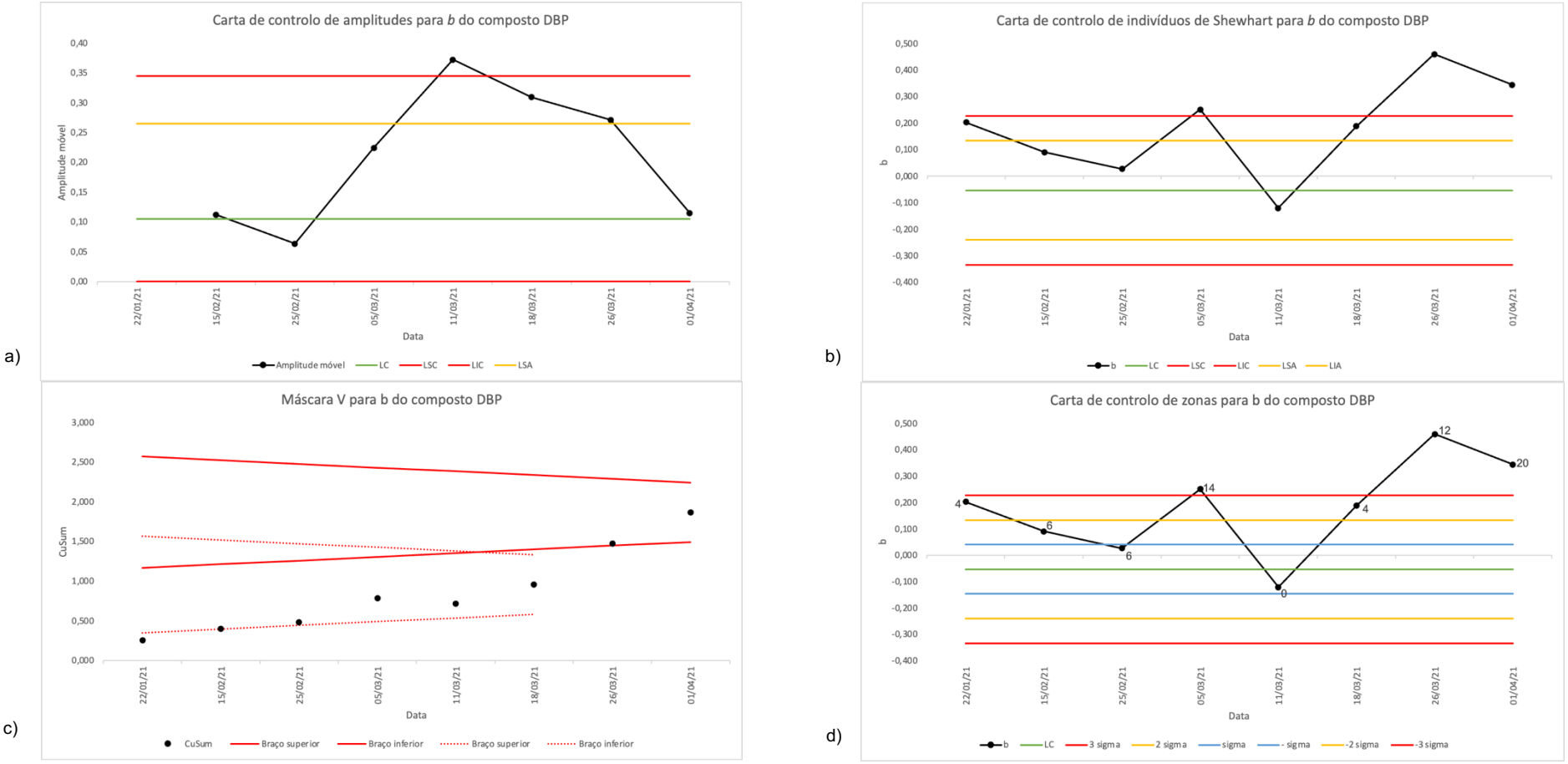


Figura 91: Cartas de controlo para b do composto DBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart, c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *b* do composto BBP.

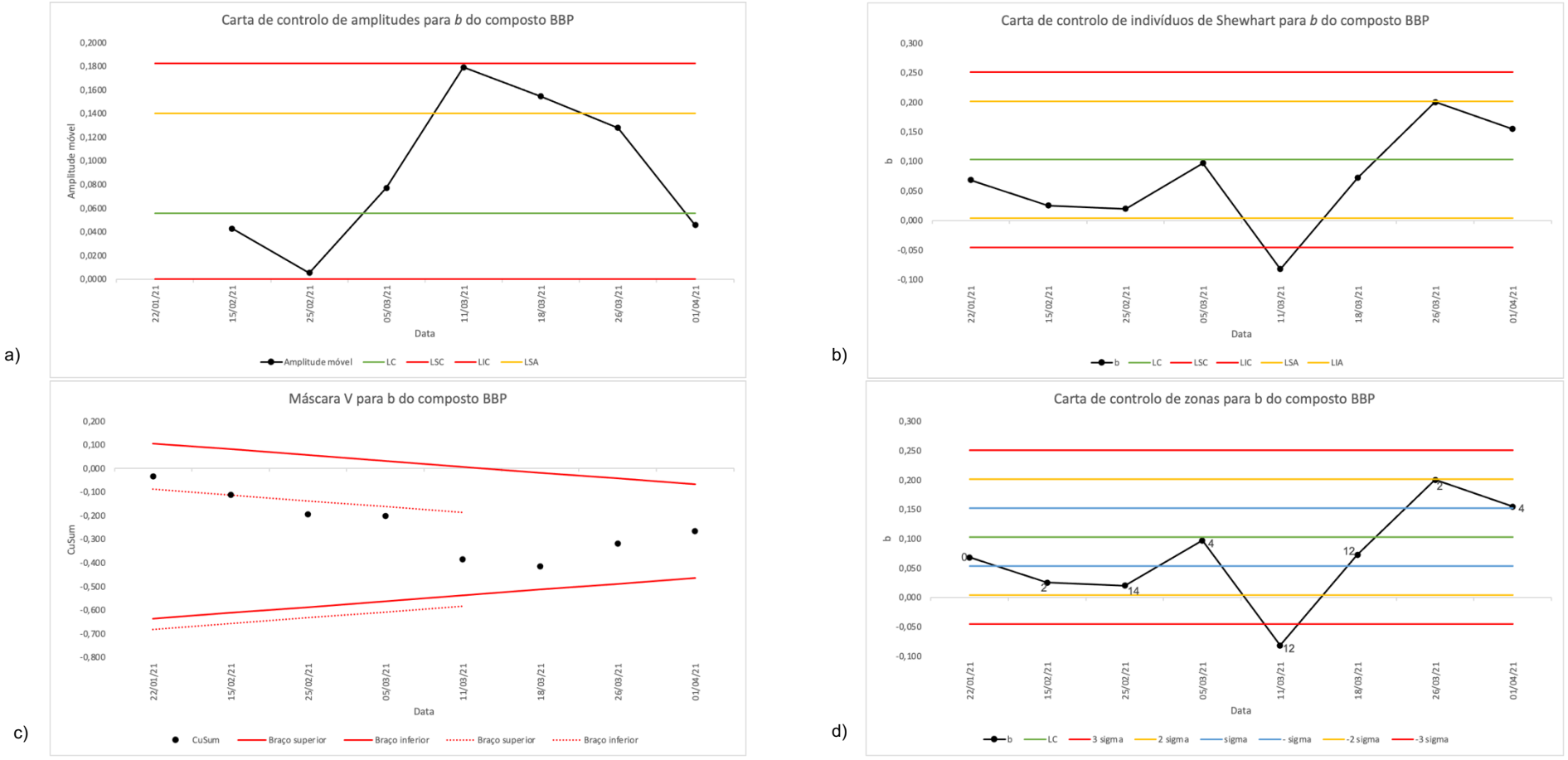


Figure 92: Cartas de controlo para b do composto BBP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *b* do composto DEHP.

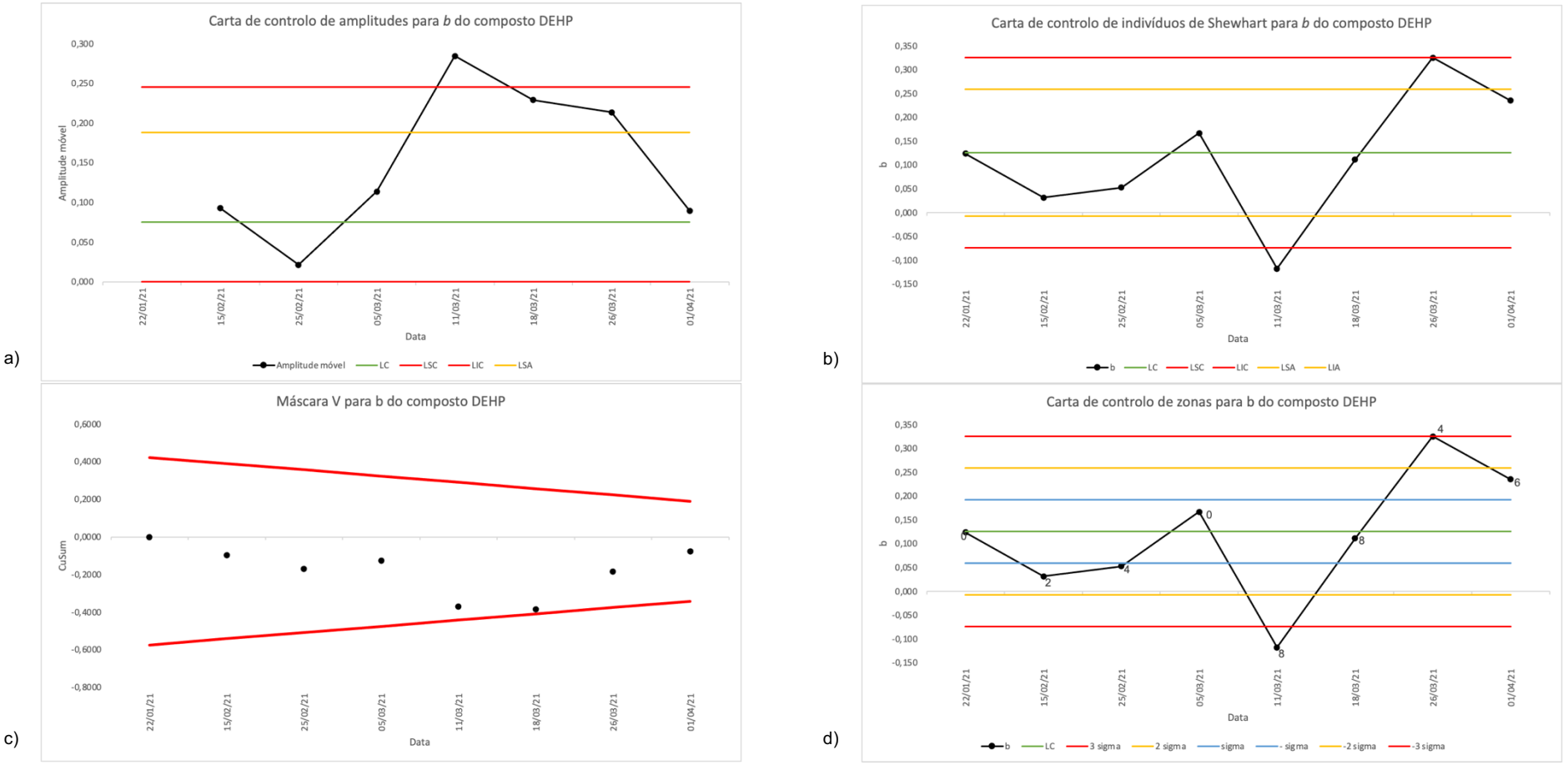


Figura 93: Cartas de controlo para b do composto DEHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *b* do composto DINP.

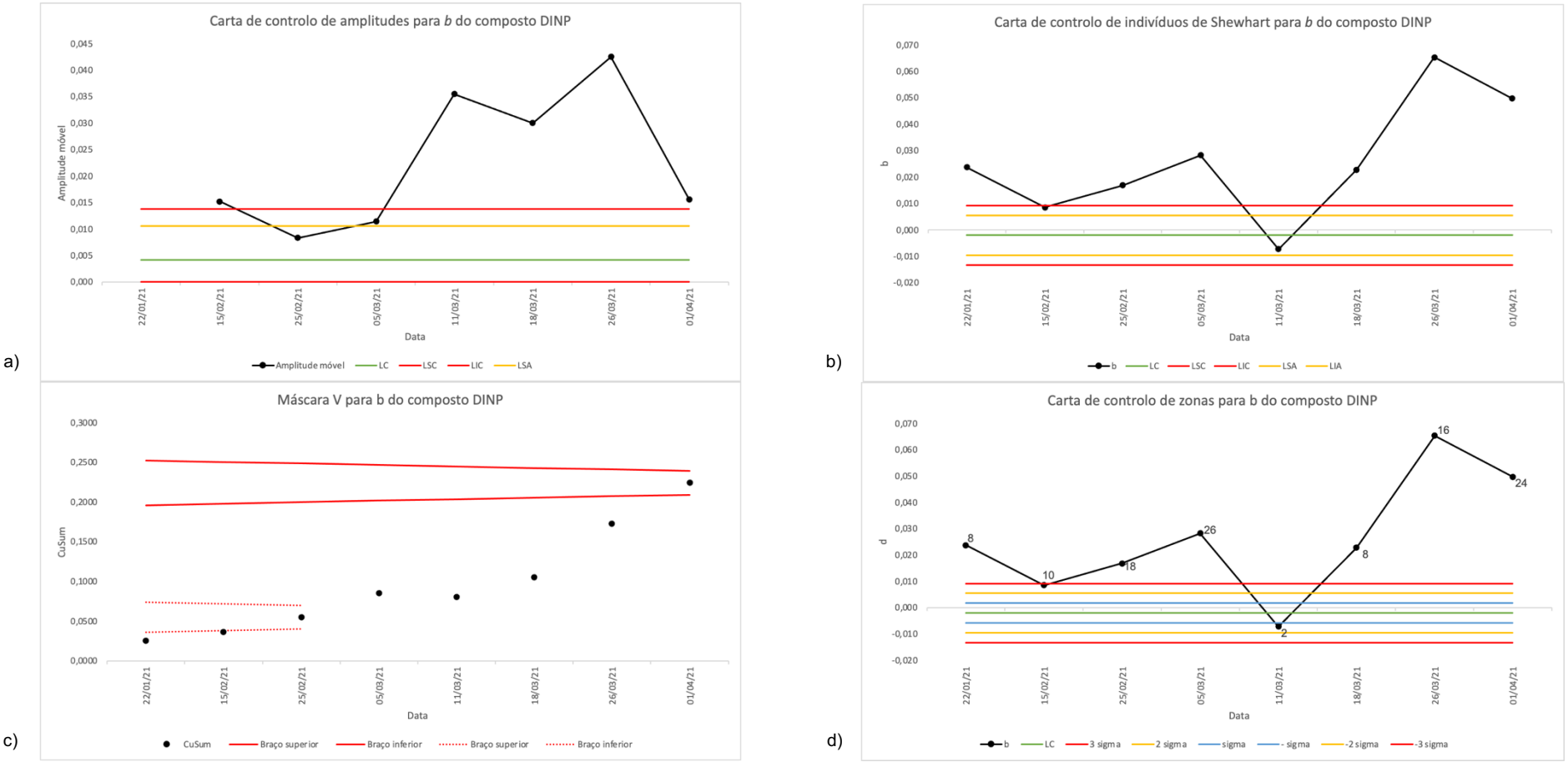
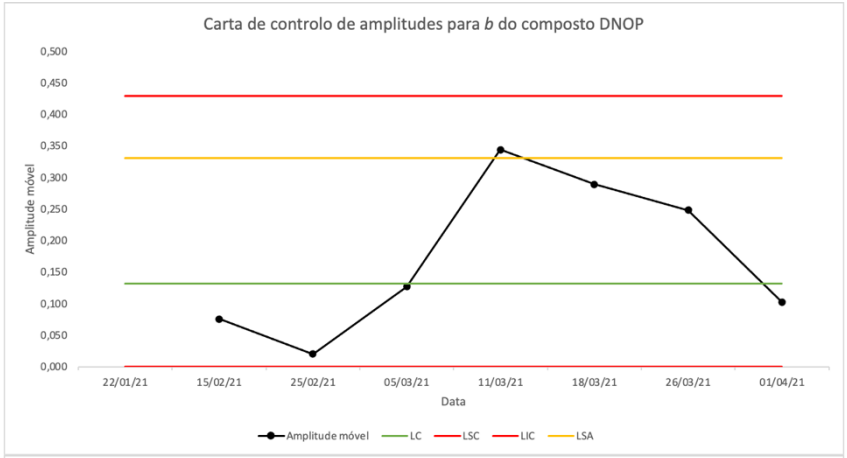


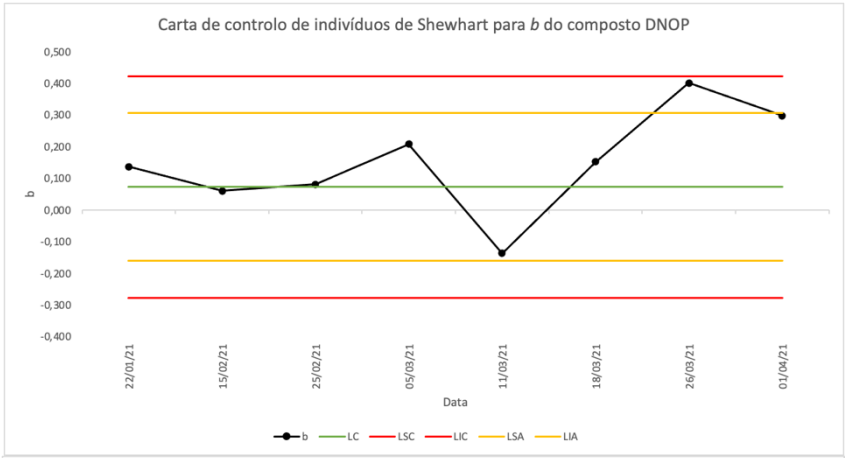
Figura 94: Cartas de controlo para b do composto DINP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *b* do composto DNOP.

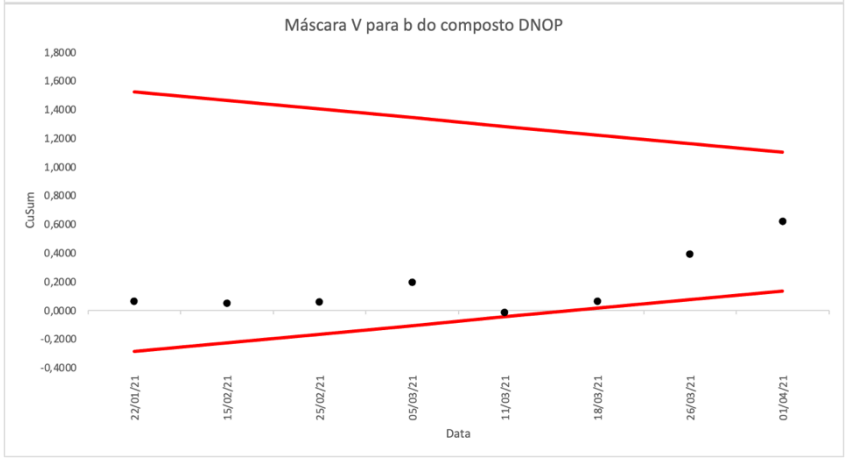
a)



b)



c)



d)

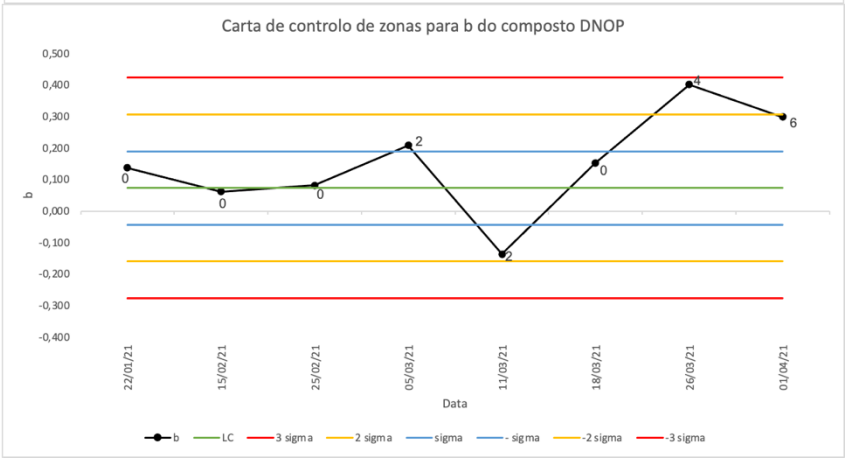


Figura 95: Cartas de controlo para b do composto DNOP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *b* do composto DIDP.

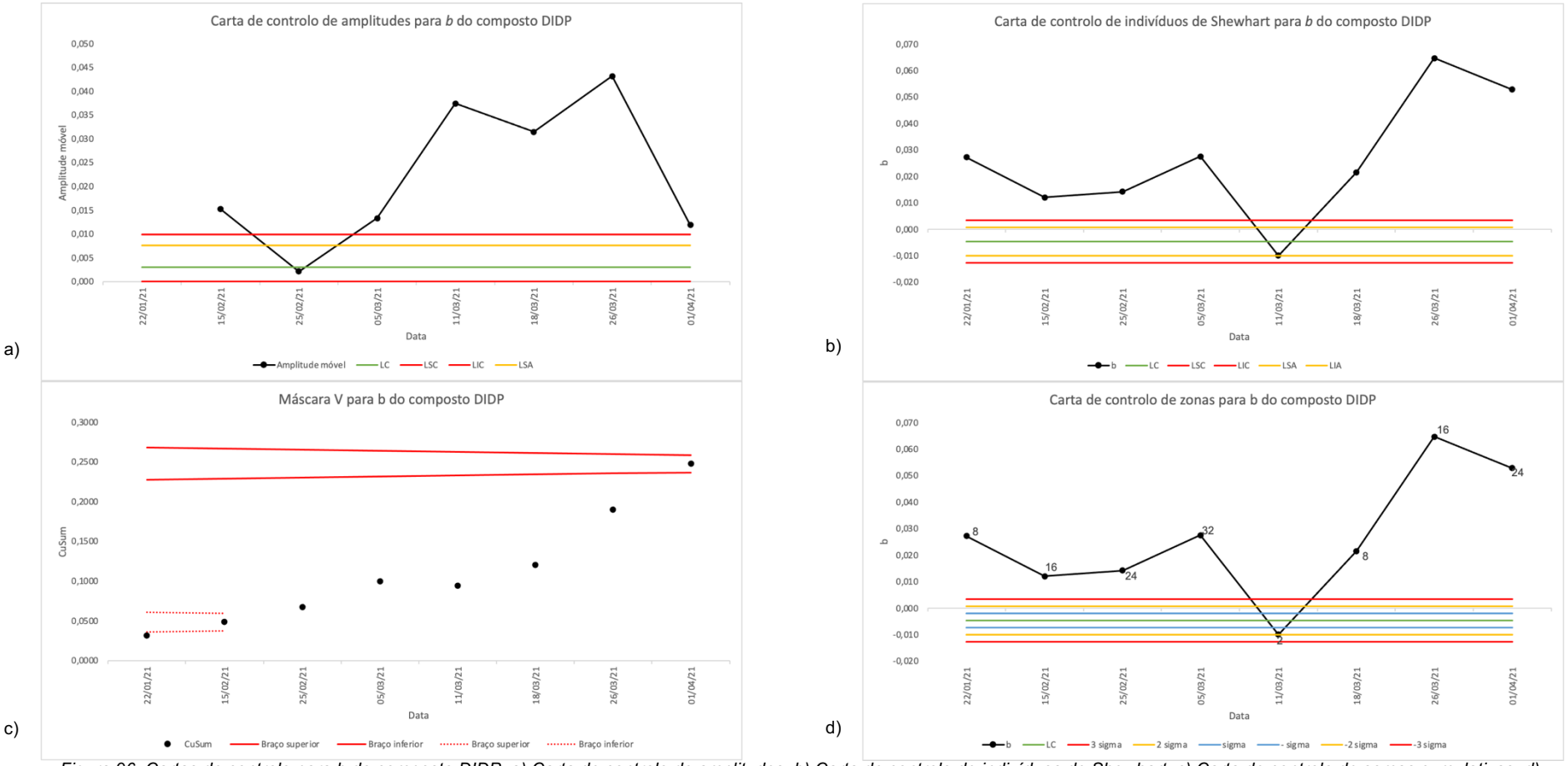
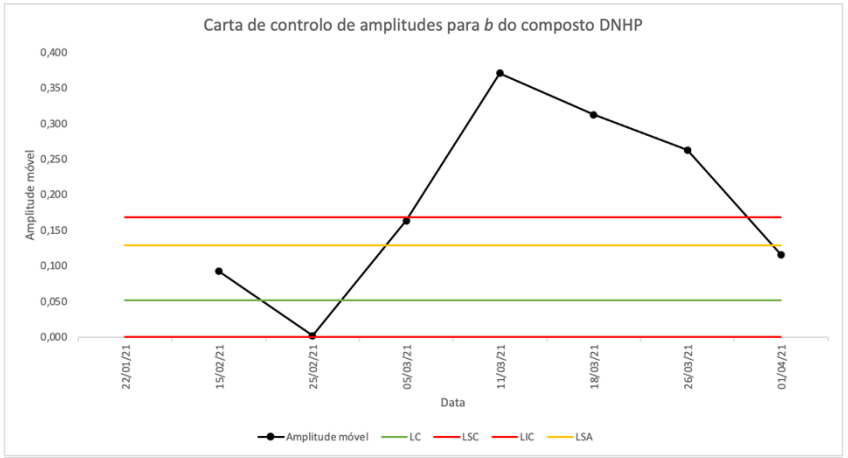


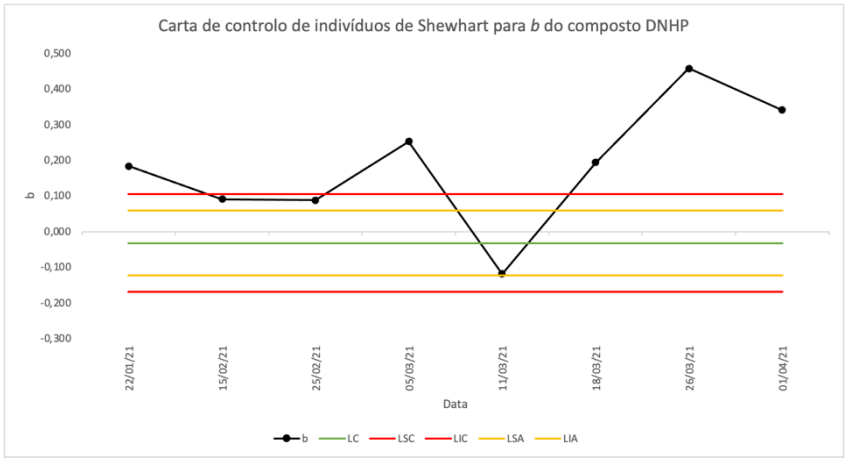
Figura 96: Cartas de controlo para b do composto DIDP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas

Cartas de controlo para *b* do composto DNHP.

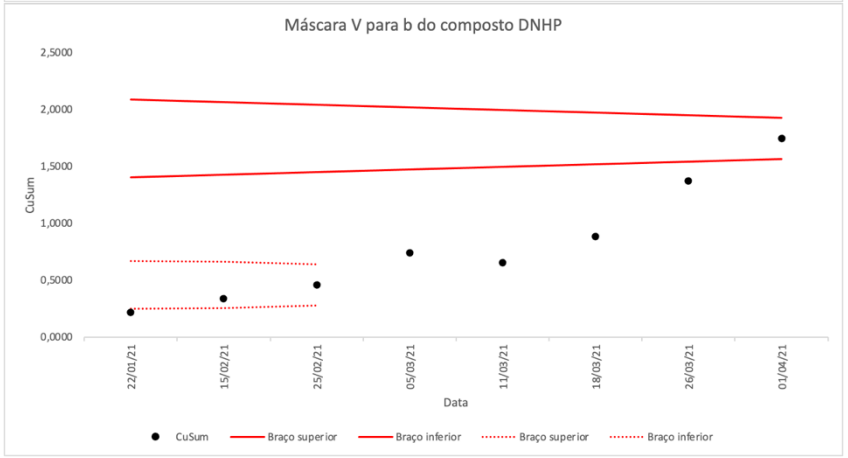
a)



b)



c)



d)

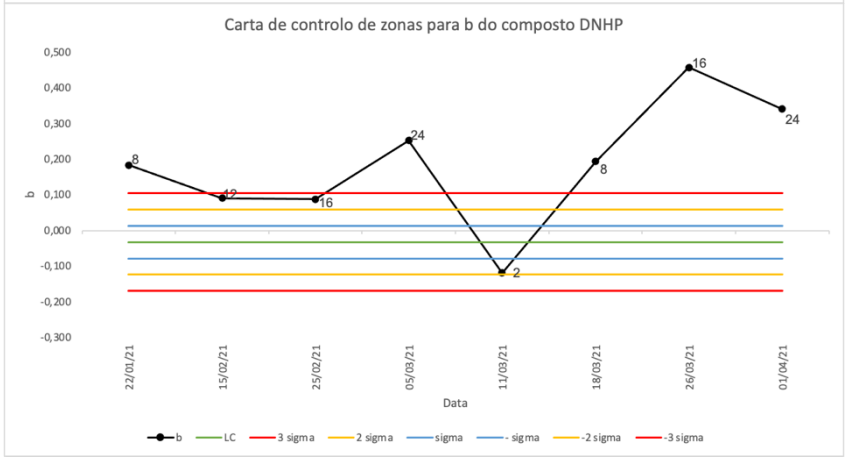


Figura 97: Cartas de controlo para b do composto DNHP; a) Carta de controlo de amplitudes; b) Carta de controlo de indivíduos de Shewhart; c) Carta de controlo de somas cumulativas; d) Carta de controlo de zonas