



**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO
MESTRADO ACADÊMICO EM AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS**

JANAÍNA LUANA SEHN

**AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DE LABORATÓRIO DE ANÁLISES
AMBIENTAIS ATENDENDO OS REQUISITOS TÉCNICOS DA NBR ISO/IEC
17025:2005**

CANOAS, 2017

JANAÍNA LUANA SEHN

**AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DE LABORATÓRIO DE ANÁLISES AMBIENTAIS
ATENDENDO OS REQUISITOS TÉCNICOS DA NBR ISO/IEC 17025:2005**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Acadêmico em Avaliação de Impactos Ambientais, da Universidade La Salle – Unilasalle, para a obtenção do grau de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientação: Prof. Dr. Sílvio Roberto Taffarel

Co-orientação: Prof^a. Dra. Daniela Montanari Migliavacca Osório

CANOAS, 2017

JANAÍNA LUANA SEHN

**AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DE LABORATÓRIO DE ANÁLISES AMBIENTAIS
ATENDENDO OS REQUISITOS TÉCNICOS DA NBR ISO/IEC 17025:2005**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Acadêmico em Avaliação de Impactos Ambientais, da Universidade La Salle – Unilasalle, para a obtenção do grau de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Aprovado pela banca examinadora em 10 de janeiro de 2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ronaldo Silvestre da Costa
SESI - FIERGS

Prof. Dr. Sydney Sabedot
Unilasalle

Prof. Dr. Rubens Muller Kautzmann
Unilasalle

Ao meu esposo, André, incansável
incentivador pelo que sou e realizo e companheiro
até mesmo em meus devaneios.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, por ter guiado meus passos nesta longa jornada e ter me iluminado para escolha do tema e realização desse trabalho desafiador. Aos meus pais, Armando e Margarete, que sempre me ensinaram os princípios fundamentais de vida e seus valores da vida e me incentivaram em todos os momentos. Obrigado pais pelo excelente alicerce de vida que representam para mim e que sempre que com seu amor, carinho, atenção e respeito, acreditaram no meu potencial e que apesar de poucas condições financeiras, sempre se esforçaram ao máximo para me oportunizar uma boa educação. Admiro vocês, pois sempre foram pais exemplares para as duas filhas.

À minha irmã Amanda, que é bem mais do que uma irmã, é uma amiga que passou a me entender melhor do que ninguém. Ao meu marido André, que incansavelmente esteve ao meu lado neste período, me apoiando e servindo como meu braço direito em todos os momentos, inclusive naqueles em que tudo parecia estar perdido. Por tudo que me ajudaste e pela inspiração que representa em minha vida, muito obrigado! Sem você tudo seria muito mais complicado.

Aos meus colegas profissionais e colegas de mestrado, doutorado ou amigos que direta ou indiretamente contribuíram na construção desse trabalho. A esses meus sinceros agradecimentos pelas palavras amigas em momentos difíceis. Vocês sempre serão muito importantes para mim.

Gostaria de agradecer aos mestres que de alguma forma contribuíram no processo de formação e obrigado em especial ao meu orientador Sílvio Taffarel, sempre muito sábio e paciente em seus ensinamentos e coorientadora Daniela Osório Migliavacca pelo incentivo e auxílio na elaboração desse projeto. São excelentes professores que terão minha eterna gratidão, respeito e admiração. Obrigado mestres!

*“Não podemos esperar construir um mundo melhor sem
melhorar os indivíduos.”*

(Marie Curie)

RESUMO

O estudo a seguir, propõe a aplicabilidade técnica, para laboratório químico atuante no setor ambiental, à um processo que garanta a qualidade e monitore o processo de amostragem e ensaios executados conforme itens previstos na ISO/IEC 17025:2005, no intuito de atendimento da portaria de nº 37/2016 publicada pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul. Os estudos seguiram orientativas técnicas presentes na Norma ISO/IEC 17025:2005, e documentos orientativos relacionados à normativa, e estudos estatísticos já existentes presentes na literatura, no propósito de capacitar tecnicamente o laboratório para realizar amostragens e ensaios específicos garantindo confiabilidade analítica. O desenvolvimento ocorreu via aquisição de materiais de referência certificados, após realização de etapas de validação, seguidas de composição de incertezas e após monitoramento contínuo, via controles interlaboratoriais (através de programas de ensaios de proficiência) e Intralaboratoriais (cartas controle e calibração). As evidências dos resultados apresentados por etapas de validação, vistos através de requisitos de seletividade, linearidade, precisão, tendência/ recuperação, limites de detecção e quantificação, robustez e vistas em etapas de garantia de qualidade através de cartas de controle, demonstraram resultados satisfatórios, atendendo aos critérios definidos pela literatura científica, para aceitabilidade dos processos. Já para os resultados de incertezas de medição, destaca-se que as mesmas apresentaram baixos valores, demonstrando desprezíveis variabilidades. Apesar dos inúmeros contribuintes na composição das incertezas, se tem um processo controlável, com elevado índice de confiabilidade e credibilidade em resultados emitidos. Por fim, observa-se que o trabalho obteve êxito em suas propostas, vistas pelo funcionamento do sistema através da confirmação técnica da coordenação de acreditação do Instituto Nacional de Metrologia em outubro de 2017.

Palavras-chave: Análises Ambientais. Garantia de Qualidade. Processos de validação. Cartas Controle. Incertezas.

ABSTRACT

The following study proposes the technical applicability, for a chemical laboratory operating in the environmental sector, to a process that assures quality and monitors the sampling process and tests performed according to items provided in ISO / IEC 17025: 2005, in the purpose of complying with the order of nr. 37/2016 published by the State Foundation for Environmental Protection of Rio Grande do Sul. The studies followed technical guidelines in ISO / IEC 17025: 2005 and guidance documents related to the normative, and existing statistical studies in the literature, in order to technically enable the laboratory to carry out specific tests and assays reliability. The development took place through the acquisition of certified reference materials, after validation steps, followed by composition of uncertainties and after monitoring, through interlaboratory controls (through proficiency testing programs) and Intralaboratoriais (control and calibration charts). Evidence of the results presented by validation steps, seen through the requirements of selectivity, linearity, precision, trend / recovery, limits of detection and quantification, robustness and views in stages of quality assurance through control charts, demonstrated satisfactory results, according to the criteria defined by the scientific literature, for acceptability of the processes. As for the results of measurement uncertainties, it is noteworthy that they presented low values, showing negligible variability. Despite the many contributors in the composition of the uncertainties, there is a controllable process, with a high degree of reliability and credibility in the results issued. Finally, it is observed that the work was successful in its proposals, seen by the operation of the system through the technical confirmation of the coordination of accreditation of the National Institute of Metrology in October 2017.

Keywords: Environmental Analyzes. Quality assurance. Validation processes. Control Charts. Uncertainties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema de Gestão de Qualidade ISO/IEC 17025:2005	30
Figura 2 – Requisitos Técnicos ISO/IEC 17025:2005	30
Figura 3 - Relação entre temperatura, altura e pressão nos diferentes estratos da atmosfera.	32
Figura 4 - Insumos necessários para atendimento dos requisitos técnicos da ISO/IEC 17025	61
Figura 5 – Avaliação de Precisão – Coeficiente de Variação Interno (%)	113

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros de validação conforme ensaio	62
Quadro 2 - Resumo das etapas para a determinação da faixa linear de trabalho.....	68
Quadro 3 - Critérios de aceitação da Reprodutibilidade	68
Quadro 4 - Determinação dos limites de detecção e quantificação para métodos colorimétricos	72
Quadro 5 - Informações sobre preparo de padrões	77
Quadro 6 - Tabela representativa de alíquotas amostrais.....	78
Quadro 7 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação- LINEARIDADE	86
Quadro 8 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação – LD e LQ.....	87
Quadro 9 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação- TENDÊNCIA e RECUPERAÇÃO.....	90
Quadro 10 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação - PRECISÃO/ EXATIDÃO	94
Quadro 11 - Óxidos de Nitrogênio -Técnica Colorimétrica e Resultados de Validação..	99
Quadro 12 - Técnica colorimétrica – Incertezas	100
Quadro 13 - Resultados dos testes de homogeneidade e estabilidade em amostras de ensaios de proficiência – técnica colorimétrica	111
Quadro 14 - Carta Controle de monitoramento técnica colorimétrica pertencente do escopo de acreditação.....	117

SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CGCREE	Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CV	Coeficiente de Variação
DICLA	Divisão de Acreditação de Laboratórios e de Provedores de Ensaio de Proficiência
DOQ	Documento Orientativo de Qualidade
DPR	Desvio Padrão Relativo
EN	Norma Europeia
EPA	Environmental Protection Agency
ER	Erro Relativo
FAPAS	Food Analysis Performance Assessment Scheme United Kingdom
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler
GL _{eff}	Graus de Liberdade Efetivos
GUM	Guia para a Expressão de Incerteza de Medição
GT	Grupo Técnico
IEC	International Electrotechnical Commission
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	Fator de abrangência
LAI	Limite de Aviso Inferior
LAS	Limite de Aviso Superior
LD	Limite de Detecção
LGC	Laboratory of the Government Chemist United Kingdom
LIC	Limite Inferior da Curva
LIC _{A.M.}	Limite Inferior da Curva para amplitudes móveis
LQ	Limite de Quantificação
LSC	Limite Superior da Curva
LSC _{A.M.}	Limite Superior da Curva para amplitudes móveis

MAPA	Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento
MR(s)	Material (ais) de Referência (s)
MRC(s)	Material (ais) de Referência Certificado (s)
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PEP's	Programas de Ensaio de Proficiência
PTS	Partículas Totais em Suspensão
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Paraná
SGQ	Sistema de Gestão de Qualidade
USEPA	United States Environmental Protection Agency
U_c	Incerteza Padrão Combinada
U	Incerteza Expandida
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
1.1 Objetivo geral	28
1.2 Objetivos específicos.....	28
1.3 Organização Estrutural do trabalho.....	29
2 REFERENCIALTEÓRICO.....	31
2.1 Composição, caracterização e processos químicos atmosféricos	31
2.2 Características e impactos da emissão de óxidos nitrogenados na atmosfera terrestre.....	34
2.3 Efeito dos óxidos de nitrogênio à saúde.....	36
2.4 Normas e técnicasanalíticas	37
2.5 Sistemas de gestão de qualidade: Conceitos, definições e necessidades..	39
2.6 A norma ISO 17025 e objetivos	39
<i>2.6.1 Características Gerais da Norma ISO/IEC 17025:2005</i>	<i>41</i>
<i>2.6.2 Escopo de acreditação.....</i>	<i>42</i>
2.7 Requisitos técnicos da Norma ISO/IEC 17025:2005.....	42
<i>2.7.1 Validação dos métodos</i>	<i>42</i>
<i>2.7.1.1 Seletividade (métodos normatizados x métodos não normatizados)</i>	<i>44</i>
<i>2.7.1.1.1 Efeito Matriz</i>	<i>44</i>
<i>2.7.1.2 Linearidade.....</i>	<i>45</i>
<i>2.7.1.3 Precisão</i>	<i>46</i>
<i>2.7.1.4 Exatidão ou Tendência/Recuperação.....</i>	<i>47</i>
<i>2.7.1.5 Limite de Detecção.....</i>	<i>48</i>
<i>2.7.1.6 Limite de Quantificação</i>	<i>49</i>
<i>2.7.1.7 Robustez</i>	<i>50</i>
<i>2.7.2 Incertezas de medição</i>	<i>50</i>
<i>2.7.3 Garantia de qualidade - Comprovação de Desempenho.....</i>	<i>52</i>
<i>2.7.3.1 Estudo intralaboratorial.....</i>	<i>52</i>
<i>2.7.3.1.1 Cartas controle</i>	<i>53</i>
<i>2.7.3.2 Estudos Interlaboratoriais/ Bilateralidade</i>	<i>53</i>
<i>2.7.3.2.1 Escore Z (Z-score).....</i>	<i>54</i>
<i>2.7.3.3 Calibrações</i>	<i>55</i>
<i>2.7.3.3.1 Verificações Intermediárias</i>	<i>56</i>

2.7.3.4 MRC/ MR's.....	56
2.7.4 Revalidação do método.....	58
3 METODOLOGIA	59
3.1 Unidade de Estudo	59
3.2 Equipamentos x Materiais	59
3.3 Método de trabalho	62
3.3.1 Validação.....	62
3.3.1.1 Linearidade/ Faixa de trabalho	63
3.3.1.1.1 Faixa de trabalho.....	63
3.3.1.1.2 Linearidade.....	64
3.3.1.2 Tendência/ Recuperação	66
3.3.1.2.1 Tendência.....	66
3.3.1.2.2 Recuperação	67
3.3.1.3 Precisão	67
3.3.1.3.1 Avaliação da aceitabilidade das características de repetibilidade e precisão intermediária de um método de análise	69
3.3.1.4 Limites de detecção e quantificação	70
3.3.1.4.1 Considerações sobre oLD e LQ	70
3.3.1.4.2 Determinação LD e LQ.....	71
3.3.2 Incertezas.....	72
3.3.2.1 Passo a Passo para o Cálculo da Incerteza.....	73
3.3.3 Garantia da qualidade	75
3.3.3.1 Controles externos da qualidade.....	75
3.3.3.1.1 Padrões para ensaios de proficiência – Interlaboratoriais	76
3.3.3.2 Controles internos da qualidade.....	80
3.3.3.2.1 Materiais de Referência.....	80
3.3.3.2.2 Cartas Controle	81
4 RESULTADOS.....	82
4.1 Validação.....	83
4.1.1 Linearidade.....	83
4.1.2 LD e LQ.....	87
4.1.3 Exatidão/ Tendência.....	88
4.1.4 Recuperação	88
4.1.5 Precisão.....	91

4.1.6 Síntese referente a validação.....	96
4.2 Incertezas.....	99
4.3 Garantia de Qualidade	110
4.3.1 Controles Externos.....	110
4.3.1.1 Fase I – Pré-testes – Testes de Homogeneidade e Estabilidade.....	110
4.3.1.2 Fase II – Participação do PEP – Testes de Homogeneidade e Estabilidade.....	110
4.3.1.3 Participação em Ensaios de Proficiência – PEP's.....	112
4.3.2 Controles Internos de Qualidade - Uso Rotineiro.....	114
4.3.2.1 Cartas controle.....	114
5 CONCLUSÕES	121
REFERÊNCIAS.....	122

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e econômico nos últimos anos trouxe consigo o aumento da frota veicular e a intensificação de atividades industriais que contribuíram significativamente para o aumento de emissões de poluentes antropogênicos e de materiais particulados para a atmosfera. A poluição atmosférica, que é caracterizada pela alteração da composição química natural da atmosfera, resultando em fatores agravantes tanto para a população como para a fauna e a flora. “Como exemplos destes problemas citam-se os efeitos relacionados ao trato respiratório da população ou como a intensificação da chuva ácida formada.” (SILLMAN apud ALABARSE, 2016, p.18).

A qualidade do ar inclui monitorar, controlar e minimizar impactos ocasionados por poluentes atmosféricos gasosos como é o caso do ozônio, óxidos de nitrogênio e enxofre e outros, poluentes presentes em forma de íon livre como é o caso do cloro ou em forma combinada como é o caso de ácido clorídrico. Além de poluentes sólidos provenientes de processos fontes naturais ou antropogênicas que quando combinados com diferentes moléculas presentes na atmosfera constituem aglomerados de partículas suspensas no ar conhecidas como material particulado atmosférico. Estes são poluentes-chaves no processo de controle de fiscalização de órgãos estaduais e nacionais em ambientes urbanos e vários estudos têm focado no controle e minimização de seus efeitos no meio ambiente.

Estudos relacionados mostram que a identificação e controle da concentração dos poluentes primários e secundários presentes na atmosfera, se tornaram um desafio, tanto em função de empresas emissoras quanto a processos antrópicos de geração de poluentes na atmosfera e vem cada vez mais sendo alvo de controle e fiscalização de órgãos competentes. A exigência de cumprimento de legislações e normativas vem demonstrando cada vez mais interesse por Órgãos de controle ambiental, estes que estão mais atuantes no processo de fiscalização para controle de emissões atmosféricas.

Nesse contexto novas medidas devem ser adotadas de modo a difundir e internacionalizar o cumprimento dessas normas, de modo a estabelecer padrões de controle e confiabilidade nos resultados. Este cenário é ideal, para que empresas que executam monitoramento de emissões atmosféricas resultantes de processos industriais, busquem formas de adequação e otimização de suas técnicas de

monitoramento e qualidade de seus processos, de modo a garantir precisão e confiabilidade nos resultados que expressam. Assim, a implementação de sistemas de gestão de qualidade passa a ser fator limitante e fundamental na exigência de órgãos fiscalizadores a empresas que atuam nesse mercado, que vêm crescendo na sociedade.

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) publicou a portaria de nº 37/2016, estabelecendo prazo de dois anos para os laboratórios que realizam análises ambientais e amostragem no Estado se ajustem aos requisitos e técnicos exigidos pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Ao final deste prazo, os laboratórios somente poderão emitir laudos para uso em processos de licenciamento ambiental se tiverem o reconhecimento formal de que operam com sistema de qualidade tecnicamente competente, segundo critérios e normas internacionais, conforme prevê a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Devido à dificuldade em conseguir padrões analíticos envolvendo parâmetros voltados a área ambiental para participação em programa de ensaio de proficiência, comparativos bilaterais, precedentes de incertezas de medição e monitoramento interno de processos para avaliação de estabilidade de processos/ equipamentos e impactos de repetibilidade e reprodutibilidade, surgiu o estímulo a elaboração desse trabalho, com enfoque no desenvolvimento de padrões analíticos para validações interlaboratoriais e ensaios intralaboratoriais, bilaterais e ferramentas de garantia de qualidade para adequação de laboratório de análise ambiental aos requisitos da norma NBR ISO/IEC 17025:2005, embasado em fundamentos teóricos e contendo todo o detalhamento necessário para uma avaliação segura e consistente de métodos de ensaio, o qual tivesse aplicabilidade demonstrada em diferentes escopos quantitativos e qualitativos na área ambiental.

As possíveis diferenças entre os resultados obtidos de análises entre mais diversos laboratórios, fez surgir à necessidade de universalizar os processos de análises e expressões de resultados de modo que um resultado sob determinada metodologia seja expresso uniformemente por uma empresa do Brasil ou qualquer outro país. A dificuldade de encontrar dados práticos na literatura, capazes de demonstrar formas de cálculos de incertezas de medição, limites de detecção e quantificação de metodologias de ensaios usuais, além de programas de ensaios de proficiência Interlaboratoriais e outros que visem o controle e a gestão laboratorial despertou a curiosidade no tema e a busca de ferramentas que demonstrem de modo

prático e simples o funcionamento e a importância dos tópicos numa linguagem aplicável ao cotidiano da área em análise o qual pode ser adaptável à demais áreas com suas particularidades.

Quanto a etapas de seleção de métodos, desenvolvimento de sistemas de validações metodológicas conforme CETESB/SP e EPA/USA, validações internas de avaliação de repetibilidade e reprodutibilidade, validações interlaboratoriais vista por ensaios de proficiência ou bilaterais e incertezas de medição associadas ao processo de amostragem e ensaios químicos. A partir destes ensaios o sistema deve ser monitorado usualmente, conforme especificado tecnicamente pelo próprio laboratório, sobre as reais necessidades do monitoramento bem como de seu intervalo. Para esse uma boa alternativa faz-se através do uso de cartas controle tanto para ensaios quanto para controle de equipamentos e variações ao longo de processos, em caso de alterações metodológicas realizadas para fins de otimização, ou uso de metodologias não normatizadas o laboratório será responsável pelo processo de validação de métodos na íntegra bem como no monitoramento contínuo da garantia de qualidade, através do item de revalidação.

1.1 Objetivo geral

Elaborar um sistema prático de execução de ferramentas metrológicas associadas à gestão de qualidade pela norma NBR ISO/IEC 17025:2005, capaz de atender as necessidades de laboratórios ambientais.

1.2 Objetivos específicos

No que tange aos objetivos específicos quer-se:

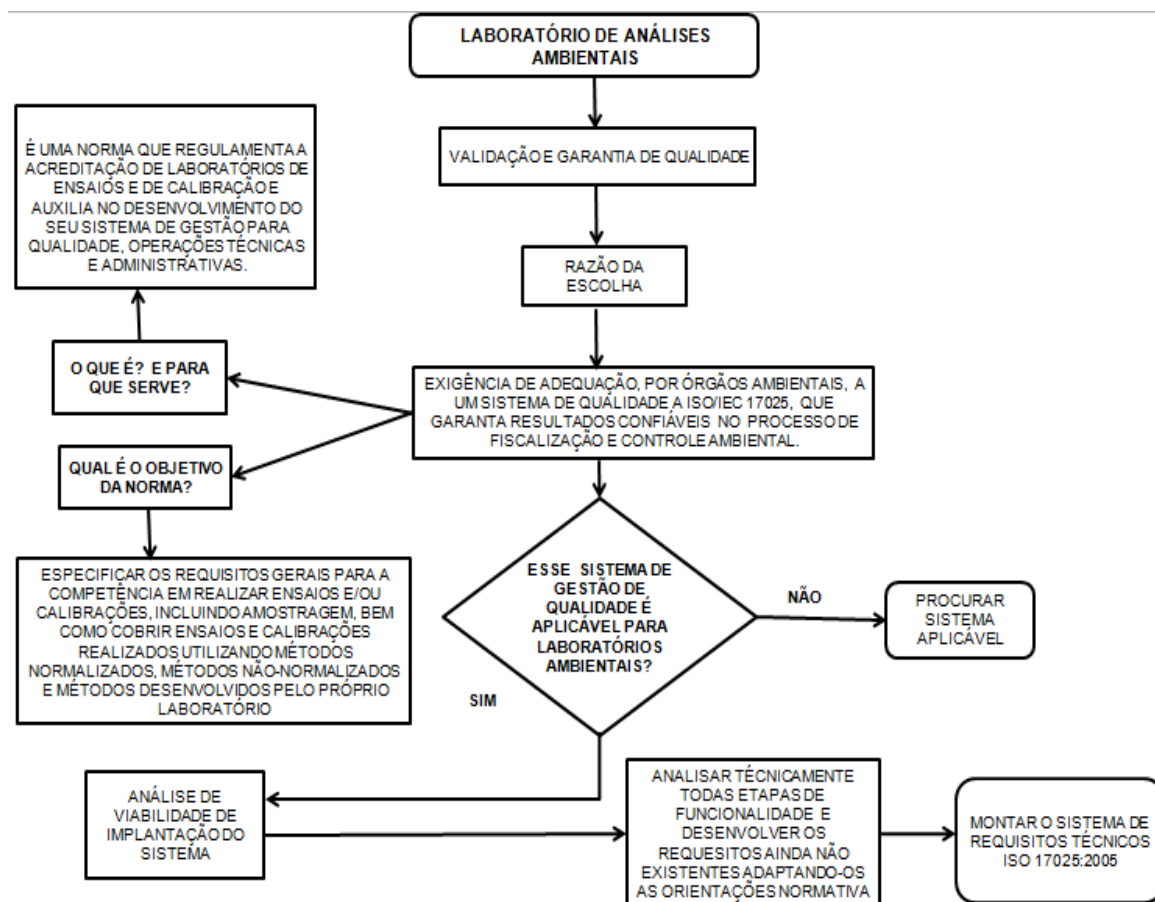
- a) Elaborar padrões analíticos que atendam metodologias nacionais para parâmetros de análises ambientais, para de elaboração de rodadas de ensaios de proficiência;
- b) Validar métodos de processos analíticos usuais;
- c) Garantir a qualidade dos ensaios por meio de monitoramento de processo com o uso de ferramentas de cartas controle;
- d) Estimar Incertezas de medição relacionadas ao processo amostral e analítico em sua íntegra.

1.3 Organização Estrutural do trabalho

Este capítulo tem por finalidade propiciar uma noção ampla do trabalho a ser desenvolvido, com devidas sustentações teóricas de adequações técnicas ao sistema de gestão da ISO/IEC 17025:2005. A figura 1, conforme a seguir apresentada, busca demonstrar uma visão ampla do sistema de gestão de qualidade apresentado pela normativa, com intuito de aplicabilidade à um laboratório ambiental. Já a figura 2, apresenta os requisitos técnicos que serão abordados na sequência a fim de atender as exigências prescritas pela normativa em evidência.

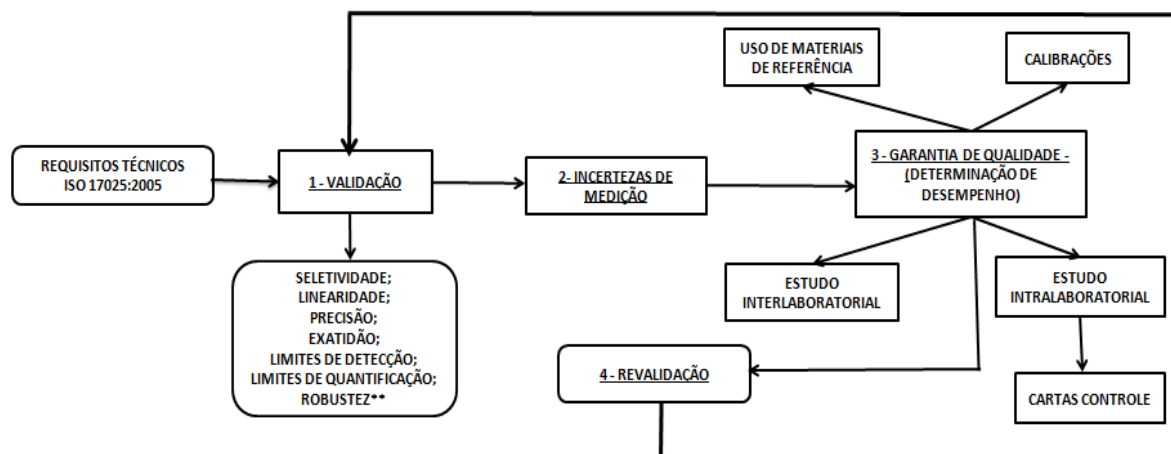
No capítulo 2, serão apresentados os conceitos fundamentais a compreensão desse trabalho através do referencial bibliográfico. Nele estarão explicados os conceitos fundamentais em relação que é a ISO/IEC 17025:2005, seus objetivos, importância e aplicabilidade, bem como a introdução explicatória dos itens de validação e garantia de qualidade expressa pela mesma. No capítulo 3, estarão apresentados os métodos utilizados na avaliação dos objetivos e das ferramentas para monitoramento de garantia de qualidade. No capítulo 4 discutem-se os resultados e no capítulo 5 apresentam-se as conclusões a respeito dessa dissertação.

Figura 1 - Sistema de Gestão de Qualidade ISO/IEC 17025:2005



Fonte: Autoria própria, 2017

Figura 2 – Requisitos Técnicos ISO/IEC 17025:2005



Fonte: Autoria própria, 2017

2 REFERENCIALTEÓRICO

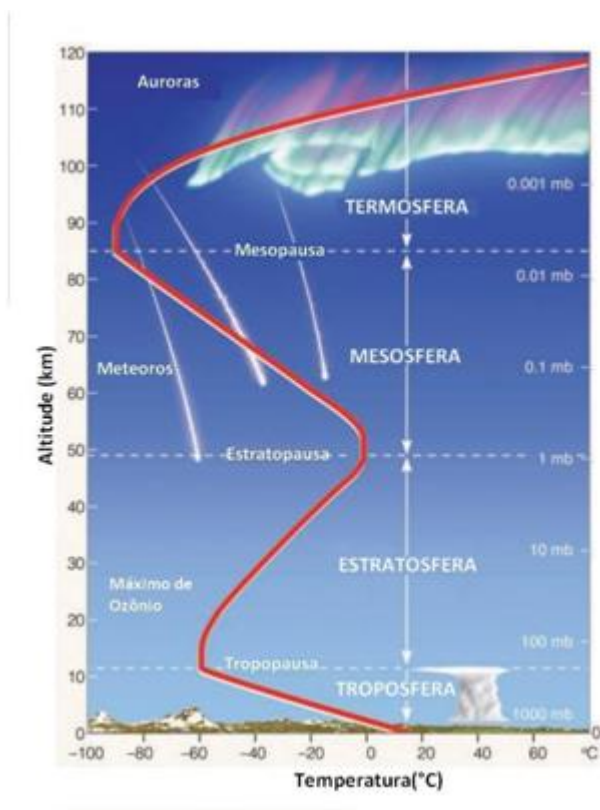
2.1 Composição, caracterização e processos químicos atmosféricos

Emissões atmosféricas são aquelas compreendidas por substâncias em forma de partículas, gases e aerossóis que se formam como subprodutos dos processos de combustão ou das transformações de matéria-prima que, quando lançadas à atmosfera em concentrações superiores à capacidade do meio ambiente em absorvê-las, causam alterações na qualidade do ar.

As resoluções do CONAMA nº 382/2006 e 436/2011 estabelecem padrões de emissões para diversas fontes de todo e qualquer empreendimento atividade que, em sua operação, cause ou provoque a emissão de partículas, gases e aerossóis que se formem como subprodutos dos processos de combustão ou das transformações de matérias-primas, tais como: sistema de combustão a óleo, gás natural, madeira, turbinas a gás para geração de energia elétrica, processo de refinaria de petróleo, indústrias de celulose e siderúrgicas, indústrias de metais como chumbo e alumínio, produção de fertilizantes, entre outras. Os padrões de emissões podem ser definidos obedecendo a critérios básicos de: concentração de poluentes, taxa de emissão e limites máximos de emissão conforme tratam metodologias e normas de controle de poluentes associadas.

A atmosfera terrestre atua como uma membrana protetora da Terra. Ela filtra a radiação de comprimento de onda curto (danosa à maior parte dos seres vivos), ao mesmo tempo em que impede a perda excessiva de radiação de onda longa (reduzindo a amplitude térmica do planeta). É constituída e dividida por camadas, sendo relacionadas com características físicas e químicas diferenciadas, e deste modo, influenciando diretamente na mudança de temperatura com o aumento da altitude. Em ordem de altitude, tem-se a troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera, como ilustrado na figura 3. No entanto, a única camada que sofre influência direta na constituição de poluentes atmosféricos é a troposfera.

Figura 3 - Relação entre temperatura, altura e pressão nos diferentes estratos da atmosfera.



Fonte: AHRENS apud ALABARSE, 2016, p. 21.

A troposfera se estende do nível do mar até aproximadamente 12 quilômetros de altitude. É a camada onde ocorre o contato direto com a crosta terrestre, com os seres vivos e onde ocorre a maioria dos fenômenos atmosféricos (chuva, relâmpagos, nuvens). Nela a temperatura é inversamente proporcional à altitude, isto é, diminui com o aumento da altitude.

Os estudos relacionados às transformações químicas decorrentes de emissões atmosféricas se dão na região da troposfera. Justamente nesta camada é que ocorrem intensas movimentações e transformações dos componentes gasosos e das partículas emitidas pelos oceanos e continentes ou pelos mecanismos naturais e processos antrópicos.

A porção gasosa da atmosfera é constituída por 78% de N_2 , 21% de O_2 e o restante 1% dos gases é composto por CO_2 , NO_2 , SO_2 , O_3 , CH_4 , H_2 , entre outros, como os gases nobres Ar, Ne e Xe. Ao longo das décadas a composição média do N_2 e O_2 permanece constante, mas os compostos de CO_2 , NO_2 , SO_2 e O_3 sofreram alterações em sua composição de volume total. Por mais que este grupo de componentes gasosos seja minoritário na

atmosfera são eles os responsáveis pela poluição atmosférica resultante as mudanças de suas propriedades químicas e físicas (ROSA et al; apud ALABARSE, 2016, p. 22).

Os poluentes atmosféricos são oriundos de dois tipos de fontes, naturais ou antrópicas, e podem atuar como reagentes e/ou catalisadores na transformação dos poluentes primários em secundários com a presença de radiação solar, a fonte de energia primária para a ocorrência das reações (ROCHA et al, 2004, p. 23). As fontes naturais são entendidas como aquelas que são originadas de fenômenos naturais e as antrópicas podem ser provenientes de fontes fixas/ estacionárias ou móveis.

Entre fontes de origem fixas, ou estacionárias estão às indústrias em seus mais variados ramos de atividade, desde o refino de petróleo a incineradores de resíduos; esses ocupam uma área relativamente limitada, permitindo uma avaliação direta na fonte. Já as fontes móveis compreendem todos os meios de transporte, que tornam o monitoramento da concentração e taxas de emissão um tanto mais complexa, por compreenderem uma ampla faixa de deslocamento ao longo da emissão.

Ainda os poluentes atmosféricos podem apresentar-se na atmosfera em diferentes estados físicos (sólido, líquido e gasoso) e se combinarem conforme propriedades químicas ocorrendo à transformação de compostos e características físicas. Os poluentes podem ainda ser classificados como poluentes primários e secundários conforme sua origem.

Os Poluentes primários: são aqueles emitidos diretamente pela fonte de emissão. Por exemplo, os gases originados nos escapamentos dos veículos automotores ou da chaminé de uma fábrica. Estes são representados pelo CO, NO_x, constituído pelo NO e NO₂, SO₂ e PTS. Já poluentes secundários: são os produtos gerados por reações químicas que ocorreram na atmosfera entre os primários e os componentes naturais da atmosfera, ou específicos poluentes primários reagindo entre si. Por exemplo: o O₃, SO₃. (APA apud ALABARSE, 2016, p.23).

Quando submetidos a temperaturas elevadas, parte do nitrogênio e do oxigênio atmosféricos combinam-se para formar o óxido nítrico (NO), conforme apresentado em equação 1 (ROCHA et al., 2009):



Quanto maiores às temperaturas da chama, maior a quantidade de NO produzida. Uma vez que, a reação é bastante endotérmica, isso é, absorve calor, sua constante de equilíbrio é pequena em temperaturas normais e aumenta à medida que a temperatura se eleva. Dessa forma poderíamos pensar que concentrações altas de NO produzidas em processos de combustão deveriam reverter-se e formar novamente o N₂ e o O₂ moleculares, como gases de exaustão frios, uma vez que a constante de equilíbrio é bastante menor a baixas temperaturas. No entanto, a energia de ativação da reação reversa é mais alta e o processo não ocorre favoravelmente a não ser em altas temperaturas. Assim, as concentrações relativamente elevadas de óxido nítrico produzidas durante a combustão são mantidas nos gases de exaustão resfriados, e o equilíbrio não pode ser rapidamente reestabelecido (BAIRD, 2004, p.113).

De acordo com Baird (2004, p.113), no início da reação do nitrogênio e do oxigênio, pode haver o envolvimento de dois mecanismos diferentes para produzir o óxido nítrico: o primeiro é o oxigênio atômico que pode atacar as moléculas de N₂ e o segundo são os radicais livres como é o caso do CH, que derivam da decomposição de combustíveis. Uma pequena quantidade de NO adicional é produzida a partir da oxidação de átomos de nitrogênio contidos no próprio combustível.

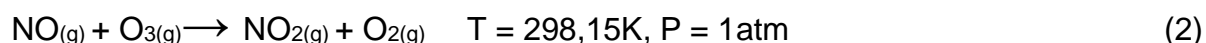
O óxido nítrico (NO) no ar vai sendo oxidado naturalmente para formar o dióxido de nitrogênio (NO₂), em um período de minutos ou horas, dependendo da concentração dos gases. Assim, a presença dos dois gases denomina-se NO_x (BAIRD, 2004, p.113).

2.2 Características e impactos da emissão de óxidos nitrogenados na atmosfera terrestre

Rocha, Rosa e Cardoso (2009, p.77) afirmam que os óxidos de nitrogênio se encontram na atmosfera através de diferentes combinações, dentre as quais somente o óxido nitroso (N₂O), óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) encontram-se em quantidades significativas e apresentam funções relevantes na química atmosférica. O óxido nítrico (NO) apresenta-se de forma incolor e inodoro no meio ambiente, e é produzido por processos naturais resultantes de atividades de microrganismos, além de ser produzido por ações humanas em processos de combustão. Tal poluente pode ser classificado como de origem primária e considerado um gás estufa, uma vez que contribui para retenção de calor atmosférico.

Segundo Rocha, Rosa e Cardoso (2009, p. 78), “Os óxidos de nitrogênio (NO_x) desempenham um papel fundamental na formação de novos compostos na atmosfera,

tais como ozônio, aldeídos e compostos orgânicos nitrogenados”. Um dos exemplos mais simplificados de ações de NO_x na atmosfera é a oxidação de NO pela reação com o ozônio (O_3), em processos fotoquímicos e, de modo mais lento, por ação de oxigênio, resultando, em ambos os casos, em NO_2 , conforme mostrado na equação 2 (ROCHA et al., 2009):



Rocha, Rosa e Cardoso (2009, p. 78) consideram o NO_2 como um poluente secundário, pois é decorrente de constantes reações de poluentes primários com gases presente na atmosfera das grandes metrópoles, que possui papel fundamental na degradação da qualidade do ar. Outra via de produção de NO_2 na atmosfera é a reação do NO com radicais peróxidos (R), conforme demonstrado pela equação 3 (ROCHA et al., 2009):

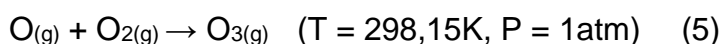
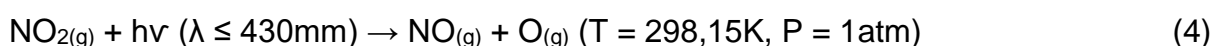


O NO_2 formado nessas etapas, na presença de luz solar, é resultante da equação I:

$$E = h\nu \quad (I)$$

Onde E é a energia do fóton, denominada de *quantum*; h é a constante de Planck; ν é a frequência da radiação e λ o comprimento de onda.

Esse gás sofre reação inversa provocando a dissociação do NO_2 e regenerando NO e O_3 , de acordo com as equações 4 e 5 (ROCHA et al., 2009):

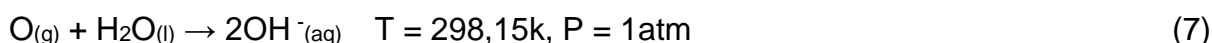
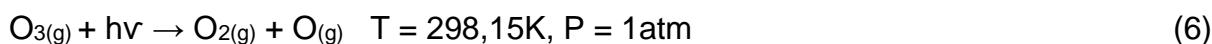


As reações 4 e 5 descrevem um estado foto estacionário, no qual o nível de ozônio apresenta baixo nível de permanência, já que a velocidade de consumo é a mesma que a velocidade de geração (ROCHA et al, 2009, p. 78).

Em locais com intensa atividade industrial e fluxo de veículos automotores a concentração desse gás em meio à atmosfera atinge números alarmantes, pois o ciclo de geração de ozônio supera, e muito, a velocidade de consumo, deixando-o fora de seu estado foto estacionário (ROCHA et al, 2009, p. 79).

De acordo com Rocha, Rosa e Cardoso. (2009), a alteração do ciclo de ozônio desencadeia uma série de reações químicas que ocorrem em um processo natural ou catalítico contínuo, que dependem do índice de alterações atmosféricas locais provocadas pelo aumento de emissões locais de NO_x e demais gases que reagem formando de modo acelerado a formação do Ozônio atmosférico.

O radical hidroxila (OH•) é formado pela fotólise do ozônio em presença de vapor de água, conforme as equações 6 e 7 (ROCHA et al., 2009):



Pode inclusive ser formado pela decomposição de compostos carbonílicos, como o formaldeído na presença de NO, pela recombinação de hidroxil peróxido formando o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e pode ser formado da reação entre si com o dióxido de nitrogênio, NO₂, formando o radical nitrato (NO₃•), instavelmente, pela presença de luz. Assim, os oxidantes solubilizam a sujeira atuando como detergentes. “Os oxidantes têm papel fundamental de limpeza da atmosfera; o processo de oxidação produz sempre moléculas mais solúveis em água e, portanto, facilita sua remoção pela água da chuva.” (ROCHA et al, 2009, p.80).

2.3 Efeito dos óxidos de nitrogênio à saúde

Uma vez lançados na atmosfera, os óxidos de nitrogênio entram em contato com os vapores de água, formando o ácido nítrico, que junto com o ácido sulfúrico, proveniente do processo de formação de dióxido de enxofre, resultante da queima de combustíveis contendo enxofre, representam os maiores constituintes da chuva ácida. “Essa, por sua vez, acarreta danos incalculáveis aos animais e aos vegetais, uma vez que aumenta a acidez natural de solo e água”. (CARVALHO JR. e LACAVA, 2003, p. 74). A ação de raios ultravioletas de origem solar sobre o NO₂ liberado ao meio ambiente ocasiona diversas reações fotoquímicas que levam a formação do ozônio.

A presença do ozônio troposférico provoca problemas de tosse e diminuição da capacidade pulmonar, já na estratosfera o ozônio tem as funções de agir

como absorvedor dos raios ultravioleta (UV), evitando que eles atinjam o solo e causem danos aos animais e plantas num todo, além de controlar o fluxo de calor da atmosfera por absorver a radiação solar refletida. Porém, uma fração do ozônio estratosférico atinge a superfície terrestre dissolvendo-se na troposfera em ordem superior as emissões de processos industriais emissoras de ozônio. O ozônio proveniente das reações de NO_x é responsável pela quebra de ligações duplas em compostos orgânicos ($\text{C}=\text{C}$) e, quando em altas concentrações, destroem tecidos humanos, vegetais e animais (CARVALHO JR. E LACAVA, 2003, p.75).

O NO_x e o O_3 são responsáveis diretos por edemas pulmonares, cujo o estágio final é a morte por asfixia. Ambos são solúveis em gordura e penetram profundamente nos alvéolos, provocando a desnaturação de proteínas e tornando porosas as paredes dos alvéolos e dos capilares.

Dentro das células humanas os óxidos de nitrogênio podem liberar o íon nitrito (NO_2^-) recebendo o oxigênio da hemoglobina, formando o NO_3 , e o Fe^{2+} da hemoglobina oxida-se a Fe^{3+} . Essa oxidação inibe a capacidade do Fe^{3+} ligar-se reversivelmente com o O_2 . A esse fenômeno dá-se o nome de Cianose, caracterizada pela coloração azul de lábios, que em muitos casos pode ser letal afetando de modo mais intrínseco as crianças (LOPES apud CARVALHO JR. E LACAVA, 2003).

A emissão de NO_2 acima dos limites definidos pelas autoridades competentes, podem provocar além de irritações os olhos e mucosas, em geral, anemia devido à formação da meta-hemoglobina, além de enfisema pulmonar. Nos pulmões, é precursor de substâncias cancerígenas, como as nitrosaminas, que podem levar ao câncer pulmonar.

Segundo Rocha, Rosa e Cardoso (2009, p. 75-76), “[...] em plantas, o NO_x e o O_3 bloqueiam as trocas gasosas entre as folhas e reduzem a capacidade de permeabilidade das membranas celulares, uma vez que destroem a clorofila e a carotenoide, diminuindo a capacidade fotossintética”. No interior das células, pode formar o nitrito, que possui característica mutagênica, ou seja, capaz de provocar alterações hereditárias.

Os óxidos de nitrogênio provocam uma série de danos à saúde humana, animal e vegetal. Tendo em vista os danos causados por sua emissão em meio atmosférico, faz-se necessário aderir a um programa de controle mais eficiente de sua emissão ao meio ambiente.

2.4 Normas e técnicas analíticas

Existem formas distintas que atuam na representatividade do controle das emissões atmosféricas. Porém há de se prever que em elevada parcela de empresas, o monitoramento pontual se faz mais presente, com longos períodos de tempo entre uma medição e outra. Isto decorre da necessidade e da viabilidade econômica de instalação de sistema de monitoramento contínuo.

No Brasil, existem apenas as resoluções do CONAMA, essas que determinam alguns limites de emissão de poluentes após 2007 (CONAMA nº 382, 2006) e para empresas instaladas anteriormente a 2007 (CONAMA nº 436, 2011). No entanto cabe a cada Estado junto ao órgão fiscalizador avaliar medidas e particularidades referentes às resoluções e a partir disso prever, avaliar, e estipular seus próprios limites de emissão de acordo com os quesitos que julgarem necessários. Assim, os limites poderão variar conforme porte da empresa, tipo de processo, potência da “fonte”, localização entre outros fatores que podem de fato contribuir na degradação da qualidade do ar.

Existem Estados que seguem normas e padrões de outros estados, como o que ocorre no estado do RS que atende princípios conforme indicações da SEMA (Paraná), CETESB (São Paulo). Além de usar normas Técnicas de outros países como o que ocorre com o USEPA/EPA (Estados Unidos da América).

Entre as normas técnicas mais usuais destacam-se as normas do EPA e CETESB, algumas delas equivalentes ao que ocorre com o material particulado, onde o EPA method 5 e a CETESB L9.225 são equivalentes em amostragem e técnica gravimétrica analítica, os óxidos de nitrogênio determinados por colorimetria conforme métodos EPA method 7 e CETESB L9.229 e óxidos de enxofre determinados por titulometria de íons sulfatos (anidrido sulfuroso e anidrido sulfúrico) com perclorato de bário conforme métodos EPA method 8 e CETESB L9.228. No entanto, há métodos que não se equivalem, como é o caso que ocorre nas etapas de amostragem e determinação de Cl⁻ e HCl, onde a amostragem ou técnicas analíticas apresentadas pelas metodologias da CETESB L.9.231 e EPA Method 26/26A apresentam-se de modo distintos, quando comparadas.

No intuito de internacionalizar uma sistemática de gestão de qualidade entre laboratórios que executam amostragem e ensaios em amostras provenientes de processos de amostragem em emissões atmosféricas, órgãos de fiscalização locais, como é o caso da FEPAM no RS vêm aos poucos aprimorando o índice de exigências

legais de seus laboratórios cadastrados. Contudo em maio de 2016, lançaram a Portaria nº 37/2016, que prevê um prazo de dois anos para implantação da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 em laboratórios de amostragem e de análises em emissões atmosféricas em fontes estacionárias (FEPAM; Portaria nº 37; Art. 1 - VIII; 2016). A partir disso, empresas atuantes nos ramo de emissões atmosféricas, necessitam adequar-se à portaria promulgada pelo órgão local, FEPAM, adotando e adaptando seu sistema de gestão, a um sistema de gestão de qualidade com foco na qualidade de laboratório, no intuito de continuar executando seus serviços e conquistando novos mercados locais, nacionais ou internacionais.

2.5 Sistemas de gestão de qualidade: Conceitos, definições e necessidades

Para garantir eficiente monitoramento ambiental, principalmente, em emissões atmosféricas pontuais de fontes fixas no ramo industrial, os métodos de amostragem e análises devem fornecer resultados precisos, exatos e confiáveis. Os avanços tecnológicos e a modernização nos diversos segmentos industriais, propiciaram o aparecimento e exigência de ferramentas que assegurem a qualidade do processo/ produto.

A qualidade a capacidade que algum produto ou originário de alguma atividade, apresenta para atender as necessidades e expectativas do cliente. Para este produto ter esta característica, ele tem que ser produzido de uma maneira adequada dentro de um determinado padrão que atenda às necessidades e expectativas do cliente, ou seja, ele deve ser produzido dentro de um sistema de qualidade.

O sistema de qualidade serve para atender critérios de exigências do mercado, exigências de cliente e exigências de legislações. Essas são, cada vez maiores no setor de ensaios laboratoriais que resultam em confiabilidade analítica. Para implantar um sistema de qualidade em laboratório é necessário “procedimentar” adequadamente todas as atividades do laboratório com base nas orientações do Sistema de Qualidade que foi adotado.

2.6 A norma ISO 17025 e objetivos

A norma ISO 17025 é uma norma que regulamenta a acreditação de laboratórios de ensaios e de calibração e auxilia no desenvolvimento do seu sistema

de gestão para qualidade, operações técnicas e administrativas. Conforme prevê a NBR ISO/IEC 17025:2005, a estrutura e organização da norma reflete a preocupação com a qualidade, pois reúne em apenas uma norma a competência técnica dos laboratórios EN 45001 e ABNT ISO /IEC guia 25 e os requisitos para sistemas de gestão da qualidade ABNT NBR ISO 9001:2000. Em um sistema organizacional que objetiva a execução de ensaios laboratoriais, aplica-se a ISO/IEC 17025, que corresponde a uma norma organizada pela ISO que tem o objetivo de especificar critérios gerais para atestar a competência técnica de laboratórios de ensaios e calibração (SATO, 2010).

Quanto ao seu uso, a ABNT (2005) coloca que convém que a aceitação de resultados de ensaio e calibração entre países seja facilitada caso os laboratórios atendam a essa norma e obtenham a acreditação de organismos que tenham acordos de reconhecimento mútuo com organismos equivalentes de outros países. A partir disto, são especificados requisitos de gestão, e também requisitos técnicos, que direcionam as atividades para que sejam evidenciadas ações direcionadas à demonstração da implantação de sistema de gestão e, também, de competência técnica para geração de resultados tecnicamente válidos.

No que se refere à acreditação de laboratórios no Brasil, a Medida Provisória nº 541, publicada no Diário Oficial da União em 03 de agosto de 2011, aponta que compete ao INMETRO, atuar como órgão oficial de acreditação de organismos de avaliação de conformidade. Nesta instituição, por sua vez, segundo o INMETRO, cabe à CGCRE a responsabilidade e a autoridade sobre todos os aspectos referentes à acreditação, incluindo as decisões de acreditação. Para solicitação da acreditação ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, os laboratórios de ensaios e calibração devem então, encaminhar à DICLA da CGCRE os formulários preenchidos com o escopo de suas propostas.

Quanto ao escopo da norma, Drake (2003) coloca que, apesar da ênfase da ISO/IEC 17025 ser o estabelecimento de competência técnica dos laboratórios de ensaios para um conjunto definido de testes, medições e calibrações, o cumprimento dos requisitos de gestão também deve ser avaliado. Neste âmbito, esse autor destaca que a acreditação segundo a ISO/IEC 17025 não deve ser interpretada como a certificação ISO 9001, que certifica que as organizações implantam e operacionalizam sistemas de gestão da qualidade eficazes. Isso se justifica, pois, conforme o autor, a acreditação segundo a ISO/IEC 17025 reconhece a competência técnica específica

de um laboratório, aspecto relacionado com o pessoal e a disponibilidade de recursos para que sejam produzidos dados e resultados confiáveis.

Em virtude dos requisitos normativos, é impossível que um laboratório seja acreditado sem que esse tenha um SGQ estruturado e implantado. Neste âmbito, para que seja estruturado um SGQ, Chung *et al.* (2006) indicam que podem ser encontradas dificuldades relacionadas com o tempo de preparação da documentação e, também, com a necessidade de mudanças de pontos de vista durante a realização de tarefas rotineiras. Assim, para laboratórios que não possuem experiência em acreditação, a preparação para implantação da ISO/IEC 17025 pode ser vista como um trabalho demorado e cansativo (VLACHOS *et al.*, apud SILVA, 2013, p. 16).

A partir desse sistema de gestão de qualidade surge um mecanismo capaz de promover um quesito fundamental: “confiança em laboratórios”, e assim evidenciar como esses operam obedecendo aos critérios normatizados. “A validação torna-se habitualmente a confirmação através de evidência da forma objetiva de que os requisitos específicos a um determinado uso estão sendo atendidos” (ALBANO; RAYA RODRIGUEZ, 2015, p.11).

Todas as solicitações de implementação de sistemas de qualidade são dignos de gastos orçamentários, que nem sempre são vistos como investimentos. A validação nem sempre está associada a uma visão futura de mercado, na maioria dos casos é exigida por órgãos competentes locais, como é o caso da FEPAM no RS e/ou por exigências de clientes.

Porém a acreditação vem se tornando elemento limitante na área ambiental, mais especificamente no ramo de emissões atmosféricas. Para laboratórios que realizam monitoramento e ensaios em emissões atmosféricas que desejam continuar executando suas atividades mantendo-se cadastrados no órgão de fiscalização local, a FEPAM estabeleceu na Portaria nº 37/2016, um prazo de dois anos para implantação da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

2.6.1 Características Gerais da Norma ISO/IEC 17025:2005

Como requisito mais importante dessa norma, têm-se o sistema de Metrologia, ou seja, antes de tudo, é essencial que o laboratório domine as práticas metrológicas, pois para toda e qualquer prática de medição a metrologia faz-se presente. Para isso, o laboratório deve contar com equipe técnica competente em metrologia, capaz de evidenciar que realmente sabe executar medições, os ensaios ou qualquer atividade

metrológica e que possui conhecimento, experiência e habilidades na execução das atividades técnicas.

A norma exige uma gerência técnica, capaz de gerenciar a execução dos serviços, da análise dos dados de serviços prestados, as avaliações de incertezas de medição, a emissão dos certificados e de todos os outros processos importantes que garantam ao cliente resultados válidos tecnicamente, bem como um gerente da qualidade, conhecedor da norma e responsável pela implantação do sistema da qualidade e envolvido com as atividades laboratoriais. Assim para que haja sucesso na implementação da norma, deve ocorrer uma participação ativa de gerência técnica e de qualidade no processo de implementação do sistema.

2.6.2 Escopo de acreditação

Escopo de acreditação refere-se a tudo aquilo que se deseja atingir, ou seja, meta a ser alcançada, que nesse caso, direciona-se à acreditação do sistema de ISO 17025:2005 em laboratório ambiental. A acreditação de laboratórios de ensaio é concedida por ensaio para um determinado produto, segundo uma norma, regulamento, resolução ou procedimento desenvolvido pelo laboratório em que é estabelecida a metodologia utilizada. A norma NIT-DICLA-016 estabelece as diretrizes para a elaboração do escopo. Segundo a norma, o laboratório deve definir bem os critérios que deseja acreditar e elaborar o documento 012 da CGCRE encaminhando juntamente as demais documentações solicitadas pelo órgão na abertura do processo de solicitação de acreditação.

O laboratório deve atender com cautela a todos os itens da norma. No entanto os itens 5.4, 5.6 e 5.9, referentes respectivamente, a métodos de ensaios/validação de métodos, rastreabilidade de medição e garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração, são itens técnicos de elaboração exclusivamente técnica do laboratório, logo são esses os tópicos que serão abordados e transcritos no trabalho.

2.7 Requisitos técnicos da Norma ISO/IEC 17025:2005

2.7.1 Validação dos métodos

O laboratório deve atender aos requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 para

a seleção de métodos de ensaios (item 5.4.2), desenvolvimento de métodos de ensaio pelo laboratório (item 5.4.3), utilização de métodos não normalizados (item 5.4.4) e validação de métodos (item 5.4.5).

É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para comprovar, por meio da validação, que os métodos de ensaio que executam conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. O laboratório, ao empregar métodos normalizados, necessita demonstrar que tem condições de operá-los de maneira adequada, dentro das condições específicas existentes nas suas instalações antes de implantá-los. Para os métodos não normalizados, o laboratório deve obrigatoriamente estudar os parâmetros descritos nos itens sequenciais deste documento, referentes à seletividade (2.7.1.1), linearidade (2.7.1.2), recuperação/tendência (2.7.1.3) e precisão (2.7.1.4), LD e LQ (2.7.1.5) e (2.7.1.6), robustez (2.7.1.7), desde que os parâmetros de validação estejam declarados nos métodos em questão e estejam adequados ao uso pretendido.

Se um método existente for modificado para atender aos requisitos específicos, ou um método totalmente novo for desenvolvido, o laboratório deve se assegurar de que as características de desempenho do método atendam aos requisitos para as operações analíticas pretendidas. Para métodos modificados (normalizados ou não) ou desenvolvidos pelo laboratório, existe uma série de parâmetros a serem avaliados para garantir a adequação do método ao uso pretendido. Este documento apresenta os parâmetros comumente utilizados no processo de validação. O laboratório deve definir os parâmetros de validação que melhor evidenciem a adequação do método ao uso pretendido.

A validação visa garantir a qualidade metrológica dos resultados analíticos, conferindo-lhes rastreabilidade, comparabilidade e confiabilidade para a tomada de decisões. Esses métodos podem ou não ser normatizados, desde que todas as etapas do processo de validação apresentem resultados satisfatórios ao uso específico. Dessa forma a validação deve ser suficientemente abrangente para atender às necessidades de uma determinada aplicação ou área de aplicação. O laboratório deve registrar os resultados obtidos, o procedimento utilizado para a validação e uma declaração de que o método é ou não adequado para o uso pretendido.

O planejamento de validação deve incluir os parâmetros de desempenho, os critérios de aceite técnico, planejamento de experimentos, realização dos experimentos e análise crítica dos resultados de validação. Os resultados devem estar

documentados e registrados de modo organizado e facilmente acessíveis.

2.7.1.1 Seletividade (métodos normalizados x métodos não normalizados)

Consideram-se métodos normalizados aqueles desenvolvidos por um organismo de normalização ou outras organizações, cujos métodos sejam aceitos pelo setor técnico em questão. Métodos não normalizados são aqueles desenvolvidos pelo próprio laboratório ou outras partes, ou adaptados a partir de métodos normalizados e validados (ILAC, 2002).

Segundo a ISO/IEC 17025 (ISO, 2005 b), o laboratório deve selecionar e utilizar métodos de ensaio, incluindo os métodos para amostragem, que atendam às necessidades do cliente e que sejam apropriados para os ensaios que realiza. Também podem ser empregados métodos desenvolvidos ou adaptados pelo laboratório, se forem apropriados para o uso e se estiverem validados (ISO, 2005 b). Sempre que possível e prático, é recomendado que os laboratórios deem preferência aos métodos cujos parâmetros de desempenho tenham sido avaliados por estudos colaborativos, de acordo com protocolos internacionais (THOMPSON, ELLISON & WOOD, 2002 e ISO, 2005b).

A seletividade é um parâmetro de desempenho relacionado ao evento de detecção do analito na presença de interferentes, ou seja, a seletividade de um método analítico depende do comportamento do método frente à presença de supostas espécies que poderiam interferir na determinação do analito em questão. Conforme afirmam Albano e Raya Rodriguez (2015, p. 23): “A seletividade é a capacidade do método de discriminação entre a substância a ser analisada e substâncias análogas”.

2.7.1.1.1 Efeito Matriz

O guia de validação e controle de qualidade analítica emitido pelo MAPA (2011), define o efeito matriz como sendo um estudo de seletividade com a finalidade de averiguar possíveis interferências causadas pelas substâncias que compõem a matriz amostral ocasionando fenômenos de diminuição ou ampliação respostas instrumentais. Tal estudo, torna-se imprescindível quando se deseja trabalhar com uma curva de calibração do analito em solvente, ou seja, com uma curva de

calibração não matrizada.

2.7.1.2 Linearidade

A avaliação da linearidade é fundamental para ensaios que fazem o uso de equipamentos que apresentam sinal resposta, pois esses necessitam garantir a qualidade dos demais parâmetros de desempenho estabelecidos para métodos quantitativos (como sensibilidade, efeitos de matriz, seletividade, exatidão, precisão e limites). Entretanto, exceto quando ocorrem grandes erros no preparo das curvas, os erros devidos à calibração correspondem aos menores componentes na compilação da incerteza total. (THOMPSON, ELLISON & WOOD, 2002)

A linearidade dos métodos analíticos quantitativos é a capacidade do método em demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo específico (ALBANO; RAYA RODRIGUEZ, 2015, p. 23)

No limite inferior da faixa de concentração, o fator limitante é o valor do LQ. No limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição.

É necessário, verificar até que ponto a faixa de concentração do analito coincide com a faixa dinâmica linear e assegurar que nenhum outro fenômeno tenha impacto indesejável na resposta. Para isso é necessário que se conheça a relação entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida através de regressão linear simples e exame do perfil de gráfico de resíduos. A equação da reta (equação 8), conforme DOQ CGCRE 008, 2016, p. 11, que relaciona as duas variáveis é:

$$y = a + bx \quad (8)$$

Onde:

- y : resposta medida (sinal instrumental como absorvância, altura ou área do pico, etc.);
- x : concentração;
- a : *coeficiente linear (interseção com o eixo y , quando $x = 0$);*
- b : *coeficiente angular (inclinação da curva analítica = sensibilidade)*

São necessários vários níveis de concentração uniformemente distribuídos na

faixa de trabalho pretendida (no mínimo cinco), para construir a curva analítica. O número de replicatas analisadas de cada concentração deve ser de no mínimo três, e preferencialmente, com os níveis de concentração analisados em ordem aleatória (THOMPSON, ELLISON & WOOD, 2002). No que diz respeito à independência das medições, cada nível de concentração deve corresponder a uma solução padrão preparada de forma independente (EURACHEM, 1998; TAVERNIERS DE LOOSE & VAN BOCKSTAELE, 2004), sendo desaconselhado o preparo de soluções por meio de diluições sucessivas (EURACHEM, 1998; FEINBERG & RAGUÈNÈS, 1999).

A linearidade de um método não pode ser observada apenas por meio do gráfico dos resultados de resposta em função da concentração do analito. A ausência de valores aberrantes (em inglês, outliers) para cada nível de concentração e a homocedasticidade (igualdade das variâncias) dos dados deve ser verificada antes da regressão linear. A verificação da ausência de valores aberrantes pode ser feita pelo teste de Grubbs e a **homocedasticidade**, isto é, **homogeneidade da variância dos resíduos** pelos testes de Cochran (ISO 5725-3, 1994).

Conforme o DOQ CGCRE 008, 2016, os cálculos são fundamentais ao atendimento do item linearidade e devem abranger coeficientes do modelo da regressão linear simples, resíduos (resíduo é a diferença entre o valor observado e o valor calculado pela equação da reta de regressão para cada valor de x), as análises de variância e o coeficiente de correlação linear (r). O coeficiente de correlação linear indica a aproximação da reta ao modelo matemático, porém não é conclusivo.

Desse modo, a avaliação dos resíduos é fundamental de modo a apresentar graficamente um comportamento aleatório de pontos sem que ocorram tendências no gráfico, indicando que o modelo linear está adequado ou não ao processo. Também deve se levar em consideração a análise de variâncias da regressão por meio do teste F-*Snedecor* (CGCRE DOQ 008, 2011)

2.7.1.3 Precisão

A precisão é considerado o parâmetro de validação mais importante (TAVERNIERS, DE LOOSE & VAN BOCKSTAELE, 2004). A precisão diz respeito à distribuição dos erros aleatórios de um sistema de medição, enquanto a exatidão expressa os erros sistemáticos (ISO, 1993 b; RSC, 2003). Estes parâmetros definem a acurácia de um método e são associados à estimativa da incerteza da medição

(NATA, 1997).

A precisão reflete a concordância entre vários valores experimentais de modo que quanto menor for a variabilidade de medidas, maior a precisão. Este dado está diretamente vinculado a tendências de afastamento entre resultados, ou seja, fonte de erros expresso através de desvio padrão (s) ou de CV, que é o desvio padrão expresso como percentagem média.

O aumento do coeficiente de variabilidade interfere diretamente no erro aleatório, esse por sua vez ocasionado por alterações técnicas como: pipetagem, condições de vidrarias, equipamentos, condições ambientais e reagentes inadequadas.

De acordo com o guia de validação e controle de qualidade analítica do MAPA(2011, p. 31): “Precisão é a estimativa da dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas”. As três maneiras de expressá-la são por meio da repetitividade, da precisão intermediária ou reprodutibilidade interna ou intralaboratorial e da reprodutibilidade (estimada através da participação de um ensaio interlaboratorial colaborativo).

Enquanto a Repetibilidade se preocupa em definir o grau de concordância entre os resultados de medições sequentes de um mesmo mensurando sob condições estáveis, a reprodutibilidade se preocupa com o grau de concordância entre os resultados de medições de um mesmo mensurando sob condições variadas de medição (diferentes condições ambientais frente a outros laboratórios).

A precisão intermediária, de acordo com o VIM (2012), refere-se à precisão avaliada sob condições que compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, ao longo dum período extenso de tempo, mas pode incluir outras condições submetidas às mudanças, tais como: diferentes analistas, diferentes equipamentos e diferentes tempos. Esta medida de precisão representa a variabilidade dos resultados em um laboratório. (CGCRE DOQ 008, p. 21, 2011)

2.7.1.4 Exatidão ou Tendência/Recuperação

Conforme Albano e Raya Rodriguez (2015, p. 26): “Exatidão é o grau de

concordância entre o resultado de uma medição e o valor verdadeiro de um mensurando”. A exatidão pode ser entendida como a tendência em apresentar resultado maior ou menor que ao valor real, indicando ou não a presença sistêmica de erros, expresso através do índice z (z score) para avaliação de tendência.

O z score de avaliação de tendência, é expresso como sendo a diferença da média dos resultados obtidos nos ensaios menos o valor de referência dividido pelo valor da incerteza do padrão MRC, conforme apresentado pela equação 9. Segundo prevê o DOQ – CGCRE 008 (2016), para atendimento de desempenho os resultados obtidos devem ser em módulo, iguais ou menores a 2.

$$Z_{tendência} = \frac{(X_{lab} - X_v)}{U_{MRC}} \quad (9)$$

Onde:

X_{lab} : valor obtido pelo laboratório;

X_v : valor admitido como verdadeiro;

U_{MRC} : Incerteza do MRC.

Segundo o guia de validação e controle de qualidade analítica emitido pelo MAPA, 2011: “A exatidão é dita como sendo a concordância entre o resultado do ensaio e o valor de referência”. A recuperação mede a tendência total do procedimento analítico e tem por objetivo corrigir o resultado da análise dos erros sistemáticos provenientes dos processos. De acordo com Recomenda-se fortemente que seja utilizado na determinação analítica um Padrão utilizando-se MRC ou por intermédio de matriz branca fortificada (composto, geralmente com características estruturais similares ao analito, adicionado aos padrões de calibração e amostras em concentrações conhecidas e constantes, para facilitar a determinação do analito), calculando a taxa de recuperação das quantidades conhecidas de analito (MAPA, 2011).

2.7.1.5 Limite de Detecção

Limite de detecção de um procedimento analítico individual é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições estabelecidas para o ensaio (ICH, 2005 e NATA, 2013).

Existem vários experimentos possíveis para determinar os limites de detecção. Porém, apesar de importantes referências serem dedicadas à discussão destes parâmetros, a natureza do sinal medido, as formas de cálculos, os critérios de identificação e a significância estatística não estão sistematicamente definidos (ANTIGNAC et al., 2003).

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo, análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método. O LD para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra, e na forma analítica de sua determinação como é o caso de métodos baseados em inspeções visuais (instrumentais e não instrumentais), métodos baseados na relação sinal/ruído, na média ou de métodos fundamentados no desvio padrão de leituras de amostras brancas ou no simples desvio padrão, ou ainda por métodos embasados no intercepto ou inclinação da curva de calibração. Para isso é fundamental que se incluam todas as etapas dos processos analíticos a fim de assegurar um LD mais próximo possível a valores verídicos.

2.7.1.6 Limite de Quantificação

Limite de quantificação de um procedimento analítico individual é a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis (ICH, 2005). Logo, o LQ é importante para métodos quantitativos.

De acordo com Albano e Raya Rodriguez(2015), o LQ é calculado como sendo a média de uma solução “branca” com uma quantidade mínima de analito adicionada, somando a este valor 5, 6 ou 10 desvios padrão da média da mesma solução, correspondendo ao Limite mínimo para a quantificação. Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Esse limite, após ter sido determinado, deve ser testado com amostras independentes no mesmo nível de concentração/propriedade do LQ, para averiguar se a recuperação/tendência e a precisão conseguidas são satisfatórias.

O método analítico deve ser especificado e o LQ para cada analito deve ser expresso nas unidades apropriadas, de acordo com o preconizado no método analítico. Uma vez estabelecido o LQ por uma das abordagens citadas ou outra

abordagem contida em documentos nacionais ou internacionais reconhecidos, esse deve ser confirmado experimentalmente por meio da análise de amostras independentes no mesmo nível de concentração/propriedade do LQ.

2.7.1.7 Robustez

A robustez de um método analítico é a capacidade do método em não ser afetado por pequenas variações nos parâmetros de execução do método. A robustez fornece uma indicação da confiança do método durante uma aplicação rotineira (Eurachem, 2014).

A robustez é um parâmetro opcional dentro dos estudos de validação, muitas vezes estando mais associado a estudos de otimização, que possam na prática estar sujeitas a variações como, por exemplo: estabilidade de reagentes, composição amostral, pH, temperatura, pressão, entre outros. Assim, o estudo da robustez em processos de validação somente é considerado necessário quando os limites para os parâmetros experimentais e seus respectivos desvios permitidos não forem previamente estabelecidos (THOMPSON, ELLISON & WOOD, 2002).

Para determinar a robustez de um método de ensaio, pode-se recorrer ao planejamento de *Youden* (2002/657/EC). Trata-se de um estudo que permite não só avaliar a robustez do método, como também ordenar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência de cada uma dessas variações. Convém salientar que quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relacionamento à sua precisão (DOQ08 CGCRE, 2005).

2.7.2 Incertezas de medição

A incerteza de medição é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando (VIM, 1993). É importante salientar que por se tratar de processos de incertezas de medição o resultado não está livre de dúvidas e que a incerteza é um parâmetro não negativo.

A incerteza pode resultar de muitos componentes possíveis, incluindo exemplos tais como amostragem, efeitos de matriz e interferências, condições ambientais, incertezas de equipamento de avaliação de massas e de volume, valores de referência, aproximações e convenções incorporadas no método de medição e no

procedimento e o erro aleatório.

A fim de minimizar fontes de erros que possam influenciar de modo equívoco na elaboração das incertezas de medição, alguns tópicos apresentam-se fundamentais ao olhar técnico. Para estimativa de incerteza de medição faz-se fundamental a especificação do mensurando, a identificação das fontes de incerteza, a quantificação dos componentes da incerteza e seu cálculo.

Dentre estas etapas, a mais importante é a definição do mensurando. Uma boa fundamentação do mensurando certamente possibilitará a elaboração de um diagrama causa-efeito adequado e, conseqüentemente, uma estimativa da incerteza mais realista, a qual contemplará todas as fontes que impactam no mensurando (GUM, 1995).

Para avaliar a incerteza é importante que o processo esteja estável e sob controle estatístico. Pode ser necessário considerar uma por uma, os vários componentes de incerteza, e tratá-las separadamente para obter a correspondente contribuição de cada componente. Cada uma das contribuições individuais para a incerteza é referida como um componente da incerteza.

A incerteza final do resultado de uma medição, resultado de uma combinação das incertezas de múltiplas fontes, é chamada de Incerteza Padrão Combinada, representada pelo símbolo $\mu_c(y)$. Onde y representa o mensurando, o resultado analítico. Em química analítica, para a maioria dos fins, deve-se usar uma incerteza expandida, U . A incerteza expandida dá um intervalo dentro do qual se crê encontrar-se o valor do mensurando, com um maior grau de confiança, geralmente 95%. U é obtido pela multiplicação da incerteza padrão combinada, $\mu_c(y)$, por um fator de abrangência k . A escolha do fator k é baseada na probabilidade de abrangência desejada e no grau de liberdade efetivo da incerteza combinada. Conforme prevê o guia de validação e controle de qualidade analítica, MAPA (2011, p. 53): “Para a maioria das aplicações a probabilidade de abrangência e de 95%, k e 2”.

A metodologia de cálculo estabelecida desta forma possibilita ao técnico identificar a qualquer tempo as fontes de incerteza que são preponderantes no processo de estimativa da incerteza geral. Na aplicação desta metodologia, deve-se interpretar e avaliar os valores gerados a cada passo de cálculo para que a estimativa da incerteza de medição não se torne apenas um simples cálculo ou uma atividade para atender ao requisito respectivo da norma ABNT ISO/IEC 17025:2005. (GUM 1995).

2.7.3 *Garantia de qualidade - Comprovação de Desempenho*

Conforme item 5.9 da Norma ISO/IEC 17025 (2005), os laboratórios devem ter procedimentos de controle de qualidade para monitorar a validade de seus ensaios. Tais controles devem ser aplicados atécnicas estatísticas, quando possível para análise de tendências de resultados. Desse modo devem-se realizar controles internos de qualidade, também conhecidos como estudos intralaboratoriais e controles externos de qualidade, dos quais se destacam os estudos interlaboratoriais ou bilaterais.

2.7.3.1 Estudo intralaboratorial

Validações intralaboratoriais correspondem a estudos analíticos que envolvem um único laboratório, utilizando um mesmo método, para analisar a mesma ou diferentes amostras, sob diferentes condições, em um intervalo de tempo justificado (EC, 2002). Estes estudos permitem a avaliação do desempenho de métodos com um número considerável de experimentos, utilizando diferentes combinações de analitos, concentrações e matrizes, em um curto intervalo de tempo, facilmente adaptáveis a diferentes situações. As validações intralaboratoriais atendem um importante nicho de processos de validação de métodos devido à sua flexibilidade e habilidade em fornecer resultados rápidos para novos métodos (VAN DER VOET et al., 1999).

Processos de validação intralaboratorial permitem avaliar não somente a exatidão e a precisão de um método, mas também outros parâmetros de desempenho (VAN DER VOET et al., 1999) como linearidade, faixa de trabalho, sensibilidade, efeitos de matriz, seletividade, limites de detecção e de quantificação. Por outro lado, trabalhar isoladamente reduz, de forma inevitável, a quantidade de dados obtidos, restringindo informações como, por exemplo, aquelas relativas à comparabilidade interlaboratorial. Apesar da impossibilidade de estudo do parâmetro reprodutibilidade nas validações intralaboratoriais, o que exigiria a execução de experimentos em diferentes laboratórios, esta informação nem sempre é necessária (EURACHEM, 1998). Muitas vezes, estudos de reprodutibilidade parcial são suficientes (VAN DER VOET et al., 1999). Também é possível ter uma estimativa da comparabilidade de resultados de medição de qualquer método com outros métodos pelo ensaio de

materiais de referência certificados ou pela comparação do método em estudo com outro para o qual a validação já tenha sido feita (EURACHEM, 1998).

2.7.3.1.1 Cartas controle

As cartas controle são métodos eficazes para determinação de causas especiais que podem estar atuando nos processos. Mesmo com elevada variabilidade dos dados, as cartas mostram-se como alternativas interessantes de metodologia estatística. Pode haver uma descrição mais clara segundo Marshall, Rocha, Mota e Amorim (2011), que define carta controle como uma espécie de gráfico que acompanha a variabilidade de um processo auxiliando na identificação das causas comuns e aleatórias.

De acordo com Almeida, Rodrigues, Barbosa, Souza e Maldonado(2011), as cartas de controle possuem dois objetivos principais: verificar se o processo está sob controle e verificar se ele permanece sob controle. Essa carta funciona como um diagnóstico do processo produtivo, caracterizando um instrumento simples, porém eficaz, para separar as causas especiais das comuns, na qual se apresentam as amostras e os limites (FOLLADOR *et al.*, 2012).

As cartas controle são excelentes alternativas de controle de qualidade para laboratórios, pois permitem detectar possíveis situações anormais que possam ocorrer durante a execução dos métodos de ensaio. Estas cartas são de extrema utilidade se forem elaboradas com um objetivo concreto.

Segundo Vieira (1999), as cartas de controle trazem benefícios para o processo: permite que o mesmo atinja melhor qualidade, menor custo unitário, maior capacidade de produzir, fornece uma linguagem comum na análise do desempenho do processo, como também proporciona a integração no trabalho conjunto entre as pessoas e auxilia na solução de vários problemas associados a qualquer processo repetitivo.

2.7.3.2 Estudos Interlaboratoriais/Bilateralidade

Estudos interlaboratoriais de desempenho de métodos como designado pela IUPAC (HORWITZ, 1995), envolvem a análise de uma mesma amostra pelo mesmo método de ensaio, em diferentes laboratórios, para determinar os parâmetros de

desempenho de um método. Estes estudos cobrem medidas em condições de repetitividade e reprodutibilidade (EC, 2002).

Como controle de qualidade externo, os ensaios de proficiência são considerados ferramentas essenciais como parte do controle de qualidade externo (EURACHEM, 1998). Nestes ensaios, cujos procedimentos também são harmonizados entre AOAC International, ISO e IUPAC (THOMPSON, ELLISON & WOOD, 2006 e ISO, 1997), os laboratórios participantes analisam o material distribuído pelo organizador, utilizando o procedimento analítico adotado em suas rotinas de trabalho.

O propósito dos ensaios de proficiência é, primeiramente, a avaliação e melhoria contínua do desempenho do laboratório e de analistas, e não a validação de métodos. Os objetivos da participação de ensaios de proficiência para o laboratório participante é demonstrar que o mesmo apresenta ou não condições de realizar ensaios específicos, bem como determinar seus índices de desempenho e oportunizar a identificação de problemas analíticos, quando esses existirem. Significa também, a oportunidade do laboratório em acompanhar a eficiência de execução de seus métodos e promover melhorias constantes a fim de aperfeiçoar os índices estatísticos de desvios mais próximos a média de uma determinada população, garantindo ensaios com maior precisão em seus resultados. Além disso, a participação em ensaios de proficiência fornece melhor credibilidade, pois agrega valores reais no controle de qualidade dos participantes. (NIT – DICLA 026, 2008)

Para a avaliação dos resultados das comparações interlaboratoriais são utilizadas ferramentas estatísticas, como, por exemplo, o escore Z ou Erro Normalizado, esse usado normalmente por laboratórios de calibrações. Logo para laboratórios químicos comumente utilize-se o Z-Score.

2.7.3.2.1 Escore Z (Z-score)

Para a avaliação dos resultados dos laboratórios, foi utilizado o índice z (z-score), conforme apresentado em equação 10 (ALBANO; RAYA RODRIGUEZ, 2015, p. 29). De acordo com o Relatório final do ensaio de proficiência em água promovido pelo INMETRO (2010): “[...] Esse parâmetro representa uma medida da distância do resultado apresentado por um específico laboratório em relação ao valor de referência do ensaio de proficiência.” Servindo para verificar se o resultado da medição está em

conformidade com o valor de referência. O índice z é também um modo de avaliar o desempenho do laboratório em comparações interlaboratoriais.

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{s} \quad (10)$$

Onde:

X_{lab} : valor obtido pelo laboratório;

X_v : valor admitido como verdadeiro;

s : desvio padrão do ensaio de proficiência

A avaliação é feita com o seguinte critério de decisão, de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17043:

$|z| \leq 2 \Rightarrow$ resultado satisfatório;

$2 < |z| < 3 \Rightarrow$ resultado questionável;

$|z| \geq 3 \Rightarrow$ resultado insatisfatório.

Albano e Raya Rodriguez (2015, p. 30), afirmam: “As comparações bilaterais podem ser conduzidas sempre que não existirem ensaios de proficiência disponíveis ou quando o laboratório possui uma maior urgência na obtenção dos resultados da comparação”.

Recomenda-se designar um laboratório referência nestas comparações, devendo este ser reconhecido por algum órgão acreditado. Isso significa que o mesmo deve atribuir os valores de propriedade da amostra.

Os resultados obtidos serão confrontados com o laboratório que demandou a comparação bilateral, pois se trata do laboratório em avaliação. Para provedores de comparações critérios como homogeneidade e estabilidade devem ser asseguradas.

2.7.3.3 Calibrações

O laboratório deve garantir a qualidade de seus instrumentos de medição, sejam eles de amostragem ou de análise. Tais instrumentos devem atender aos quesitos determinados por metodologias específicas, quanto a especificações

técnicas para critérios de calibração e aceite técnico de seus resultados. Nesse sentido surge a necessidade de calibração, que pode ser definida como:

[...] um conjunto de operações que estabelece, sob condições específicas, a relação entre valores indicados por um instrumento de medição ou sistema de medição ou valores representados por uma medida materializada ou um material de referência, e os valores correspondentes das grandezas estabelecidos por padrões.” (ALBANO; RAYA RODRIGUEZ, 2015, p.16)

O laboratório necessita estabelecer um programa de calibrações de seus equipamentos e instrumentos de medição que interfiram de modo significativo nos ensaios presentes em seu escopo. Os resultados das calibrações são expressos através de um certificado de calibração, emitido por instituição previamente capacitada para essa finalidade e devem ser avaliados por análise crítica por equipe técnica competente, conforme critérios estabelecidos pelo laboratório ou por métodos específicos.

2.7.3.3.1 Verificações Intermediárias

Alguns equipamentos necessitam ter a verificação da calibração. Essa tem como objetivo principal, avaliar as condições de operacionalidade e o status da calibração do equipamento.

A confiabilidade analítica bem como a rastreabilidade podem ser mantidas através do registro das verificações intermediárias. Entre exemplos usuais mais comuns de variáveis que possam afetar o sistema destacam-se: balanças analíticas e linearidade, por exemplo. No entanto tais verificações podem ser asseguradas sequencialmente, através do monitoramento rotineiro com pesos padrões previamente calibrados por instituições competentes e por verificação de absorvidade de uma solução padrão em um determinado comprimento de onda.

2.7.3.4 MRC/ MR's.

Materiais de referência são ferramentas importantes para a transferência da exatidão de medição entre laboratórios, pois determinam aspectos da qualidade para

fins de validação de métodos, calibração, estimativa da incerteza de medição, treinamento e para fins de controle de qualidade interno e garantia da qualidade externa (CGCRE DOQ 016, 2010).

A ISO reconhece duas classes de materiais, isto é, MRCs e MRs. MRCs devem, por definição, ser rastreáveis a realização exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos. Cada valor de propriedade deve ser acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido. MRs são materiais cujos valores de propriedade são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para serem usados na calibração de um aparelho, na avaliação de um método de medição, ou para atribuir valores a materiais (CGCRE DOQ 016, 2010, p.6).

Alguns materiais vendidos como MRCs não possuem rastreabilidade declarada, contendo evidências de validade e escala de medição à qual são rastreáveis, por exemplo. O certificado de um MRC deve conter as informações de identificação do material, lote do produto, data de certificação, prazo de validade, descrição do material, instruções de uso e armazenamento, nível de homogeneidade, valor conferido, incertezas associadas, bem como nome e assinatura dos responsáveis.

A rastreabilidade de um material de referência é fundamental para assegurar resultados confiáveis. Na ausência de rastreabilidade formalmente estabelecida o usuário terá que julgar a rastreabilidade implícita, baseado nos dados disponíveis em relatórios e na literatura técnica. É importante assegurar que interferências químicas e efeitos de matriz sejam adequadamente tratados ao se chegar ao valor certificado e sua incerteza.

Por se tratarem de padrões específicos às técnicas de medição muitas vezes novas ou tão pouco conhecidas, é raro poder escolher MRs alternativos e o usuário deve escolher o material mais adequado ou adaptável disponível no mercado. Na falta de MRC's, a fim de assegurar a rastreabilidade metrológica, os laboratórios devem optar por MR's, quando os mesmos existirem, justificando, no entanto a ausência de disponibilidade de padrão MRC para aquisição. Porém é importante que se faça a aquisição por produtores de padrões que disponibilizarem informações relevantes a dados como a incerteza atribuída ao valor nominal do padrão, bem como lote, data de produção e validade no certificado do produto.

Existem várias organizações produzindo dezenas de milhares de materiais de referência em âmbito mundial. No entanto, cabe aos usuários procurarem entre os

produtores, aqueles que produzem o material conforme métodos de ensaios presente no escopo de acreditação e que atendam suas faixas de abrangência. Como instituições de renome destacam-se o NIST; programas colaborativos patrocinados pelo governo tais como o programa EU BCR; associações de comércio ou associações setoriais semi comerciais tais como a AOAC e um número crescente de organizações comerciais (CGCRE DOQ 016, 2010).

2.7.4 Revalidação do método

O método validado deverá ser acompanhado na rotina laboratorial por meio de procedimentos de controles de qualidade. Se esses controles demonstrarem uma perda de desempenho do método, e se as ações corretivas aplicadas não forem suficientes para manter o desempenho esperado, o método deverá ser revalidado de forma a se conhecer seu novo desempenho.

Quando forem efetuadas alterações no procedimento analítico, equipamentos e outros, o laboratório deve fazer uma avaliação estatística para saber se a alteração causa impacto no resultado do ensaio. Essas diferenças podem ser avaliadas, por exemplo, por meio dos testes F e t, comparando-se com o método original. Caso as alterações sejam significativas, o método deverá ser revalidado. A extensão dessa validação deverá ser estabelecida conforme o impacto causado pela alteração, avaliando-se no mínimo os parâmetros recuperação/tendência, precisão e limites de detecção/quantificação.

3 METODOLOGIA

Nesta seção encontram-se descritos: (3.1) unidade de estudo; (3.2) equipamentos X materiais (3.3)métodos de trabalho que serão utilizados nesta dissertação. Assim, a partir destas subseções, estarão descritas informações pertinentes a pesquisa realizada e, também, as etapas e procedimentos utilizados para atingir os resultados pretendidos no estudo.

3.1 Unidade de Estudo

Os ensaios para atendimento dos requisitos técnicos para implementação da acreditação da ISO/IEC 17025:2005 foram obtidos junto ao laboratório na sede da empresa "X", situada no estado do Rio Grande do Sul, Sul do Brasil. A empresa foi responsável em custear as despesas referentes a insumos e solicitação de acreditação, bem como de profissionais consultores no auxílio ao longo do processo de acreditação.

A empresa atua em setor de fornecimento de serviços, bem como possui laboratório para ensaios analíticos ambientais.No quesito de recursos humanos, a empresa conta com equipe de operação de campo, técnicos químicos e equipes: administrativa/financeira e comercial.

3.2 Equipamentos x Materiais

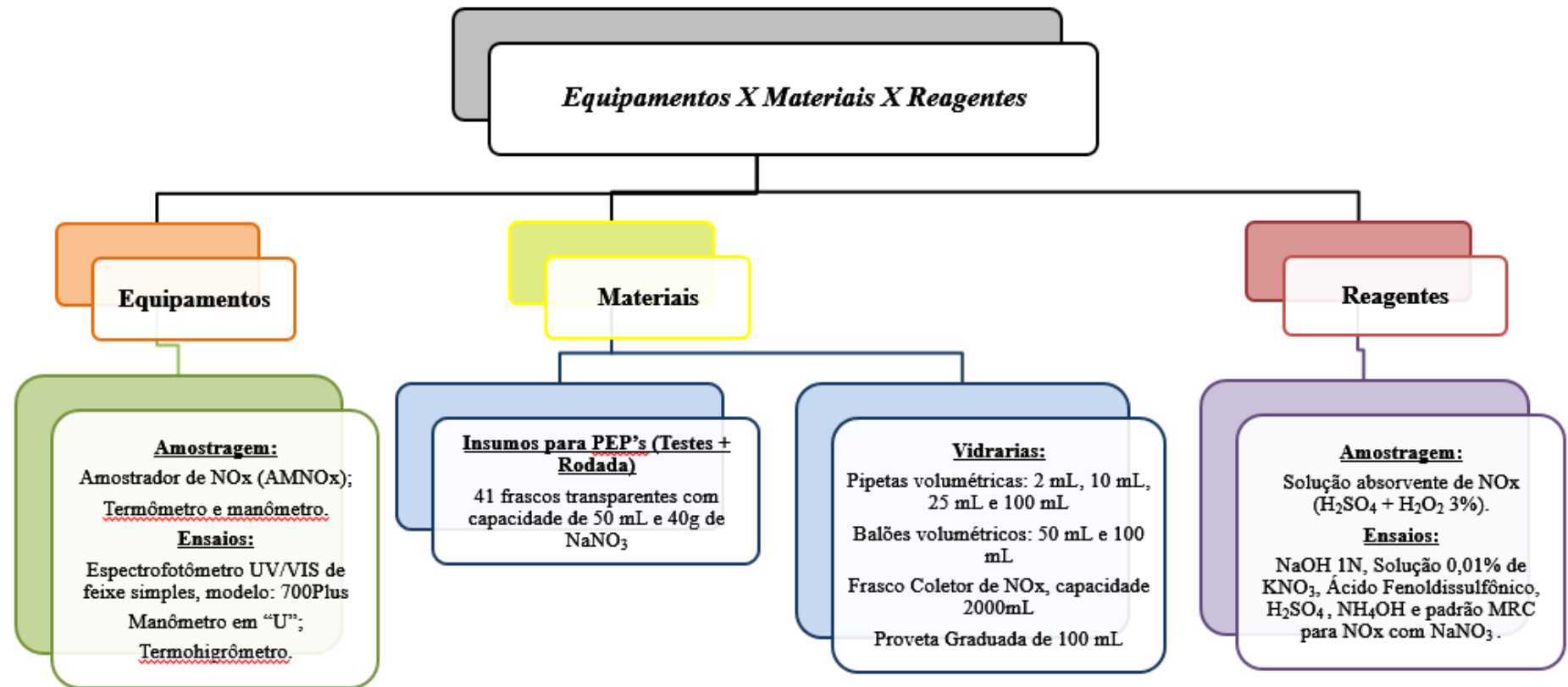
Aplicações técnicas de processos de qualidade em laboratórios químicos são processos complexos que exigem muito mais do que conhecimento específico na área, exigem também, aplicações de técnicas químicas presentes em metodologias de ensaios. Através de técnicas comuns em meio químico, como: colorimetria, gravimetria, titulometria, iodometria e alcalimetria e da facilidade de acesso bibliográfico as técnicas e a suas respectivas metodologias analíticas, pretende-se analisar os teores mássicos ou de volume dos padrões analisados a partir de ensaios executados, transformando-os em concentrações, conforme orientações metodológicas no intuito de averiguar situações processuais relacionadas a controle estatístico de etapas de validações e processos de garantia de qualidade.

Os parâmetros de NO_x (NO + NO₂) foram medidos através de um

espectrofotômetro UV/VIS de feixe simples, modelo: 700Plus, trabalhando em uma faixa de onda de 415nm. A concentração de NO_x, expressa como NO₂ é determinada entre a absorção de radiação VIS da amostra contendo NO₂ e da amostra sem a presença de NO₂.

Visando atender a todos os objetivos, o trabalho contou com a disponibilidade dos seguintes materiais em diferentes etapas técnicas do processo, conforme evidenciado sequencialmente na figura 4.

Figura 4 - Insumos necessários para atendimento dos requisitos técnicos da ISO/IEC 17025



Fonte: Autoria Própria, 2017

3.3 Método de trabalho

O método de trabalho seguiu através de análise técnica dos requisitos técnicos a serem atendidos da NORMA ISO/IEC 17025:2005, com base no escopo de solicitação de acreditação. Contudo para ensaios realizados em laboratório as seguintes etapas foram elaboradas após compreensão e transcrição da mesma:

1. Desenvolvimento dos processos de validação naquilo que lhe é aplicável;
2. Incertezas de medição associativas do processo;
3. Garantia de qualidade – Determinação de Desempenho e critérios de associação;
4. Revalidação quando cabível.

3.3.1 Validação

Para fins de elaboração de processos de validação, inicialmente foram avaliadas as técnicas de solicitação de acreditação, conforme escopo. A partir disso, foram analisados os parâmetros a serem validados de acordo com as técnicas metodológicas, conforme quadro 1:

Quadro 1 – Parâmetros de validação conforme ensaio de óxidos de nitrogênio

Parâmetros de validação	
Técnica Colorimétrica - Ensaio de NOx	
Metodologia: CETESB L 9.229 ou US EPA 007	
<i>Necessita de ensaio Quantitativo do parâmetro?</i>	
Seletividade ¹	N
Linearidade	S
LD	S
LQ	S
Tendência/ Recuperação	S
Precisão	S
Robustez	*
Legenda:	
N - Não S - Sim * - opcional	
¹ - aplicável a métodos não normatizados ou que sofreram alteração ou otimização.	

Fonte: Autoria própria, 2017.

Pelo fato do laboratório “x”, usar as metodologias em sua íntegra, sem

quaisquer alterações ou modificações, as etapas de seletividade, efeito de matriz e robustez não necessitaram ser executadas no trabalho.

No trabalho consta a validação referente à técnica colorimétrica, por abranger uma maior extensão dos parâmetros a serem validados individualmente. Desse modo foram aplicadas técnicas estatísticas, com o auxílio do editor de planilhas *Excel*, para validação metodológica e obtenção de:

- 1) Linearidade¹, conforme orientações do item 3.3.1.1.2.
- 2) Tendência e recuperação, conforme orientações do item 3.3.1.3.
- 3) Precisão, conforme orientativas expressas em item 3.3.1.4.
- 4) Limites de detecção e quantificação, conforme constado nos itens 3.3.1.6.

De acordo com as informações constadas conforme quadro 1, foi elaborado uma planilha estatística, em *software* específico e de acesso gratuito, *Excel*, para validação metodológica. É importante salientar que a planilha de validação deve ser executada para cada método que se deseja validar e os métodos de trabalho bem como os cálculos usados na elaboração das planilhas de validação, estão apresentados nos itens 3.3.1 em suas subdivisões.

3.3.1.1 Linearidade/ Faixa de trabalho

3.3.1.1.1 Faixa de trabalho

Inicialmente foi escolhida uma faixa de trabalho preliminar. A faixa de trabalho deveria cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio foi usado e a concentração mais esperada da amostra e sempre que possível, situar-se no centro da faixa de trabalho.

No limite inferior da faixa de concentração, o fator limitante foi o valor do limite de quantificação. No limite superior, o fator limitante foi dado pelo nível máximo no qual se observou uma resposta linear do método em questão ou por limites estabelecidos por metodologias pertinentes.

¹A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, dentro de uma determinada faixa de concentração, sua quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito

3.3.1.1.2 Linearidade

A avaliação de linearidade foi realizada com no mínimo 3 medidas independentes realizadas, preferencialmente, com os níveis de concentração analisados em ordem aleatória em (i) materiais de referência ao longo de no mínimo 5 níveis na faixa linear ou (ii) branco da amostra com adição de concentrações variadas de no mínimo 5 níveis na faixa linear.

A ausência de valores aberrantes (outliers) para cada nível de concentração antes da regressão linear foi realizada através do teste de Grubbs, conforme equação 11 (ALABARSE, 2016). Neste teste, o valor de G calculado para cada ponto foi comparado com o valor de G de Grubbs ($\alpha = 0,05$; $n =$ número de medidas) e, caso $G_{\text{calculado}} < G_{\text{de Grubbs}}$, rejeitou-se a hipótese de que o valor não era discrepante (ALABARSE, 2016).

$$G_{\text{calculado}} = \left| \frac{x - \bar{x}}{s} \right| \quad (11)$$

Onde:

- \bar{x} é a média aritmética da absorvância do conjunto com todos os valores de cada ponto
- x_i é o valor da absorvância da replicata
- s é o desvio-padrão amostral

A homogeneidade das variâncias (homocedasticidade) do conjunto de dados para cada nível foi realizada pelo teste de Cochran. Neste teste, avaliou-se a razão entre a variância de cada nível pela variância global; caso esta fosse menor que o valor tabelado da estatística-teste ($\alpha = 0,05$) para a comparação de n variâncias com x replicatas, se aceitaria a hipótese de homocedasticidade dos dados.

Atendidos os critérios de homocedasticidade e de ausência de valores discrepantes, a regressão linear foi realizada pelo método dos mínimos quadrados. Como outputs da regressão pelo método dos mínimos quadrados foram obtidos o valor do slope ou coeficiente angular, do intercepto ou coeficiente linear e o valor do coeficiente de correlação, “ r ”, conforme demonstrado por equação 12 (DOQ CGCRE 008, 2016, p. 11):

$$y=ax +b; r \quad (12)$$

Onde:

- y é o valor da variável-resposta
- x é o mensurando (normalmente concentração)
- a é o valor do coeficiente linear
- b é o valor do coeficiente angular

O método pode ser considerado não tendencioso se a curva passar pela origem, dentro de um intervalo de confiança de 95% (Bruce et al, 1998). Logo, consideram-se valores de coeficiente de correlação (r^2) iguais ou superiores a 0,90 para aceite para a linearidade, conforme previsto em DOQ CGCRE 008, 2003, p. 15.

Também os resíduos de regressão (isto é, o valor obtido menos o valor esperado pela aplicação da equação de regressão) foram avaliados a fim de caracterizar que o modelo linear ajusta-se adequadamente aos dados experimentais.

Foi necessário também avaliar a linearidade por meio de teste F, na análise de variância da regressão. A faixa de trabalho foi definida então pelo limite de quantificação e pelo limite superior da faixa linear.

No Quadro 2, está um resumo das etapas para a determinação da faixa linear de trabalho.

Quadro 2 - Resumo das etapas para a determinação da faixa linear de trabalho

Nº Replicatas	Matriz	Procedimento
<p>Etapa (2)</p> <p>3 (três) por nível</p>	<p>- Branco da amostra** com adição de concentrações variadas do analito, na faixa selecionada</p> <p><u>OBS.:</u> preparar diferentes concentrações de modo independente e não alíquotas da mesma solução mãe</p> <p>Usar no mínimo 5 níveis de concentração</p>	<p>Objetivo: confirmar a linearidade na faixa de trabalho selecionada.</p> <p>- Colocar no eixo x as concentrações do analito e no eixo do y as respostas das medições.</p> <p>- Verificar a existência de valores aberrantes que possam interferir na regressão</p> <p>Verificar a homocedasticidade da distribuição dos dados.</p> <p>Aplicar a regressão linear adequada e calcular o coeficiente de correlação (r).</p> <p>Com base na estimativa dos resíduos, construir um gráfico e avaliar a tendência. A distribuição aleatória em torno da linha reta confirma a linearidade. Tendências sistemáticas indicam a não linearidade.</p>
<p><u>Legenda:</u></p> <p>Branco da amostra ** = matriz da amostra sem o analito de interesse.</p>		

Fonte: CGCRE DOQ 008, 2017

3.3.1.2 Tendência/ Recuperação

3.3.1.2.1 Tendência

Na avaliação da tendência utilizando um material de referência, os valores obtidos pelo laboratório (média e o desvio padrão de uma série de ensaios em replicata) foram comparados com os valores certificados do material de referência, sendo utilizados o índice z (z score) da tendência, conforme equação 9, apresentada

anteriormente.

3.3.1.2.2 Recuperação

A recuperação do analito foi avaliada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo (spike). As amostras foram fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações: baixa, média e alta, da faixa de uso do método. A recuperação foi calculada segundo a equação 13(DOQ CGCRE 008, 2016, p. 19).

$$\text{Recuperação(\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (13)$$

Onde:

- C1 = concentração do analito na amostra fortificada,
- C2 = concentração do analito na amostra não fortificada,
- C3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

Como critério de aceitação para recuperação, sugeriu-se para os parâmetros analisados em laboratório, que os valores deveriam se encontrar dentro da faixa 80-120% (EPA, 1992), especificamente para ensaios químicos em matrizes ambientais.

3.3.1.3 Precisão

A precisão foi determinada para circunstâncias específicas de medição e as duas formas mais comuns de expressá-la foram: por meio da repetibilidade e da precisão intermediária.

A repetitividade foi estimada a partir da análise de padrões, material de referência ou adição do analito a branco da amostra (branco fortificado), em 3 níveis da faixa de trabalho: baixo, médio e alto. Os experimentos para estimativa da repetitividade foram realizados empregando-se o mesmo observador, o mesmo instrumento usado nas mesmas condições, o mesmo local com no mínimo 5 repetições em curto espaço de tempo.

A repetitividade foi expressa a partir do desvio padrão relativo, conforme

equação 14 (ANVISA, 2003, p.6).

$$DPR = \frac{s}{\bar{x}} \quad (14)$$

Onde:

- DPR: desvio padrão relativo
- s: desvio padrão amostral
- \bar{x} : média das observações obtidas

Em condições de repetitividade, o coeficiente de variação deve tipicamente situar-se abaixo de 2/3 dos valores apresentados no quadro 3, conforme a faixa de concentração.

Quadro 3 - Critérios de aceitação da Reprodutibilidade

Concentração (c)	Coeficiente de Variação (CV) (%)
1 g/Kg ≤ c ≤ 10 g/Kg	3,7
10 g/Kg ≤ c ≤ 100 g/Kg	2,7
100 g/Kg ≤ c ≤ 1 kg/Kg	2

Fonte: Guia de validação e controle de qualidade analítica, p. 36, 2011.

Os experimentos para estimativa da precisão intermediária foram realizados empregando-se diferentes observadores, com no mínimo 5 repetições realizadas em intervalos de tempo diferentes (dias diferentes), em 3 níveis da faixa de trabalho: baixo, médio e alto. O teste foi realizado a partir da maior e menor variância encontrada nos experimentos. Calculou-se F_{calc} conforme equação 15 (FORTI;ALCAIDE, 2011), e o valor foi comparado ao F_{tab} . Se $F_{calc} \leq F_{tab}$, afirma-se que não apresentam diferenças significativas na precisão entre os técnicos (para cada nível ensaiado).

$$F_{calc} = \frac{S_a^2}{S_b^2} \quad (15)$$

Onde:

- F_{calc} : valor da estatística teste
- S_a : desvio padrão amostral (maior valor)
- S_b : desvio padrão amostral (menor valor)

Optou-se como faixa de aceitação para o desvio-padrão relativo valores $\leq 15\%$ (EPA, 1992, p. 25), especificamente para ensaios químicos em matrizes ambientais.

A reprodutibilidade foi avaliada através da verificação do desempenho dos métodos em relação aos dados obtidos por meio de comparação interlaboratorial. O Laboratório optou pela realização de ensaios com maior número de repetições técnicas e economicamente viáveis, pois se no número de repetições fosse reduzido, as conclusões, para uma determinada confiabilidade, poderiam não ter utilidade prática ou o erro maior que o admissível.

A partir do desvio padrão, foi útil para calcular os limites de precisão. Isso permitiu ao analista decidir quando há uma diferença significativa, a um determinado nível de confiança, entre os resultados de análises duplicadas de uma amostra obtida sob condições especificadas. O limite de repetibilidade (r) foi calculado conforme a equação 16 (DOQ CGCRE 008, 2016, p. 24):

$$r = t_{(n-1, 1-\alpha)} \sqrt{2} \cdot s_r \quad (16)$$

Onde o fator $\sqrt{2}$ refletiu a diferença entre 2 medições, “t” é o valor da abscissa da distribuição t (Student) bilateral para determinado número de graus de liberdade (relacionados à estimativa do s_r) e nível de confiança. Para graus de liberdade relativamente altos, t é aproximadamente igual a 2 para 95,35% de confiança; assim, o limite de repetibilidade é frequentemente aproximado conforme demonstrado pela equação 17 (DOQ CGCRE 008, 2016, p. 24):

$$r = 2,8 \cdot s_r \quad (17)$$

3.3.1.3.1 Avaliação da aceitabilidade das características de repetibilidade e precisão intermediária de um método de análise

Se não houvessem métodos de comparações para as características de precisão, os valores teóricos de repetibilidade e reprodutibilidade poderiam ser calculados a partir da equação de *Horwitz*. A forma mais adequada foi o uso dos valores da *HORRAT* (**HORWITZ RATIO**) para avaliar a aceitabilidade das

características de precisão de um método.

O valor de *HORRAT* foi dado conforme equação 18(DOQ CGCRE 008, 2016, p. 24):

$$\frac{DPR_{(R)} \text{ derivado do estudo colaborativo}}{DPR_{(R)} \text{ previsto pela equação de Horwitz}^4} \quad (18)$$

Assim, HOR, o valor HORRAT para reprodutibilidade, é o valor do DPR, conforme apresentado pela equação 19(DOQ CGCRE 008, 2016, p. 25), ou CV da reprodutibilidade dividido pelo valor do DPR ou CV da reprodutibilidade calculado a partir da equação de Horwitz, na concentração de interesse.

$$DPR_R = 2 \cdot (1 - 0,5 \log c) \quad (19)$$

Se os valores de *HORRAT* forem menores ou iguais a 2 (AOAC, 2012), os valores da reprodutibilidade dos métodos podem ser considerados satisfatórios. Os laboratórios devem se assegurar de que os métodos que eles empregam atendem a esse critério.

3.3.1.4 Limites de detecção e quantificação

3.3.1.4.1 Considerações sobre o LD e LQ

O método analítico deve ser especificado e o LD e o LQ para cada analito deve ser expresso nas unidades apropriadas, de acordo com o preconizado no método analítico. A matriz da amostra usada para determinar o LD e LQ deve ser identificada.

Uma vez estabelecido o LD e LQ por uma das abordagens citadas ou outra abordagem contida em documentos nacionais ou internacionais reconhecidos, esse deve ser confirmado por meio da análise de amostras independentes no mesmo nível de concentração/propriedade do LD e LQ. Quando cabível, adota-se um número de 7 replicatas (MASSART, 1997). Caso alguma das replicatas não seja detectada, significa que o LD e/ ou LQ determinado pode ter sido subestimado, devendo o mesmo ser reavaliado.

A concentração do LQ é sempre igual ou maior ao primeiro ponto da curva analítica. Para a análise em nível de traços, é recomendado adotar o LQ como a concentração mais baixa da curva analítica. Nesse caso, é importante incluir um controle no método, em concentração equivalente ao LQ, para acompanhar o desempenho nessa concentração e fornecer dados para a reestimação periódica do mesmo com os dados de controle.

3.3.1.4.2 Determinação LD e LQ

Para a determinação do LD, foram utilizados os cálculos do Quadro 4.

Quadro 4 - Determinação dos limites de detecção e quantificação para métodos colorimétricos

Determinação de LD	Determinação de LQ
<p>Massa (μg):</p> $LDm = \frac{(3,3 * Desv_{pad}brancos)}{b}$ <p>Onde: LDm = Limite de Detecção, expresso como massa μg Desv. Pad. Brancos = desvio padrão dos valores lidos como branco b = coeficiente de inclinação obtido na equação linear</p> <p>OBS: Aplica-se a equação da reta para definição de valores mássicos expressos em μg.</p> <p>Assim: $y = ax + b$, onde: a = coeficiente angular, $\neq 0$ b = coeficiente linear, $\neq 0$ x = valor de intercepção no eixo x y = valor de intercepção no eixo y</p> <p>Concentração (mg/Nm^3):</p> $LD_c = \frac{LD_m}{Vol. amost.} * 1000$ <p>Onde: LDc = Limite de detecção, expresso em concentração, mg/Nm^3 LDm = Limite de Detecção, expresso em massa, μg Vol. Amost. – Volume amostrado, expresso em mL</p>	<p>Massa (μg):</p> $LDm = \frac{(10 * Desv_{pad}brancos)}{b}$ <p>Onde: LDm = Limite de Detecção, expresso como massa μg Desv. Pad. Brancos = desvio padrão dos valores lidos como branco b = coeficiente de inclinação obtido na equação linear</p> <p>OBS: Aplica-se a equação da reta para definição de valores mássicos expressos em μg.</p> <p>Assim: $y = ax + b$, onde: a = coeficiente angular, $\neq 0$ b = coeficiente linear, $\neq 0$ x = valor de intercepção no eixo x y = valor de intercepção no eixo y</p> <p>Concentração (mg/Nm^3):</p> $LD_c = \frac{LD_m}{Vol. amost.} * 1000$ <p>Onde: LDc = Limite de detecção, expresso em concentração, mg/Nm^3 LDm = Limite de Detecção, expresso em massa, μg Vol. Amost. – Volume amostrado, expresso em mL</p>

Fonte: Autoria própria, 2017.

3.3.2 Incertezas

Para avaliar a incerteza, foi necessário considerar uma por uma, os vários componentes de incerteza, e tratá-las separadamente para obter a correspondente contribuição de cada componente. Cada uma das contribuições individuais para a incerteza é referida como um componente da incerteza.

Para resultado de uma medição, y , a incerteza total, denominada incerteza padrão combinada foi explicitada por $u_c(y)$, desvio padrão estimado, correspondente à raiz quadrada positiva da variância, obtida pela combinação de todos os

componentes da incerteza através da lei de propagação da incerteza.

A incerteza expandida, U , viabiliza um intervalo dentro do qual se acredita encontrar o valor do mensurando, com uma maior probabilidade de abrangência definida, geralmente 95%. A incerteza expandida foi obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada, $u_c(y)$, por um fator de abrangência k . A escolha do fator k é por convenção baseada na probabilidade de abrangência desejada e nos GL_{eff} . (MAPA, 2011, p. 52-53).

3.3.2.1 Passo a Passo para o Cálculo da Incerteza

A elaboração do processo das incertezas de medição dos processos provenientes de amostragens e ensaios ambientais necessitou primeiramente de olhar crítico por parte de equipe técnica local envolvida, para avaliar possíveis impactantes no processo contributivo das incertezas. Dessa forma, aplicou-se uma técnica, conhecida como “*Brainstorming*”, para testar e explorar o raciocínio crítico da equipe a fim desenvolver possíveis variáveis interferentes ao processo.

A partir disso foram elaboradas planilhas distintas, porém com finalidades em comum, expressar ao término amostral e analítico as incertezas atuantes no sistema. No entanto para tal composição de incertezas, realizou-se o desagregamento de fórmulas constituintes e expressivas na composição dos cálculos e na expressão de resultados que emitem vistos equipamentos associados ao mesmo e as possíveis considerações destes em impacto significativo do resultado.

Uma série de variáveis demonstrou intervenção ao longo do processo e ao término desse processo foi possível a obtenção de quatro planilhas de incertezas, sendo dessas, uma relacionada à técnica colorimétrica.

No processo de composição de incertezas para os ensaios, com exceção aos constados anteriormente, encontram-se as seguintes variáveis contribuintes, ou incertezas parciais:

- 1) Massa de NOx (mNOx) – Para composição da certeza parcial desta, usou-se a incerteza herdada pela curva de calibração de acordo com as faixas usuais.
- 2) Volume da amostra nas condições normais(Van) – Entre os contribuintes significativos para essa incerteza destacam-se: as incertezas dos balões coletores e incertezas constadas em certificados de calibração das seguintes

materiais próximos a faixas usuais: pipeta de 25mL (volume da alíquota para análise), régua para manômetro em “U” (usada para medir deslocamento de gás contido no frasco coletor), Termo - Higrômetro (usado para avaliar condições de temperatura e pressão em momentos analíticos) e barômetro sempre próximo a sua faixa usual.

- 3) Concentração de NOx (C_{NOx})- Foram usados dois fatores contribuintes nessa incerteza: esses vinculados à incerteza herdada pelo Vgn e pelo mNOx.
- 4) Taxa de emissão da NOx (T_{eNOx}) - Para composição da incerteza parcial deste, usou-se incertezas já herdadas de processos anteriores, como é o caso do Qnbs e concentração de NOx.
- 5) Incerteza da curva de calibração – Para composição dessa variável, usaram-se as respostas instrumentais de absorbâncias em dadas concentrações sob determinados números pontuais e desvios de repetibilidade.

Por fim elaborou-se o cálculo da incerteza combinada, resultante no parágrafo anterior, contou com certo número de contribuições para a incerteza total, querem elas sejam associadas com componentes individuais ou com efeitos combinados de vários componentes. As contribuições foram expressas como desvios padrão e combinadas em conformidade com as devidas regras, para dar uma incerteza padrão combinada.

Para obtenção da incerteza expandida, aplicou-se o fator de abrangência adequado. A seguir encontra-se a relação geral entre a incerteza padrão combinada $u_c(y)$, conforme equação 20(DOQ CGCRE 019, 2013, p. 07), de um valor y e a incerteza dos parâmetros independentes X_1, X_2, \dots, X_n .

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1,n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1,n} u(y, x_i)^2} \quad (20)$$

Para cálculo da incerteza expandida U , conforme equação 21(DOQ CGCRE 019, 2013, p. 09), tem-se que:

$$U = K \cdot U_c(y) \quad (21)$$

Onde:

- k é o fator de abrangência que depende da probabilidade de abrangência desejada para a incerteza expandida e do número de graus efetivos de liberdade V_{eff} .

O V_{eff} , foi calculado de acordo com a equação de Welch-Satterthwaite, conforme equação 22(DOQ CGCRE 019, 2013, p. 08), demonstrada a seguir:

$$V_{eff} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (22)$$

Onde:

- $u^A(y)$ é a incerteza combinada elevada na quarta potência;
- u_i^A é cada contribuição individual de incerteza elevada na quarta potência e
- v_i corresponde ao grau de liberdade de cada componente de incerteza.

A partir de V_{eff} calculado obtém-se o valor respectivo de k , tendo como referência a distribuição de probabilidade t-Student.

3.3.3 Garantia da qualidade

A garantia de qualidade está subdividida como controle externos de qualidade e controle internos de qualidade, conforme apresentação a seguir.

3.3.3.1 Controles externos da qualidade

Visando comparar seus resultados com outros laboratórios, o laboratório realiza um controle externo da qualidade de seus ensaios. Tal controle pode ser realizado por: comparações interlaboratoriais ou bilaterais a técnicas relevantes ao escopo de acreditação.

Conforme orientativo do NIT-DICLA-026 em seu item 9.1.3, a quantidade mínima de ensaios de proficiência não deve ser inferior a uma atividade/ técnica analítica relacionada a cada parte do seu escopo em um período de quatro anos. Isso significa que, dentro de um período máximo de quatro anos o laboratório deve organizar seu cronograma de participação em ensaios de proficiência abrangendo a

todas as técnicas ao qual solicitou acreditação.

No entanto como alternativa a de controles externos de qualidade, a normativa opciona testes por comparações bilaterais ao invés de participações em comparações entre laboratórios. Porém para programas de comparações bilaterais, não houve participação por parte do laboratório “x”, na, em fase inicial de acreditação para os métodos do escopo. Logo, o laboratório optou por programas de participação de Ensaio de Proficiência via comparações interlaboratoriais.

3.3.3.1.1 Padrões para ensaios de proficiência – Interlaboratoriais

Um dos enfoques do trabalho foi estabelecer e criar padrões analíticos para os parâmetros analíticos realizados pelo laboratório interessado. O laboratório da empresa “x”, através de princípios básicos de metrologia, foi responsável em realizar testes de homogeneidade e estabilidade em amostras para um teste inicial a fim de verificar a possibilidade de execução do projeto e garantir resultados conexos com baixo índice de desvio entre amostras.

Por questões amostrais e por se tratarem de processos análogos na elaboração dos padrões, evidencio que nos próximos tópicos estarão delineados a sequência de execução do projeto para elaboração do padrão de NOx divididos em fase I – Pré-testes (visando à viabilidade de abertura do projeto de programa de ensaios de proficiência) e fase II – Participação do PEP.

- a) Fase I - pré testes
 - Preparo de Padrões

Para fins de elaboração de padrões analíticos foi importante analisar as influências dos analitoquímicos em questão. Ao tratar-se de padrões é importante considerar alguns princípios básicos em relação às reações químicas, podendo essas envolver alterações de quebra e/ou formação, nas ligações entre partículas (átomos, moléculas ou íons) de material podendo resultar na formação de novas substâncias com propriedades diferentes da anterior. Algumas evidências da ocorrência de uma reação química são mudança de cor, evolução de calor ou luz, formação de uma substância volátil, formação de um gás, entre outros.

De acordo com as metodologias usuais foram realizados padrões, conforme

seguem no quadro 5:

Quadro 5 - Informações sobre preparo de padrões

Parâmetros definidos/Instrumentos e Pontos de Calibração	Unidade de acordo com o VIM	Faixa de resultados esperada (mg/Nm ³)	Nº de casas decimais	Volume	Matriz de preparo	Métodos ou técnicas sugeridas e equivalentes
<i>Determinação de Óxidos de Nitrogênio (NOx) por colorimetria, usando o método do ácido Fenoldissulfônico</i>	<i>mg/Nm³</i>	<i>50,00-2000,00</i>	<i>2</i>	<i>20mL</i>	<i>Nitrato de Potássio + água</i>	<i>CETESB L9.229 / US EPA Method 7</i>

Fonte: Autoria própria, outubro 2016.

O parâmetro foi testado de forma prática e em testes prévios de homogeneidade e estabilidade. Foram produzidas cinco amostras, dessas, três amostras seguiram para análise imediata e outras duas amostras foram reservadas para posterior ensaio (oito dias após a data inicial em que foram realizada as primeiras análises).

– Preparo de amostras

Preparou-se um padrão contendo 4,4087g (considerando pureza do reagente) de Nitrato de Potássio P.A²em água desmineralizada e avolumados a 100mL. O padrão foi dividido em cinco frascos de 50mL, porém com a quantidade de 20mL e previamente identificados na ordem de (A-E).

Na referente data de preparo do padrão, foram testadas as amostras: A, C e E, ambas em triplicatas. Cada amostra continha 20mL do padrão, onde retirou-se com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 5mL do padrão diluídos em um balão de 1000mL contendo solução absorvente de NOx. Cada amostra em sua vez foi bem homogeneizada e após retirou-se 3 alíquotas de 25mL (com auxílio de pipeta volumétrica) em três béqueres previamente identificados, conforme demonstrado em

²Como alternativa pode ser usado o Nitrato de Sódio P.A, porém deve-se considerar pureza.

quadro 6.

Quadro 6 - Tabela representativa de alíquotas amostrais

Amostra– A			Amostra– C			Amostra– E		
A1	A2	A3	C1	C2	C3	E1	E2	E3

Fonte: Autoriaprópria, 2016.

Em seguida procedeu-se análise conforme indicação do método da CETESB L 9.229. As amostras B e D foram analisadas após 8 dias consecutivos.

– Testes de Homogeneidade e Estabilidade dos Padrões

A Rede Metrológica RS executou uma análise estatística com relação à homogeneidade e à estabilidade das amostras do programa, visando verificar se a variabilidade proveniente da eventual falta de homogeneidade ou estabilidade não foi significativa perante a variabilidade total dos ensaios. Estes testes foram realizados durante a realização do programa. Para estas amostras, a Rede Metrológica designou o laboratório “X”, para a realização dos ensaios em questão.

Para realização dos testes de homogeneidade, foram analisadas dez amostras em duplicata, imediatamente após preparação e distribuição das amostras aos participantes. Para avaliação da homogeneidade, a norma ISO/DIS 13528 (ISO, 2005) adota um critério a fim de garantir que o desvio padrão entre as amostras contribua com não mais do que 30% para o desvio padrão do ensaio de proficiência. (MÜLLER et al., 2010, p. 3)

Para o teste da estabilidade, foram selecionadas aleatoriamente, dentre as dez amostras reservadas anteriormente para teste de homogeneidade, duas amostras que foram analisadas após oito dias após a preparação e distribuição das amostras aos participantes (ISO, 2005). O mesmo ocorreu no estudo desenvolvido por Muller, Raya – Rodriguez e Cybis (2010), porém três amostras foram analisadas após uma semana para fins de teste de estabilidade.

b) Fase II - Participação do PEP

– Preparação dos itens de ENSAIO (ADIÇÃO E FORMULAÇÃO)

A preparação das amostras foi de responsabilidade da Rede Metrológica RS, contando com o apoio do Grupo Técnico da área. Os analitos de interesse foram preparados no laboratório subcontratado pelo responsável pelo GT e adicionados às amostras de água reagente, quando aplicável. Os barriletes foram homogeneizados e após os frascos foram envasados em ordem, fechados e etiquetados. Estes foram mantidos em geladeiras para posterior envio, conforme o cronograma de cada rodada.

Ao todo o programa teve 24 laboratórios inscritos e ao todo 36 amostras de cada padrão foram produzidas pelo GT, levando em consideração testes de homogeneidade e estabilidade da rodada de amostras do PEP e amostras reservas. No intuito de manter confidencialidade dos participantes do ensaio de proficiência o provedor do programa informe aos participantes um código e senha de identificação que é enviado via e-mail para cada participante, a fim de garantir a confidencialidade dos resultados individuais.

O parâmetro avaliado foi o de NO_x, o qual foi expresso em termos de concentração, mg/Nm³. As análises foram realizadas em triplicata, constando o registro dos três resultados.

A escolha dos itens de ensaio para o presente programa foi definida pelos membros do GT da área ambiental da Rede Metrológica RS. O provedor informa aos participantes que caso o valor encontrado no ensaio seja inferior ao LQ, o valor do LQ do laboratório deve ser reportado como resultado encontrado no PEP e esta informação também deve ser descrita nas observações.

O PEP ambiental abrange para determinação de NO_x, os métodos da CETESB L9.229 ou US EPA Method 7, ambos equivalentes. Ao participante foi importante que delimitasse um método ou técnica conforme opções previamente constadas, pois técnicas diferentes das equivalentes deste programa, não foram consideradas aos resultados do grupo para definição da média robusta e desvio robusto.

– Avaliação

O método estatístico utilizado neste programa foi o da estatística robusta. A estatística robusta sofre pouca influência de valores dispersos (*outliers*), o que dispensa a utilização de procedimentos para a identificação e remoção desses

valores. O Escore Z da média das três medições de cada laboratório, que avalia a exatidão do laboratório, foi obtido conforme equação 10:

Quanto ao desempenho do escore Z dos participantes, os mesmos foram classificados como SATISFATÓRIOS quando seus resultados forem iguais ou menores que 2, QUESTIONÁVEIS quando os resultados forem maiores que 2 e iguais ou menores que 3 ou INSATISFATÓRIOS quando obtenção de resultados maiores que 3, para cada um dos parâmetros em análise. Para avaliação dos desempenhos dos participantes para precisão intermediária e repetibilidade, é comum considerar satisfatórios valores de coeficientes de variação internos iguais ou menores que 5%. Em casos de valores superiores ao informado, serão considerados valores insatisfatórios.

O desempenho de cada laboratório participante deste ensaio de proficiência foi avaliado pelo provedor do programa a partir da análise estatística para cálculos de incerteza padrão, incerteza expandida e coeficiente de variação, seguindo as diretrizes da norma *ISO 13528 – Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons (Algoritmo A)*.

A evidência das análises críticas dos resultados de controle externos pode ser no corpo do próprio relatório e, no caso de interlaboratorial, e por uma identificação de “Satisfatório” no laudo do ensaio realizado pelo laboratório, anexando-se o laudo realizado pelo laboratório referência. Caso o laboratório não atinja os parâmetros de aceitação para algum dos programas, são registradas e tratadas não conformidades a fim de detectar e sanar o problema o mais rapidamente possível.

3.3.3.2 Controles internos da qualidade

Após validado de método, foi preciso implantar procedimentos de controle de qualidade para acompanhar o desempenho do método na rotina laboratorial. Dentre os itens de controle que foram implantados, destacou-se: o uso de materiais de referência certificados (MRC), as calibrações de equipamentos/ vidrarias e demais insumos impactantes no processo, e o acompanhamento por meio de gráficos (cartas controle), conforme citado pela ABNT NBR ISO/IEC 17025, item 5.9.

3.3.3.2.1 Materiais de Referência

Para fins de controle de qualidade e atendimento ao item 5.6 da norma ISO/IEC 17025:2005, que estabelece o uso de materiais de referência certificados de produtores reconhecidos e confiáveis, como NIST, LGC, FAPAS, entre outros capazes de garantir confiabilidade física e química de um material. Foi adquirido através de fornecedor internacional "X" um padrão MRC de Dióxido de Nitrogênio com concentração igual 189mg/dscm, com incerteza de $\pm 5,28\%$.

Tais materias são essenciais nas etapas de validação, pois garantem exatidão do método, através da média e estimativa do desvio padrão originários de réplicas de uma mesma amostra em comparação aos valores expressos nos certificados de calibração do MRC, além de monitorar continuamente o processo de qualidade interno.

3.3.3.2.2 Cartas Controle

Como controle interno de qualidade, ou monitoramento contínuo do processo o laboratório faz o uso de cartas controle no intuito de controlar a concentração dos padrões utilizados na determinação das técnicas, bem como monitorar o LQ, visto pela estabilidade de leitura em instrumentos de medição/equipamentos.

Para técnica colorimétrica, foi utilizado padrão de referência devidamente certificado (MRC) e como valor nominal do controle adotou-se valor igual ou próximo ao limite de quantificação observado pela técnica. Associado a cada carta de controle deve, sempre que possível, existir uma ficha de registo apropriada que indique período de realização da carta de controle, identificação de equipamento ou identificação de ensaio/ técnica usual, o material de referência utilizado com respectivo lote e validade. O número de determinações a realizar para futura atualização depende da frequência com que o laboratório realiza o método de ensaio.

Os laboratórios devem indicar, para cada carta de controle, qual o procedimento a adotar para a sua atualização. Este procedimento varia de laboratório para laboratório e dentro do mesmo laboratório de método para método de ensaio. Esta atualização depende da frequência com que o método de ensaio é realizado.

Existem muitos tipos de cartas controle que podem ser usadas, no entanto por se tratar de monitoramento pontual, foram desenvolvidas cartas controle para valores individuais, acompanhadas de cartas de amplitude móvel. Essas que calculam a variabilidade do processo indiretamente, pois trabalham com a amplitude entre as

análises realizadas.

Para elaboração de uma carta controle foram necessários inicialmente um mínimo de 20 resultados de ensaio, conforme prevê Albano e Raya Rodriguez (2015), utilizando uma amostra controle suficientemente homogênea. A linha central da carta de valores individuais é a média de todos os valores individuais, ou seja, se ocorrem 20 valores coletados a média dos valores individuais será a média dos 20 resultados.

A variabilidade da carta controle foi calculada com base na amplitude móvel, ou seja, considerando as diferenças entre as leituras realizadas dos valores individuais. O Limite Superior de Controle (LSC) é igual à média dos valores individuais somados a três vezes o resultado das amplitudes médias. O Limite de Aviso Superior (LAS) foi calculado a partir da média dos valores individuais somados a duas vezes o resultado das amplitudes médias (OLIVEIRA et al., 2013).

Oliveira, Granato, Caruso e Sakuma (2013) afirmam que para cálculo de Limite Inferior de Controle (LIC), calcula-se a média dos valores individuais pela diferença de três vezes o resultado das amplitudes médias. O Limite de Aviso Inferior (LAI) foi calculado a partir da média dos valores individuais menos duas vezes o resultado das amplitudes médias (OLIVEIRA et al., 2013).

A carta controle para valores individuais pode ser complementada pela carta de amplitude móvel. Para cálculo da mesma, foram necessários utilizar os mesmos 20 valores individuais.

O Limite Superior de Controle ($LSC_{A.M}$) dessa foi expresso pela multiplicação da média das amplitudes móveis por D_4 (constantetabelada, variável ao número de dados a serem considerados no cálculo de amplitude). Já o Limite Inferior de Controle ($LIC_{A.M}$) dessa foi expresso pela multiplicação da média das amplitudes móveis por D_3 (constantetabelada, variável ao número de dados a serem considerados no cálculo de amplitude) (OLIVEIRA et al., 2013).

4 RESULTADOS

Em prol ao atendimento das necessidades dos laboratórios ambientais, foram estruturadas quatro macro etapas de resultados. A primeira envolveu a validação de métodos analíticos usuais (4.1), conforme orientações do documento da CGCRE 008, a segunda relacionada à elaboração da incerteza do processo (4.2) e de suas respectivas contribuições individuais conforme orientativas constadas em DOQ CGCRE 019 e ISO GUM 95, a terceira etapa consistiu na comprovação de

participação em programas de ensaios de proficiência (4.3), e a quarta etapa constitui no monitoramento contínuo do processo (4.4) através do controle sistêmico por meio de cartas controle.

4.1 Validação

A partir da aplicação do método em ensaios de validação, pode-se observar que o desenvolvimento dessa etapa foi fundamental para averiguar adequação de métodos diretamente aos fins de uso. Essa etapa foi marcada pelo estabelecimento de limites de detecção e quantificação da técnica, linearidade, precisão, tendência e recuperação do método em análise.

A seguir estarão representados os itens de validação bem como seus quadros de resultados. Esses contendo critérios, resultados e avaliações referentes às validações e seus tópicos de análise para técnica colorimétrica, presente no escopo de acreditação.

4.1.1 Linearidade

Através do quadro 7, referente a etapa de linearidade do processo de validação, é possível visualizar o resultado de 3 leituras ao longo de 5 diferentes níveis de concentrações e sua respectiva média instrumental por nível. A partir dos resultados calculou-se a variância entre as 3 leituras em cada nível de concentração bem como seu desvio padrão no intuito de verificar respectivamente a homocedastidade através do teste de Cochran a presença ou ausência de valores discrepantes (*Outliers*) através do teste de Grubbs. Também foi realizado o cálculo do valor real do eixo “y” da curva a fim de estabelecer o gráfico de resíduos, que por sua vez deve manter seus pontos distribuídos aleatoriamente a fim de não apresentar tendências.

Dentre os testes estatísticos aplicáveis para a verificação, optou-se pelo teste de Cochran (verificação de homocedastidade) e Grubbs (verificação de *outliers*), conforme abordado no parágrafo anterior. O teste de Cochran é um teste unicaudal, aceito depois de verificar a uniformidade da regressão e comparar a maior variância com as demais. O teste consiste em calcular $C_{\text{calculado}}$ e comparar com C_{tabelado} . Através da repetibilidade das medidas, independente do valor das concentrações, foi

possível verificar a condição de variância uniforme, conhecida como homocedástica, visto que o valor de $C_{\text{calculado}}$ foi de 0,32 inferior ao C_{tabelado} igual a 0,68, considerando o número de 3 réplicas em 5 níveis de concentração, conforme apresentado no quadro 7.

Outro parâmetro em análise apresentado pelo quadro 7, foi a verificação da presença de *outliers*, ou possíveis valores extremos, ou variabilidade aleatória em observações amostrais. Através da aplicabilidade do teste de Grubbs observou-se que $T_{\text{calc.}} \leq T_{\text{tab.}}$. Indicando a inexistência de valores apresentando variações, que indicassem valores extremos, indicando desse modo a ausência de *outliers*.

Para o parâmetro de linearidade a ser observado foi o gráfico de resíduos, visto através da diferença entre o valores calculáveis de “y” na equação em relação aos esperáveis. Através do gráfico conclui-se que de fato não ocorrem tendências, confirmando linearidade sistemática.

A partir da ausência de *outliers* e homocedastidade amostral, foi calculado a equação da reta, conforme demonstrada pelo quadro 7, obtendo-se um coeficiente angular “a” = 692,81, coeficiente linear “b” = 22,448, coeficiente de correlação “r” = 0,9952 e coeficiente de determinação “r²” = 0,9905.

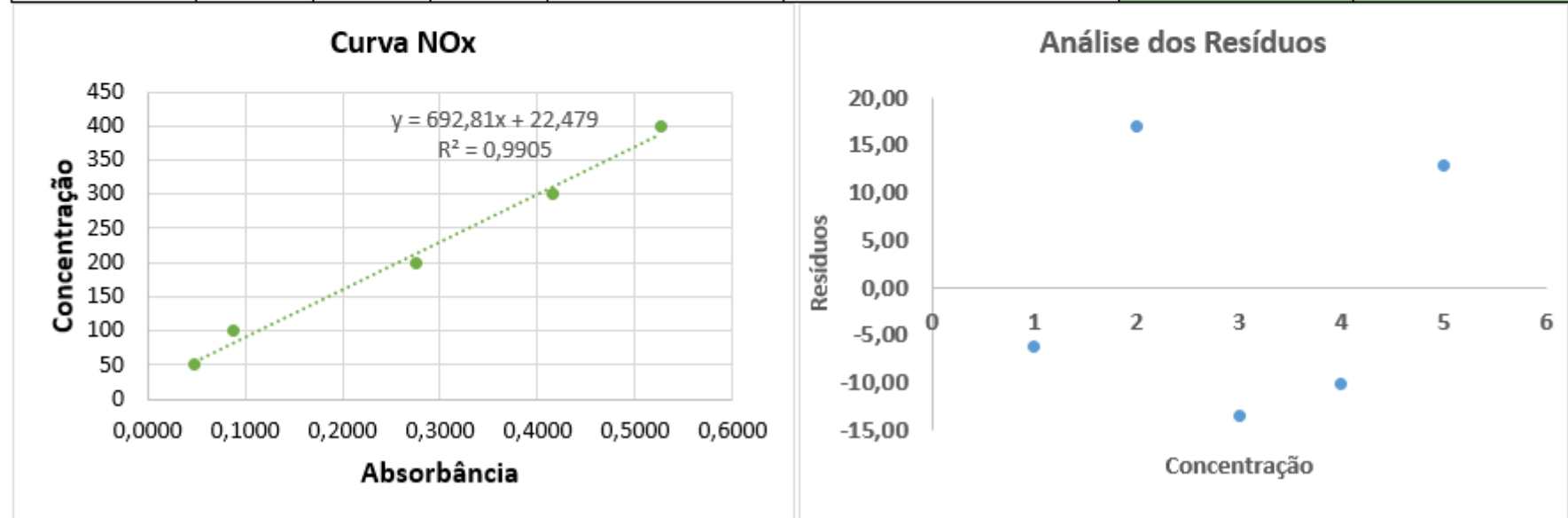
Assim conforme Brito et al, 2003, p.12 em um estudo realizado em análise de herbicidas em amostras de solo é possível afirmar: “[...] que o intervalo de trabalho escolhido guarda excelente relação linear com o sinal analítico, denotado pelos valores de coeficiente de correlação extremamente próximos de 1”. Tal estudo aponta coeficientes angulares apresentando valores elevados, indicando pequenas variações de concentrações e elevadas variações nos sinais medidos, garantindo de fato a diferença de concentrações muito próximas, com coeficientes de correlação superiores a 0,9.

Com base na comparação entre o estudo abordado por este trabalho com o estudo de caso na análise de herbicidas em amostras de solo, pode-se afirmar que ambos os estudos atendem ao requisito de linearidade, ambos mantendo-se com coeficiente de correlação maior que 0,99. Assim o limite em relação ao coeficiente de determinação do estudo, atendeu satisfatoriamente o critério de aceite com $r^2 \geq 0,90$, conforme previsto em DOQ CGCRE 008, 2003, p. 15.

Quadro 7 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação- LINEARIDADE

LINEARIDADE

Níveis de concentração	Respostas instrumentais			MÉDIA RESPOSTA INSTRUMENTAL (y)	Inclinação (a) = 692,811	Teste de Cochran Verificação de homogeneidade	Teste de Grubbs Verificação de Outliers
	R1	R2	R3				
50	0,048	0,049	0,048	0,049	Intercepto (b)= 22,479	C _{calc.} = 0,32	T _{calc.} = 1,15
100	0,087	0,089	0,086	0,087	R = 0,9952		
200	0,278	0,275	0,274	0,276	R ² = 0,9905	C _{tab.} = 0,68	T _{tab.} = 4,30
300	0,415	0,417	0,414	0,415		Resultado:	Resultado:
400	0,524	0,527	0,528	0,526		APROVADO	APROVADO



Fonte: Autoria Própria, 2017

4.1.2 LD e LQ

Para limites de detecção e quantificação ocorreu apenas o preparo de 10 brancos amostrais e sequentes leituras em espectrofotômetro das mesmas. A partir disso houve a aplicação dos cálculos matemáticos, conforme DOQ – CGCRE – 008, 2016, p. 13 e 16, obtendo-se como resultado de LD o valor de 22,49 µg e LQ 22,51 µg, conforme apresentados em quadro 8.

Os valores reportados foram considerados satisfatórios e suficientemente baixos, visto a coerência do sinal instrumental com a capacidade de atendimento do processo analítico do método em estudo (validação de NOx em amostras ambientais). Tal resultado apresenta coerência com estudos validativos ocorrentes em área de solos, considerando outras aplicabilidades técnicas e unidades expressivas, no entanto, mantendo valores suficiente baixos com coerência analítica (BRITO et al., 2003).

Quadro 8 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação – LD e LQ

Unidade do branco = µg	
Ordem de réplicas	Sinal do branco
1	0,034
2	0,032
3	0,032
4	0,030
5	0,030
6	0,034
7	0,032
8	0,033
9	0,039
10	0,036
Média	0,033
Desvio padrão (s)	0,027
Resposta instrumental de LD	0,0000131
Resposta instrumental de LQ	0,0000396

LD_{massa} = 22,488 µg	LQ_{massa} = 22,507 µg
---------------------------------------	---------------------------------------

Fonte: Autoria Própria, 2017

4.1.3 Exatidão/ Tendência

A análise de tendência pode ser realizada a partir do índice Escore Z, visto que o laboratório “x” apresentava MRC e seu respectivo certificado contendo a incerteza igual 5,28% do valor nominal do padrão de 189 mg. Para análise de tendência houve sucessivas diluições do padrão MRC de NO_x para elaboração de 7 réplicas para cada nível de concentração (baixo, médio e alto) de modo a atender a faixa de leitura disposta pela metodologia específica de ensaio.

Entretanto o requisito oficial de tendência para etapa de validação deu-se através do escore Z, no qual usou-se a média das 7 réplicas apresentadas por nível de concentração, usando o valor nominal de cada faixa de preparo e a incerteza do padrão em cada nível de concentração. A partir das informações, aplicou-se a equação 9 para obtenção do escore Z e assim determinar os valores nas três distintas concentrações. De acordo com a comparação máxima encontrada nas três faixas distintas, o maior resultado encontrado foi igual a 0,90 de índice escore Z, o que de fato demonstra ser inferior a 2, limite máximo de escore Z considerado aceito indicando satisfatoriedade no requisito, conforme ABNT NBR ISO/ IEC 17043. Tal requisito encontra-se em quadro 9.

4.1.4 Recuperação

Para o presente estudo foram desenvolvidas três réplicas de amostras não fortificadas para cada nível de concentração (baixo, médio e alto), essas amostras identificadas como C₂. A cada uma das réplicas nos três diferentes níveis de concentração foram adicionadas a mesma quantidade de analito, conhecido como índice de fortificação, esse denominado matematicamente como C₃. E a concentração final das amostras C₂ + C₃, em cada nível nas três distintas concentrações, deu-se o nome de C₁. Após aplicação de equação matemática 14 enfatizada por sub alíneas do tópico 3 (3.3.1.2.2), pode ser observado que os resultados individuais obtidos pelas três faixas de concentração (baixa, média e alta), atenderam aos limites de aceite, entre 80-120%, conforme níveis de recuperação aceitáveis recomendados pela ANVISA, 2003.

O ensaio de exatidão realizado para as diferentes concentrações investigadas

demonstrou a exatidão do método para a análise quantitativa do NOX a partir do sistema fortificado nas 3 distintas faixas de concentração. O nível de recuperação variou entre 111 a 117%, conforme indicado em quadro 9. Estes resultados demonstram que o método pode ser aplicado com segurança.

O sucesso do método quanto à eficiência na recuperação ocorreu devido à solubilidade e estabilidade do analito em sua matriz não sendo evidenciada a presença de emulsões ou quaisquer tipo de dispersões de componentes químicos. Outros estudos realizados, como é o caso do estudo de validação de método analítico por espectrofotometria UV para sistema emulsionado lipídico contendo Benznidazol (Streck et al.,2011), apresentam resultados de recuperação para diferentes concentrações de Benznidazol variando entre 102,1 a 103,8%, ou seja, demonstrando exatidão do métodos, sob mesmos critérios de aceite de recuperação.

Quadro 9 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação- TENDÊNCIA e RECUPERAÇÃO

TENDÊNCIA -ÍNDICE ESCORE Z

BAIXA CONCENTRAÇÃO	
Valor do laboratório (mg)	52,37
Valor do MRC (mg)	50
Incerteza do MRC	2,64
Z - score	0,90

MÉDIA CONCENTRAÇÃO	
Valor do laboratório (mg)	204,99
Valor do MRC (mg)	200
Incerteza do MRC	10,56
Z - score	0,47

ALTA CONCENTRAÇÃO	
Valor do laboratório (mg)	401,05
Valor do MRC (mg)	400
Incerteza do MRC	21,12
Z - score	0,05

Valor do MRC (mg)	189
Valor máximo de Z - score encontrado nas concentrações	0,90
Critério de aprovação = $Z \leq 2$	SATISFATÓRIO

RECUPERAÇÃO

BAIXA CONCENTRAÇÃO		
C1	R1	112,85
	R2	108,70
	R3	105,93
	média	109,16
C2	R1	51,58
	R2	50,88
	R3	50,19
	média	50,88
C3	R1	50
RECUPERAÇÃO (%)		117%
Faixa de aceitação		80% - 120%
Resultado		Satisfatório

MÉDIA CONCENTRAÇÃO		
C1	R1	254,88
	R2	269,43
	R3	262,50
	média	262,27
C2	R1	213,69
	R2	198,45
	R3	203,30
	média	205,15
C3	R1	50
RECUPERAÇÃO (%)		114%
Faixa de aceitação		80% - 120%
Resultado		Satisfatório

ALTA CONCENTRAÇÃO		
C1	R1	465,49
	R2	456,49
	R3	444,02
	média	455,33
C2	R1	406,30
	R2	395,90
	R3	397,29
	média	399,83
C3	R1	50
RECUPERAÇÃO (%)		111%
Faixa de aceitação		80% - 120%
Resultado		Satisfatório

Fonte: Autoria Própria, 2017

4.1.5 Precisão

A precisão pode ser comprovadas através de três formas distintas: Repetitividade, precisão intermediária e Reprodutibilidade, essa última comprovada através de ensaios interlaboratoriais ou participação de PEP's na área de ênfase.

Para avaliação de repetibilidade usou-se os mesmos resultados lidos na etapa de elaboração do Escore Z, já que se tratou de um mesmo analista, sobre as mesmas condições físicas e químicas. Realizado a leitura das amostras foi estabelecido a média e o desvio padrão obtido em cada uma das concentrações e o coeficiente de variação de cada concentração. Os resultados obtidos do coeficiente de variação mantiveram-se entre as faixas de 1,6 a 4,5%, menores que 5% (quadro 10), conforme previsto pela ANVISA em resolução RE 899, 2003.

Sequencialmente aplicou-se o cálculo de variância entre os resultados obtidos nas três diferentes concentrações e aplicabilidade de teste “t-Student”, conforme apresentado pelo quadro 10, para avaliar possíveis diferenças estatísticas. Tais resultados de cálculo de variância e resultado do teste “t”, que demonstraram $t_{\text{calc}} \leq t_{\text{tab}}$ para 95% de confiança, indicando semelhança entre valores e satisfatoriedade no resultado, conforme pode também ser visto em outro estudo na área de águas, desenvolvido pela Companhia Riograndense e Saneamento em um estudo de validação de método para quantificação de fitoplâncton (Muller et al., 2014).

Tais resultados serviram para cálculo de limite de repetibilidade e esse demonstrou resultado inferior a 2/3 do valor calculado de Horwitz, indicando um índice de repetibilidade aceite (ALBANO; RAYA RODRIGUEZ, 2015).

Para avaliação de precisão intermediária 3 analistas, em diferentes condições físicas e químicas, realizaram leituras em amostras de preparo e a partir desse momento foram prosseguiu-se conforme orientativas expressadas na repetitividade para determinação de seu limite que se manteve inferior ao limite de expressão por Horwitz, indicando satisfatoriedade também na precisão intermediária.

As técnicas de desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação também foram avaliadas na precisão intermediária, apresentado através das leituras amostrais em cada nível de concentração, valores de DPR mantendo-se entre 0,8 a 4,5%. Esses por sua vez também apresentaram valores menores que 5%, conforme previsto pela ANVISA em resolução RE 899, 2003.

O critério quanto ao atendimento de *HORRAT* (valores menores ou iguais a 2), um dos requisitos de avaliação de precisão intermediária, conforme apresentado pelo DOQ CGCRE 008, 2016, p. 25, também pode ser satisfeito visto a apresentação de valores extremamente inferiores a esse.

As variâncias em cada um dos níveis para diferentes operadores foram homogêneas (assumindo-se $\alpha = 0,05$), e a precisão intermediária também foi expressa a partir do desvio-padrão relativo de todos os resultados obtidos. Assim, os resultados obtidos para cada concentração investigada nos dois ensaios foram ainda submetidos ao teste *t* de *Student* para avaliar uma possível diferença estatística.

Conforme demonstrado em quadro 10, não houve diferença estatística ($p < 0,05$) entre os valores determinados na precisão intermediária com $T_{calc} \leq T_{tab}$. O resultado da análise estatística confirma a análise da precisão do método para os ensaios, conforme similaridade verificada através do estudo de validação de método analítico por espectrofotometria UV para sistema emulsionado lipídico contendo Benznidazol (Streck et al., 2011).

Quadro 10 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação - PRECISÃO

REPETIBILIDADE

BAIXA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados
1	56,43
2	54,35
3	52,96
4	51,58
5	50,88
6	50,19
7	50,19
Média	52,37
Desvio padrão	2,35
(DPR) Coeficiente de Variação	4,5%

MÉDIA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados
1	198,45
2	215,08
3	209,54
4	213,69
5	198,45
6	203,30
7	196,37
Média	204,99
Desvio padrão	7,75
(DPR) Coeficiente de Variação	3,8%

ALTA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados
1	409,07
2	402,14
3	391,05
4	406,30
5	395,90
6	397,29
7	405,60
Média	401,05
Desvio padrão	6,51
(DPR) Coeficiente de Variação	1,6%

Valor de Horwitz:	2
Valor nominal:	219,47
Teste T	
S_{calc}^2	0,0003
T_{calc}	0,0000
t_{tab}	2,1009
Resultado:	Aprovado
Lim. Repetitividade	0,000
Aceitação:	Satisfatório

PRECISÃO INTERMEDIÁRIA

BLOCO 1

Data: 07/07/2017	
Analista: Janaína	
Equipamento: EQ XX	
BAIXA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados
1	56,43
2	54,35
3	52,96
4	51,58
5	50,88
6	50,19
7	50,19
média	52,37
Desvio padrão	2,35
(DPR) Coeficiente de Variação	4,5%

BLOCO 2

Data: 10/07/2017	
Analista: Janaína	
Equipamento: EQ XX	
MÉDIA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados
1	198,45
2	215,08
3	209,54
4	213,69
5	198,45
6	203,30
7	196,37
média	204,99
Desvio padrão	7,75
(DPR) Coeficiente de Variação	3,8%

BLOCO 3

Data: 11/07/2017	
Analista: Janaína	
Equipamento: EQ XX	
ALTA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados
1	409,07
2	402,14
3	391,05
4	406,30
5	395,90
6	397,29
7	405,60
média	401,05
Desvio padrão	6,51
(DPR) Coeficiente de Variação	1,6%

BLOCO 1		BLOCO 2		BLOCO 3	
Data: 11/07/2017		Data: 07/07/2017		Data: 11/07/2017	
Analista: Mauro		Analista: Mauro		Analista: Mauro	
Equipamento: EQ XX		Equipamento: EQ XX		Equipamento: EQ XX	
BAIXA CONCENTRAÇÃO		MÉDIA CONCENTRAÇÃO		ALTA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados
1	52,96	1	198,45	1	402,83
2	52,96	2	200,53	2	382,05
3	50,88	3	193,60	3	399,37
4	50,88	4	194,30	4	387,59
5	49,50	5	212,31	5	413,22
6	51,58	6	191,53	6	387,59
7	55,04	7	203,30	7	395,90
Média	51,97	Média	199,15	Média	395,51
Desvio padrão	1,83	Desvio padrão	7,13	Desvio padrão	10,72
(DPR) Coeficiente de Variação	3,5%	(DPR) Coeficiente de Variação	3,6%	(DPR) Coeficiente de Variação	2,7%
BLOCO 1		BLOCO 2		BLOCO 3	
Data: 10/07/2017		Data: 11/07/2017		Data: 07/07/2017	
Analista: André		Analista: André		Analista: André	
Equipamento: EQ XX		Equipamento: EQ XX		Equipamento: EQ XX	
BAIXA CONCENTRAÇÃO		MÉDIA CONCENTRAÇÃO		ALTA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados
1	50,88	1	196,37	1	393,13
2	52,27	2	195,68	2	400,06
3	50,19	3	194,30	3	396,60
4	52,96	4	199,15	4	390,36
5	54,35	5	200,53	5	394,52
6	48,81	6	192,22	6	394,52
7	49,50	7	197,07	7	397,29
Média	51,28	Média	196,47	Média	395,21
Desvio padrão	2,07	Desvio padrão	2,81	Desvio padrão	3,12
(DPR) Coeficiente de Variação	3,9%	(DPR) Coeficiente de Variação	1,4%	(DPR) Coeficiente de Variação	0,8%

Precisão intermediária – Baixa Concentração	
Média	51,87
Desvio padrão	2,07
(DPR) Coeficiente de Variação	4,0%

Precisão intermediária – Média Concentração	
Média	200,20
Desvio padrão	6,30
(DPR) Coeficiente de Variação	3,1%

Precisão intermediária – Alta Concentração	
Valor nominal:	219,47
Desvio padrão	7,46
(DPR) Coeficiente de Variação	1,9%

Nível	Variâncias (teste F; $gl_1 = gl_2 = 4$)	DPR - repetitividade		DPR - precisão intermediária	
Baixo	Variâncias homogêneas	4,5%	Aprovado	3,9%	Aprovado
Médio	Variâncias homogêneas	3,8%	Aprovado	3,5%	Aprovado
Alto	Variâncias homogêneas	2,7%	Aprovado	1,9%	Aprovado

Valor de Horwitz:	2
Valor nominal:	216,44
Teste T	
$S^2_{a, b}$	0,0003
$T_{calc.}$	0,0000
$T_{tab.}$	2,00
Resultado:	Aprovado
Lim. repetitividade	0,000
Aceitação:	Satisfatório

Fonte: Autoria Própria, 2017

4.1.6 Síntese referente a validação

As itens de validação referentes às etapas de linearidade e determinação de LD e LQ foram realizados em mesma data. Para a avaliação dos itens de, precisão, recuperação e tendência foram necessárias primeiramente a diluição do padrão de referência em três distintas concentrações para proceder com os testes. Os testes ocorreram em mesma data, porém a precisão intermediária demandou mais dias de testes para a finalização, bem como os ensaios de recuperação.

Após realizadas as validações conforme orientativo expresso em DOQ 008 da CGCRE, pode ser observado através do quadro 11, que todos os parâmetros de validação aplicáveis as técnicas analíticas em estudo mantiveram-se dentro dos critérios de aceite pré definidos conforme referências de citação já abordadas, confirmando adequação do método para o uso pretendido. Logo é possível se afirmar que:

- Linearidade com coeficiente de determinação foi $0,99 > 0,95$ (critério mínimo de aceite de linearidade), Teste de Grubbs demonstrando ausência de *outliers* apresentado por valores de teste “T” calculado inferiores a teste “T” tabelado, Teste de Cochran apresentando ausência de heterocedastidade, indicando comportamento não tendencioso, através da aplicação do Teste “F”. Desse modo o quesito de linearidade demonstra satisfatoriedade.
- Precisão com valores calculados de desvio padrão de repetibilidade ou de precisão intermediária, mantendo-se inferiores ao critério máximo de 20% para os três níveis de concentração testados, demonstrando desse modo atendimento ao requisito.
- LD e LQ não apresentam critérios de aceite, apenas são registrados.
- Tendência com valor máximo de escore Z encontrado em diferentes faixas de concentração, como sendo $0,90 \leq 1$, considerando o laboratório como adequado ao atendimento da tendência do método.
- Para os ensaios de recuperação é admissível valores de 80 à 120% de recuperação analítica. Assim tem-se os valores quanto a esse quesito mantendo-se de 110 à 120%, indicando satisfatoriedade quanto ao atendimento do item de recuperação.

Para nenhum dos itens avaliados no processo de validação apresentou resultados grosseiros ou incoerentes ao longo do processo, não havendo a necessidade de medidas cautelares ou corretivas que demandassem uma análise mais crítica do processo. Desse modo, é possível assegurar que para o requisito da garantia de qualidade de validação de métodos, o laboratório em processo de acreditação se encontra conforme orientações emanadas da ISO/IEC 17025.

Quadro 11 - Óxidos de Nitrogênio -Técnica Colorimétrica e Resultados de Validação

Tabela de Resultados					
Parâmetros		Critérios	Resultado		Avaliação
Robustez		Não Aplicável	#VALOR!		Não Aplicável
Linearidade (Valor mínimo de r^2 permitido)		0,95	0,9905		aprovado
Linearidade - Ausência de outliers		Teste de Grubbs	T tabelado >= T Calculado		aprovado
Linearidade - Variância homogêneas		Teste de Cochran	F calculado < F tabelado		aprovado
Repetitividade - Nível baixo (Valor máximo DPR)		20%	4,5%		aprovado
Repetitividade - Nível médio (Valor máximo DPR)		20%	3,8%		aprovado
Repetitividade - Nível alto (Valor máximo DPR)		20%	2,7%		aprovado
Precisão Intermediária - Nível baixo		20%	3,9%		aprovado
Precisão Intermediária - Nível médio		20%	3,5%		aprovado
Precisão Intermediária - Nível alto		20%	1,9%		aprovado
Limite de Detecção - LD	CETESB L 9.229	Não Aplicável	22,49	µg	Não Aplicável
Limite de Detecção - LD	0,00	Não Aplicável		0,00	não avaliado
Limite de Quantificação - LQ	CETESB L 9.229	Não Aplicável	22,51	µg	Não Aplicável
Limite de Quantificação - LQ	0,00	Não Aplicável		0,00	não avaliado
Exatidão - Recuperação Nível Baixo		80% - 120%	117%		aprovado
Exatidão - Recuperação Nível Médio		80% - 120%	114%		aprovado
Exatidão - Recuperação Nível Alto		80% - 120%	111%		aprovado
Exatidão - MRC		z score < 2	0,90		Aprovado
Resultado de Incerteza (%)		Não Aplicável	1,25%		Aprovado
Conclusões:					
MRC - Óxidos de Nitrogênio - Provedor: "y" - N° Certificado: xxxx, Cód. Produto: E034-xxxx- Conc. Atual = 189mg/dscm + 5,28% (incerteza).					
Espectrofotômetro Digital - Modelo: Femto 700 Plus - Cert. N° xxx/17, capacidade: Comprimento de onda UV-VIS 195-1100nm					

Fonte: Autoria Própria, 2017.

4.2 Incertezas

Por tratar-se de processos diferentes, sob condições e dias distintos, os processos sempre se apresentaram desiguais, com diferentes parcelas contributivas de incertezas. A partir desse exercício prévio, estabeleceu-se o desenvolvimento da elaboração de testes experimentais das planilhas de incertezas, com suas devidas conexões.

Através das planilhas de cálculos de incertezas pode-se observar que a variável de parcela mais contributiva para a incerteza da taxa de emissão, provém da parcela parcial oriunda da concentração essa composta por duas variáveis na qual a parcela de maior impacto é o volume da amostra nas CNTP, com variável de contribuição expressiva do processo de incerteza associada através de pressão lida no barômetro. No entanto tais contribuições propiciaram percentuais elevados no processo de composição parcial de incertezas, porém em termos de valores reais contextualizado de modo geral saliente que o resultado da incerteza expandida proveniente do processo de NOx foi de apenas 1,25% do valor de referência encontrado em forma de taxa de emissão (kg/h) para ensaios de NOx, o que demonstra baixo índice de incertezas com relação ao parâmetro de análise.

Em um outro estudo realizado por Campino de laCruz, Rodrigues, Couto e Cunha(2010), para a determinação da incerteza de medição em análise cromatográfica, há registros de que a incerteza expandida correspondeu a 10% do valor médio da fração mássica encontrado para o carbamato de etila, o que de fato já era esperado para a faixa de fração mássica. Assim é possível afirmar que embora tratam-se de processos distintos, ocorrem semelhanças entre os resultados das incertezas expandidas presentes nos estudos.

Através das planilhas pode-se evidenciar que as distribuições de probabilidade foram retangulares, quando associadas diretamente a equipamentos, com divisor igual a 1,73, ou distribuições *t-Student* quando resultantes de processos herdados (calculáveis), no qual calculam-se os divisores.

A íntegra do desenvolvimento de elaboração da incerteza para NOx, está disponível conforme quadro 12.

Quadro 12 - Técnica colorimétrica – Incertezas

Cálculo do volume nas condições normais, em base seca											
Modelo matemático:				$V_{an} = \frac{T \cdot (V_f - V_a)}{P} \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_i}{T_i} \right)$				Dados de entrada:		Resultado	
				T		273,00		1559,67		mL	
				V _f		2240,50					
				V _a		25,00					
				P		760,00					
				P _f		761,74					
				T _f		296,80					
				P _i		181,40					
				T _i		299,00					
<p>Onde:</p> <p>V_{an} = volume da amostra nas CNTP, base seca, em mL</p> <p>T = temperatura absoluta, 273°K</p> <p>P = pressão absoluta padrão, 760 mmHg</p> <p>V_f = volume do frasco de coleta, em mL</p> <p>V_a = volume da solução absorvente, em mL</p> <p>P_f = pressão absoluta final do frasco de coleta, em mmHg</p> <p>P_i = pressão absoluta inicial do frasco de coleta, em mmHg</p> <p>T_f = temperatura absoluta final do frasco de coleta, °K</p> <p>T_i = temperatura absoluta inicial do frasco de coleta, °K</p>											
Fontes de incerteza				Distribuição de probabilidade			Coeficiente de sensibilidade	Contribuição para incerteza - u _i	Parcela de Contribuição (%)	v _i ou v _{exp}	
Origem	Fonte	Valor de entrada	Unidade	Tipo	Divisor	Incerteza Padrão					
V _f	Incerteza balão	5,00	ml	retangular	1,73205	2,88675	0,70	2,009547344	6,13%	∞	
V _a	Incerteza pipeta	0,050	ml	retangular	1,73205	0,02887	62,39	1,800956329	4,93%	∞	
P _f	Incerteza manômetro	0,100	mm	retangular	1,73205	0,05774	2,05	0,118214006	0,02%	∞	
T _f	Incerteza termômetro	0,100	°C	retangular	1,73205	0,05774	5,25	0,303395608	0,14%	∞	
P _i	Incerteza barômetro	1,510	mm Hg	retangular	1,73205	0,87180	8,60	7,495711294	85,34%	∞	
T _i	Incerteza termômetro	-0,500	°C	retangular	1,73205	-0,28868	5,22	-1,505816329	3,44%	∞	
Incerteza Combinada (u _c)								8,114	100%	∞	
Incerteza Expandida (U)								k: 2,00	16,228	mL	∞
Expressão do resultado:											
1559,67 ± 16,23 mL											

CURVA DE CALIBRAÇÃO

Padrões	Sinal (Abs)	Concentração	Sinal Calculado	Resíduo	Concentração Calculada	
Padrão 1	0,000	0,000	0,870	0,870	-0,001	0,000
Padrão 2	0,064	50,000	52,673	2,673	0,061	0,006
Padrão 3	0,124	100,000	101,239	1,239	0,122	0,012
Padrão 4	0,174	150,000	141,711	-8,289	0,184	0,017
Padrão 5	0,254	200,000	206,465	6,465	0,246	0,025
Padrão 6	0,361	300,000	293,075	-6,925	0,370	0,036
Padrão 7	0,498	400,000	403,967	3,967	0,493	0,050
Padrão 8						0,000
		Limite Inferior	Limite Superior			
Coefficiente angular (b)	809,432	793,018	825,845	número de pontos	7	
Coefficiente Linear (a)	0,870	-3,484	5,224			
R ²	0,998			S =	6,060473	
Erro Padrão	6,060					

$$\text{Concentração (mg/kg)} = \frac{\text{área} - 0,86979}{809,43153}$$

O cálculo de desvio padrão de x_{prev} é dado por:

$$u(x_{prev}) = \sqrt{c_y^2 u^2(y) + c_{b0}^2 u^2(b0) + c_{b1}^2 u^2(b1) + 2c_{b0}c_{b1}u(b0)u(b1)r_{b0,b1}}$$

$$y = a + b.x$$

onde: y é o sinal
x é a concentração prevista
b0 e b1 são os coeficientes da reta

$$u_0(x_{prev}) = 0,004622341$$

$$r_{b0,b1} = -0,794329416$$

$$u(a) = 2,177006276$$

$$u(b) = 8,20665821$$

$$u(y) = 3,499016$$

Estimativas		
Dados	de Entrada	Unidade
x_{prev}	163,500	mg/L
Número de injeções da amostra		
	3	

Quantidade de Nox na amostra em ug

Modelo matemático:

$$m_{NOx} = 2 . m . F$$

Dados de entrada:	
massa NOx(µg)	81,750
Fator de diluição	1,00

Resultado	
163,500	ug

∞

Onde: **m_{NOx}** = massa total de NOx, como NO2, contido na amostra de gás em µg**m** = massa de NO2 obtida na curva de calibração do espectrofotômetro, em µg**F** = fator de diluição (somente for necessária a diluição da amostra para reduzir a absorbância na faixa de calibração)

Fontes de incerteza				Distribuição de probabilidade			Coeficiente de sensibilidade	Contribuição para incerteza - u_i	Parcela de Contribuição (%)	$v_{100} ou v_{95}$
Origem	Fonte	Valor de entrada	Unidade	Tipo	Divisor	Incerteza Padrão				
m	incerteza certificado de calibração espectro	0,010	abs	retangular	1,732050808	0,00577	2,00	0,011547005	4,14%	∞
m	incerteza da curva de calibração	0,0046	abs	t-student	2,236067977	0,00207	2,00	0,004134348	0,53%	4
m	desvio padrão da carta controle	0,0277	abs	t-student	1	0,02770	2,00	0,0554	95,33%	19
Incerteza Combinada (u_c)								0,057	100%	21
Incerteza Expandida (U)							k:	2,13	0,121	

Expressão do resultado:		
163,500	±	0,121 ug

Concentração de Nox na amostra em mg/Nm³

Modelo matemático:

$$C_{NO_x} = \frac{m_{NO_x}}{V_{an}} \cdot 10^3$$

Dados de entrada:	
m_{NO_x}	163,500
V_{an}	1559,67

Resultado	
104,83	mg/Nm ³

Onde:*CNOx* = concentração de óxidos de nitrogênio como NO₂, nas CNTP, base seca, em mg/Nm³*mNOx* = massa total de NO_x, como NO₂, contido na amostra de gás em µg*V_{an}* = volume da amostra nas CNTP, base seca, em mL

Origem	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade			Coeficiente de sensibilidade	Contribuição para incerteza - u_i	Parcela de Contribuição (%)	$V_{j ou V_{er}}$
	Fonte	Valor de entrada	Unidade	Tipo	Divisor	Incerteza Padrão				
m_{NO_x}	Incerteza herdada	0,1210	ug	t-student	2,13	0,05674	0,64	0,036380295	0,44%	21
V_{an}	Incerteza herdada	16,2285	Ncm ³	t-student	2,00	8,11424	0,06721	0,545378571	99,56%	∞
Incerteza Combinada (u_c)								0,547	100%	∞
Incerteza Expandida (U)							k: 2,00	1,093	mg/Nm³	

Expressão do resultado:

104,83 ± 1,09 mg/Nm³

Massa molecular base úmida

Modelo matemático: $M_{úmida} = M_{seca} (1 - U) + (18 U)$

Onde: ***MMS*** massa molecular base seca
U umidade

Dados de entrada:	
MMs	29,14
U	0,0577

Resultado
28,50 g*/g/mol

∞

Fontes de incerteza				Distribuição de probabilidade			Coeficiente de sensibilidade	Contribuição para incerteza	V _i ou V _{eff}
Origem	Fonte	Valor de entrada	Unidade	Tipo	Divisor	Incerteza Padrão			
<i>MMs</i>	Incerteza herdada	1,2486	%	t-student	2,00	0,62430	-0,06	-0,03602211	∞
<i>U</i>	Incerteza herdada	0,0006	%	t-student	2,00	0,00030	-11,14	-0,003342	∞
Incerteza Combinada (u _c)								0,0362	∞
Incerteza Expandida (U)							k: 2,00	0,0724	

Expressão do resultado:

28,50	±	0,07 g*/g/mol
-------	---	---------------

Pressão da chaminé

Modelo matemático:
$$P_c = P_{atm} + \left(\frac{P_{est}}{13,6}\right)$$

Onde:

P_{atm} é a pressão atmosférica
 P_{est} é a pressão estática na chaminé

Dados de entrada:	
Patm	756,40
Pest	6,00

Resultado
756,84 mmHg

∞

Fontes de incerteza				Distribuição de probabilidade			Coeficiente de sensibilidade	Contribuição para incerteza	V _i ou V _{eff}
Origem	Fonte	Valor de entrada	Unidade	Tipo	Divisor	Incerteza Padrão			
P_{atm}	Incerteza barômetro	1,5100	mmHg	retangular	1,732051	0,87180	1,00	0,871799	∞
P_{est}	Incerteza manômetro	0,0000	mmH ₂ O	retangular	1,732051	0,00000	0,07	0	∞
Incerteza Combinada (u _c)								0,87	∞
Incerteza Expandida (U)							k: 2,00	1,74	

Expressão do resultado:

756,84 ± 1,74 mmHg

Velocidade da chaminé (m/min)									
Modelo matemático:									
$V_c = 2098,2 \cdot C_p \cdot \sqrt{\frac{T_c}{P_c \cdot M_{Mu}}} \cdot \sqrt{\Delta P}$									
Onde:									
<i>C_p é a calibração do tubo de Pitot</i>									
<i>T_c é a temperatura na chaminé</i>									
<i>P_c é a Pressão na chaminé</i>									
<i>M_{mu} é a massa molecular na base úmida</i>									
<i>ΔP é a média das pressões lidas</i>									
Dados de entrada:							Resultado		
C _p							0,83		
T _c							341,75		
P _c							756,84		
M _{mu}							28,50		
ΔP							3,03		
							665,40 m/min		
∞									
Fontes de incerteza				Distribuição de probabilidade			Coeficiente de sensibilidade	Contribuição para incerteza	v _i ou v _{eff}
Origem	Fonte	Valor de entrada	Unidade	Tipo	Divisor	Incerteza Padrão			
C _p	Incerteza tubo de Pitot	0,0060	adi	retangular	1,73205	0,00346	801,49	2,77646	∞
T _c	Incerteza Termopar	-2,0000	K	retangular	1,73205	-1,15470	1,95	-2,24825	∞
P _c	Incerteza herdada	1,7436	mmHg	t-student	2,00	0,87180	0,88	0,76647	∞
M _{mu}	Incerteza herdada	0,0724	g/gmol	t-student	2,00	0,03618	23,35	0,84462	∞
ΔP	Incerteza manômetro	0,00	mmH ₂ O	retangular	1,73205	0,00000	219,26	0,0	∞
Incerteza Combinada (u _c)								3,75	∞
Incerteza Expandida (U)							k:	2,00	7,50
Expressão do resultado:									
665,40 ± 7,50 m/min									

Vazão do Efluente (m³/h)

Modelo matemático: **$V_{aecc} = A_c \cdot V_c \cdot 3600$**

Onde:

V_{aecc} = vazão da chaminé em m³/h
 A_c = área da chaminé em m²
 V_c = velocidade da chaminé em m/min

Dados de entrada:		Resultado
Vc (m/min)	665,40	1253,61 m³/h
Ac	0,03	

Fontes de incerteza				Distribuição de probabilidade			Coeficiente de sensibilidade	Contribuição para incerteza - u_i	Parcela de Contribui	ν_i ou ν_{eff}	
Origem	Fonte	Valor de entrada	Unidade	Tipo	Divisor	Incerteza Padrão					
Vc	Incerteza herdada	7,5004	m³/h	t-student	2,00	3,75022	1,88	7,065418093	99,83%	∞	
Tipo A	Desvio padrão de leituras	0,5000	Nm³/h	t-student	1,73205	0,28868	1,00	0,288675135	0,17%	2	
Incerteza Combinada (u_c)								7,071	100%	∞	
Incerteza Expandida (U)							k:	2,00	14,143	0	∞

Expressão do resultado:	
1253,61 ±	14,14 m³/h

Vazão do Efluente (Q_{nbs})

Modelo matemático:

$$Q_{nbs} = \frac{0,3592 * Q * P * (1 - Bag)}{T}$$

Onde:

Q_{nbs} = vazão do efluente em normal base seca em Nm³/h*Q* é a vazão do efluente nas condições da chaminé*P* é a pressão absoluta do gás na chaminé ou duto*T* é a temperatura média do gás na chaminé ou duto*Bag* é a umidade dos gases

Dados de entrada:	
Q(m ³ /h)	28422,66
P(mmHg)	756,80
T(K)	341,80
Bag(adm)	0,05

Resultado
21404,95 Nm ³ /h

Origem	Fontes de incerteza			Distribuição de probabilidade			Coeficiente de sensibilidade	Contribuição para incerteza - u _i	Parcela de Contribuição (%)	ν _i ou ν _{eff}	
	Fonte	Valor de entrada	Unidade	Tipo	Divisor	Incerteza Padrão					
Q	Incerteza herdada	14,1426	m ³ /h	t-student	2,00	7,07131	0,75	5,325367268	0,48%	∞	
P	Incerteza herdada	1,7436	mmHg	t-student	2,00	0,87180	28,28	24,65752208	10,37%	∞	
T	erro máximo admissível	-2,0000	°C	retangular	1,73205	-1,15470	62,62	-72,31219491	89,15%	∞	
Tipo A	Desvio padrão de leituras	0,5000	Nm ³ /h	t-student	1,73205	0,28868	1,00	0,288675135	0,00%	2	
Incerteza Combinada (u _c)								76,586	100%	∞	
Incerteza Expandida (U)								k: 2,00	153,17	0	∞

Expressão do resultado:

21404,95 ± 153,17 Nm³/h

Taxa de emissão de NOx na amostra em kg/h

Modelo matemático $T_{NOx} = C_{NOx} \cdot Qnbs \cdot 10^{-6}$

Dados de entrada:	
C _{NOx}	104,83
Qnbs	21404,95

Resultado
2,24 kg/h

Onde:

CNOx = concentração de óxidos de nitrogênio como NO2, nas CNTP, base seca, em mg/Nm³
mNOx = massa total de NOx, como NO2, contido na amostra de gás em µg
Van = volume da amostra nas CNTP, base seca, em mL

Fontes de incerteza				Distribuição de probabilidade			Coeficiente de sensibilidade	Contribuição para incerteza - u _i	Parcela de Contribuição (%)	v _i ou v _{eff}	
Origem	Fonte	Valor de entrada	Unidade	Tipo	Divisor	Incerteza Padrão					
C _{NOx}	Incerteza herdada	1,0932	mg/Nm ³		2,00	0,54659	0,02	0,011699745	67,99%	∞	
Qnbs	Incerteza herdada	153,1730	Nm ³ /h		2,00	76,58649	0,00	0,008028531	32,01%	∞	
Incerteza Combinada (u _c)								0,0141895	100%	∞	
Incerteza Expandida (U)								k: 2,00	0,028	0	

Expressão do resultado:		
2,24	±	2,8E-02 Kg/h

Fonte: Autoria Própria, 2017.

4.3 Garantia de Qualidade

4.3.1 Controles Externos

4.3.1.1 Fase I – Pré-testes – Testes de Homogeneidade e Estabilidade

A fase de pré-testes foi realizada por equipe técnica vinculada ao programa piloto de ensaios de proficiência na área ambiental. Tal etapa ocorreu de modo a ser fator limitante no processo de continuidade do programa.

De fato a fase apresentou resultados otimistas em relação aos critérios requeridos. No entanto os resultados teóricos dessa fase não serão mencionáveis nesse trabalho, pois se referem a dados estatísticos, conforme requeridos através da ISO GUIA 35, exclusivamente a provedores de ensaios de proficiência como o caso da Rede Metrológica do RS.

4.3.1.2 Fase II – Participação do PEP – Testes de Homogeneidade e Estabilidade

Para atendimento de critério quanto a homogeneidade, a norma ISO/DIS 13528 (ISO, 2005), prevê que o desvio entre as amostras (s_s) devem ser menores que 0,3 vezes o desvio do grupo dos laboratórios participantes (desvio robusto). Dessa forma obteve-se como desvio entre amostras (10,42), menor que, 0,3 vezes o desvio do grupo de laboratórios participantes (134,56), indicando homogeneidade amostral, conforme apresentado em quadro 13.

Em relação ao atendimento do critério de estabilidade também seguiu orientações constadas na norma ISO/DIS 13528 (ISO, 2005) onde, o módulo da diferenças média obtidas pelos testes de homogeneidade e estabilidade ($|x-y|$) e da média obtida no teste de estabilidade deve ser menor ou igual do que 0,3 vezes o desvio do grupo de laboratórios participantes para o parâmetro que está sendo avaliado. Assim o resultado obtido através do módulo da diferenças média obtidas no teste de homogeneidade e estabilidade foi de 27,78 suficientemente menor que 0,3 vezes o desvio do grupo de laboratórios participantes igual a 134,56, conforme apresentado em quadro 13. Portanto, as amostras foram consideradas estáveis.

Os resultados encontrados referentes aos testes de homogeneidade e

estabilidade pelo presente estudo encontram-se de acordo com outros estudos. Entre semelhanças presentes em outros estudos destaca-se o estudo de diagnóstico da qualidade analítica na quantificação de cianobactérias que foi desenvolvido por Muller, Raya – Rodriguez e Cybis (2010), que apresentam também os resultados estatísticos referentes as variáveis significativas (desvio entre as amostras, desvio do grupo dos laboratórios participantes e diferenciadas média obtidas pelos testes de homogeneidade e estabilidade) e afirmam haver homogeneidade e estabilidade amostral.

A íntegra dos desenvolvimentos e resultados teóricos dessa etapa, encontram-se disponíveis através do quadro 13. Assim têm-se os processos de testes de *Homogeneidade e Estabilidade em amostras de PEP's* para amostras de NOx.

Quadro 13 - Resultados dos testes de homogeneidade e estabilidade em amostras de ensaios de proficiência – técnica colorimétrica

ÓXIDOS DE NITROGÊNIO - Método CETESB L 9.229												
TESTE DE HOMOGENEIDADE				TESTE DE ESTABILIDADE								
Data: 29/06/2017				Data: 07/07/2017								
Amostras	Via 1 (mg/Nm ³)	Via 2 (mg/Nm ³)	Média (mg/Nm ³)	Amplitudes	Amostras	Via 1 (mg/Nm ³)	Via 2 (mg/Nm ³)	Média (mg/Nm ³)				
1	339,616	323,774	331,695	15,842	1	385,922	372,518	379,22				
2	327,43	339,616	333,523	12,186	10	361,55	376,174	368,862				
3	328,648	334,741	331,695	6,093	OBS: Das amostras dos testes de homogeneidade, foram selecionadas 2 amostras aleatoriamente, conforme orientações da ISO 13528, para execução dos testes de estabilidade das amostras deste Ensaio de Proficiência.							
4	354,239	349,365	351,802	4,874								
5	355,458	334,741	345,099	20,716								
6	361,55	342,053	351,802	19,497								
7	363,988	346,927	355,458	17,06								
8	359,113	370,081	364,597	10,967								
9	317,681	365,206	341,444	47,525								
10	367,643	343,272	355,458	24,372								
Média Geral do teste de hom. (mg/Nm ³)				346,257					Média das médias do teste de estabilidade (y) (mg/Nm ³)		374,041	
Desvio das médias (sx)				11,44					Média das médias do teste de homogeneidade (x) (mg/Nm ³)		346,257	
Desvio dentro das amostras (sw)				6,669	Desvio robusto (do grupo de laborat. do EP)		448,52					
Desvio entre as amostras (ss)				10,423	0,3 * Desvio Robusto		134,555					
Desvio robusto (do grupo de laborat. do EP)				448,517	Diferença entre as médias x-y		27,784					
0,3 * DesvioRobusto				134,555	Critério de Aceitação: Para as amostras serem consideradas estáveis, o módulo da diferença das média obtidas no teste de homogeneidade e da média obtida no teste de estabilidade deve ser menor ou igual do que 0,3*Desvio do grupo de laboratórios participantes para o parâmetro que está sendo avaliado.							
Critério de Aceitação: Para as amostras serem consideradas homogêneas, o desvio entre as amostras (ss) deve ser menor do que 0,3*Desvio do grupo de laboratórios participantes para o parâmetro que está sendo avaliado.				Resultado de Homogeneidade = APROVADO								
Resultado de Homogeneidade = APROVADO				Resultado de Estabilidade = APROVADO								

Fonte: Rede Metrológica RS, 2017.

4.3.1.3 Participação em Ensaios de Proficiência – PEP's

Para os ensaios de proficiência os quais foram desenvolvidos em parceria com a Rede Metrológica do RS é possível observar o quadro 14 com o diagnóstico abaixo:

Quadro 4 - Diagnóstico de participação em Programa Piloto de Proficiência

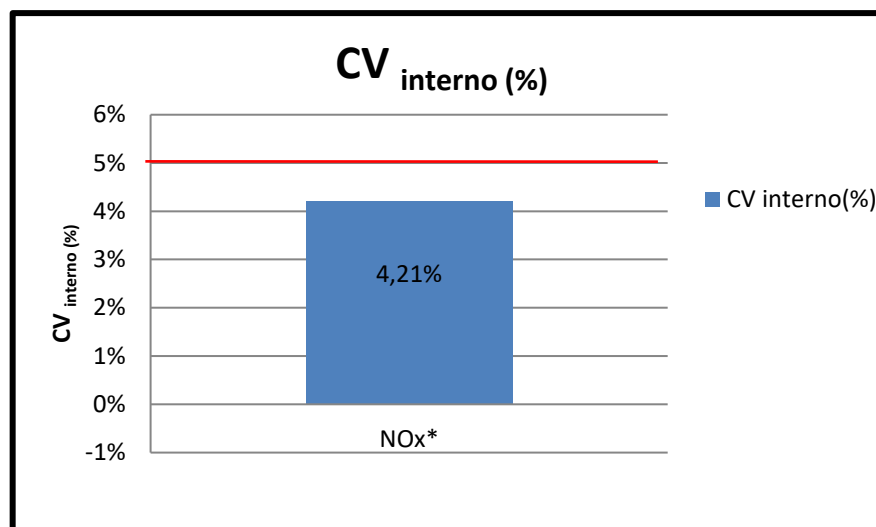
Código do Ensaio	Método Analítico	Resultados em (mg/Nm ³)			Média das vias mg/Nm ³	Valores de Referência mg/Nm ³	Desvio Padrão	CV _{interno} (%)	z score da Média – Exatidão
		1ª via	2ª via	3ª via					
NOx ¹	CETESB L9.229	366,42	337,18	348,15	350,58	406,90	14,77	4,21	-

Fonte: Autoria própria, 2017.

Nota-se através do quadro que o laboratório “x” realizou os ensaios em triplicata e remeteu os valores de seus resultados. O desvio obtido entre as três leituras foi um subsídio para cálculo de coeficiente de variação interna apresentada pelas leituras, e a média dos resultados comparados estatisticamente do valor de referência deu origem ao desvio padrão dos resultados emitidos pelo laboratório “x”. Porém o provedor não realizou a avaliação de desempenho da Exatidão devido ao número baixo índice de laboratórios que reportaram os resultados, conforma a norma ISO 13528 deve-se analisar os resultados com mais de 12 laboratórios participantes.

Através da figura 5 apresentada a seguir, é possível visualizar que para avaliação de precisão com Coeficiente de Variação interno inferior a 5%, o que classifica como satisfatório o laboratório participante para precisão (repetibilidade). Já com relação ao índice Escore Z, os resultados foram inconclusivos, pois o provedor do PEP não realizou a avaliação de desempenho da Exatidão devido ao número de laboratórios que enviaram os resultados ter sido <12, o que impossibilita a realização do cálculo de acordo com a norma ISO 13528.

Figura 5– Avaliação de Precisão – Coeficiente de Variação Interno (%)



Fonte: Autoria Própria, agosto 2017.

O objetivo do PEP em emissões atmosféricas foi elaborar padrões a partir de metodologias nacionais e matriz água abrangendo alguns ensaios como é o caso dos óxidos de nitrogênio, pertencente ao escopo de acreditação. De fato o laboratório "x", participou ativamente e integralmente dos ensaios de proficiência abrangente do PEP em emissões atmosféricas, porém não houve reporte de resultados de índice Escore Z em exclusividade para ensaio de NOx.

No entanto conforme já esclarecido anteriormente, algumas metodologias nacionais condizem com as internacionais e para o parâmetro de NOX o laboratório "x" já havia comprovado proficiência. Porém por atuar diretamente no GT do PEP, optou em participar de todos os ensaios, inclusive de NOx, para fim exclusivo de monitoramento de seu processo para ensaios já proficientes. Assim, para ensaio de Óxidos de Nitrogênio, por exemplo, o laboratório "x" já havia participado em setembro de 2016, de um estudo de proficiência de provedor internacional "Y", ao qual obteve Escore $|Z| = 0,682 \leq |2|$, comprovando proficiência no parâmetro em diagnóstico.

Existem inúmeros estudos técnicos para comprovação de capacitação em ensaios de proficiência com o objetivo de contribuir para a melhoria da qualidade do produto a ser produzido. Entre alguns estudos, destaca-se o desenvolvido por Muller, Raya – Rodriguez e Cybis (2010) em um diagnóstico de validação do método de Sedgwick-Rafter para a quantificação do fitoplâncton, no qual houve semelhança na apresentação de Z-score, como sendo igual a $(|Z| = 0,23 \leq |2|)$,

classificando satisfatoriamente o laboratório.

4.3.2 Controles Internos de Qualidade - Uso Rotineiro

4.3.2.1 Cartas controle

As etapas de acompanhamento sistêmico e processual de ensaios de NO_x, ocorreram via verificação de gráficos de controle e de análises de monitoramentos estatísticos periódicos. Foram elaboradas através de cálculos estatísticos em *software* gratuito (*Excel*), com base no uso rotineiro do laboratório e de suas reais necessidade de abrangência.

A elaboração de cartas controle ocorreu a partir de 25 resultados iniciais, lidos em cinco dias distintos sob critério de 5 leituras diárias com intervalo de 1 hora entre as mesmas. Os resultados foram lidos em absorbância e convertidos com o auxílio da equação linear ($y = 761,62x + 3,576$) para índices mássicos (μg). A partir daí foram calculadas as médias, amplitudes, amplitude média e média do processo para sucessivos cálculos de composição dos limites da carta controle individual e amplitudes móveis.

Após a elaboração dos limites da matriz da carta controle individual e amplitudes móveis, o monitoramento seguiu de modo que a cada dia de execução de ensaio, um padrão controle seria analisado e seu valor registrado em campo específico de monitoramento contínuo – Cartas de controle individuais e monitoramento contínuo – Cartas de amplitudes móveis, presentes no quadro 14.

Para os gráficos de controle, individuais ou amplitude móvel, os resultados mantiveram-se dentro da faixa de conformidades, ou seja, respeitaram os limites, conforme critérios estabelecidos pelo item 3.3.3.2.2 e conforme pode ser visto através do quadro 15. A partir da análise do monitoramento pode ser verificada a estabilidade de padrões, adequação de metodologias e linearidade de sistema (equipamentos).

A tipologia de carta escolhida foi realizada com base em controle de amostras controle próximo ao menor valor de leitura no espectrofotômetro, ou seja perto do LQ. No entanto como o LQ é expresso em massa (μg), o valor lido em absorbâncias foi convertido em massa através da equação linear, monitorada trimestralmente através da curva de NO_x. $Y = 761,62x + 3,576$

Saliento que para a construção dessa carta controle foram utilizados como referência para a equação linear, os valores de coeficiente angular “a” = 761,62 e coeficiente linear “b” = 3,576. Assim tem-se: $y = ax + b$, Sendo y (eixo das abscissas) correspondente ao valor de massa (μg) a ser obtido e X corresponder a absorvância observada na leitura do equipamento (presente no eixo das ordenadas).

O monitoramento do sistema através de gráficos de controle foi realizado a partir de sucessivas diluições (4000 vezes) de um padrão MRC de Dióxido de Nitrogênio de concentração de 189 mg.Nm^3 com incerteza, no intuito de monitorar ponto próximo ao limite de quantificação ($\pm 50\mu\text{g}$) ao qual a técnica torna-se aplicável. Durante o período de monitoramento, obteve-se a carta individual para o ensaio de NOx e o processo apresentou-se estável, não havendo quais quer indícios que salientassem situações de anomalias, sejam elas por erros grosseiros ou por problemas processuais ocasionados por problemas em equipamentos, metodologias ou padrões de monitoramento. Desse modo os processos abordados mantiveram constância em seus resultados, o que caracteriza estabilidade processual sem eventuais falhas, conforme demonstrado em quadro 14.

Não houve ponto excedente ao LCI/LCS, com relação ao LAI/LAS houve apenas um ponto excedendo no 3° dia o LAI e no 11° dia excedendo o LAS, o que não caracteriza anormalidade de processo. Todos os pontos de monitoramento permaneceram próximos a linha central sem apresentar tendências superiores a 6 pontos acima ou abaixo da linha central, conforme indicado em item 3.3.3.2.2. Desse trabalho e conforme demonstrado em quadro 14.

Com relação à carta de amplitude móvel não verificou-se qualquer anormalidade de sistema. Observou-se que ao longo do processo as amplitudes não excederam os limites de controle para o gráfico da amplitude móvel. Assim, obteve-se limites de controle inferior igual a 0% e superior igual a 11,95%, com amplitude variando entre 0% a 10,66% e média de amplitude móvel igual a 3,35%. Tais semelhanças puderam ser observadas em um estudo de avaliação do teor de dissulfeto de captopril em processos industriais de produção de fármacos (ALENCAR et al., 2007).

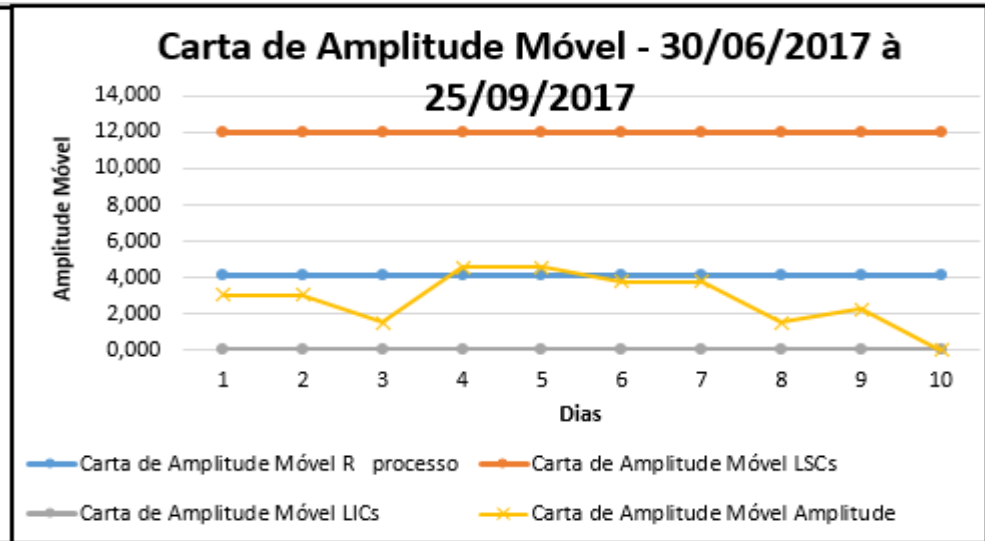
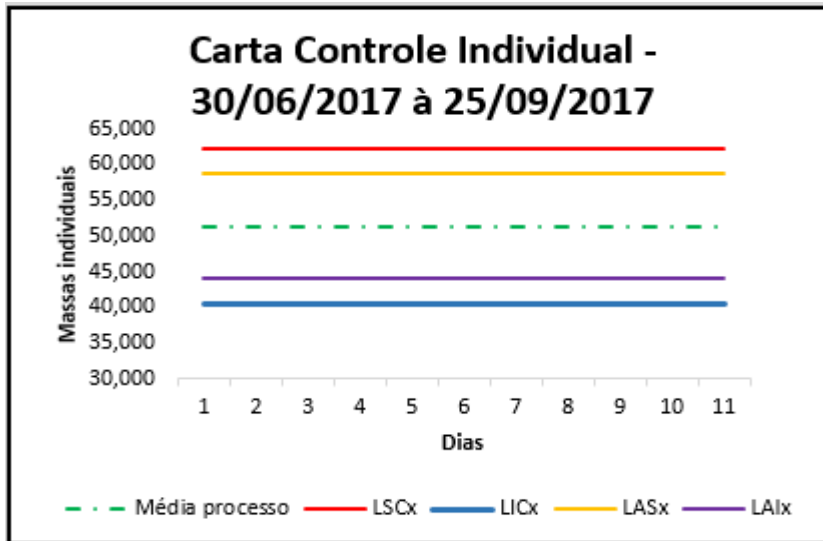
O monitoramento através de carta controle é muito comum no monitoramento de processos industriais a fim de detectar possíveis falhas no sistema ou desconformidades. Há diversos estudos presentes na literatura que demonstrem a

importância dessas ferramentas metrológicas. Entre alguns estudos desenvolvidos destaque o manual para elaboração de cartas de controle para monitoramento de processos de medição quantitativos em laboratórios de ensaio (DE OLIVEIRA et al., 2013) no qual em ambas as cartas, apresentaram valores além dos limites de controle, mostrando que uma causa especial ocorreu no segundo subgrupo, tendo sido tomadas ações corretivas e que retomassem o processo sob controle estatístico.

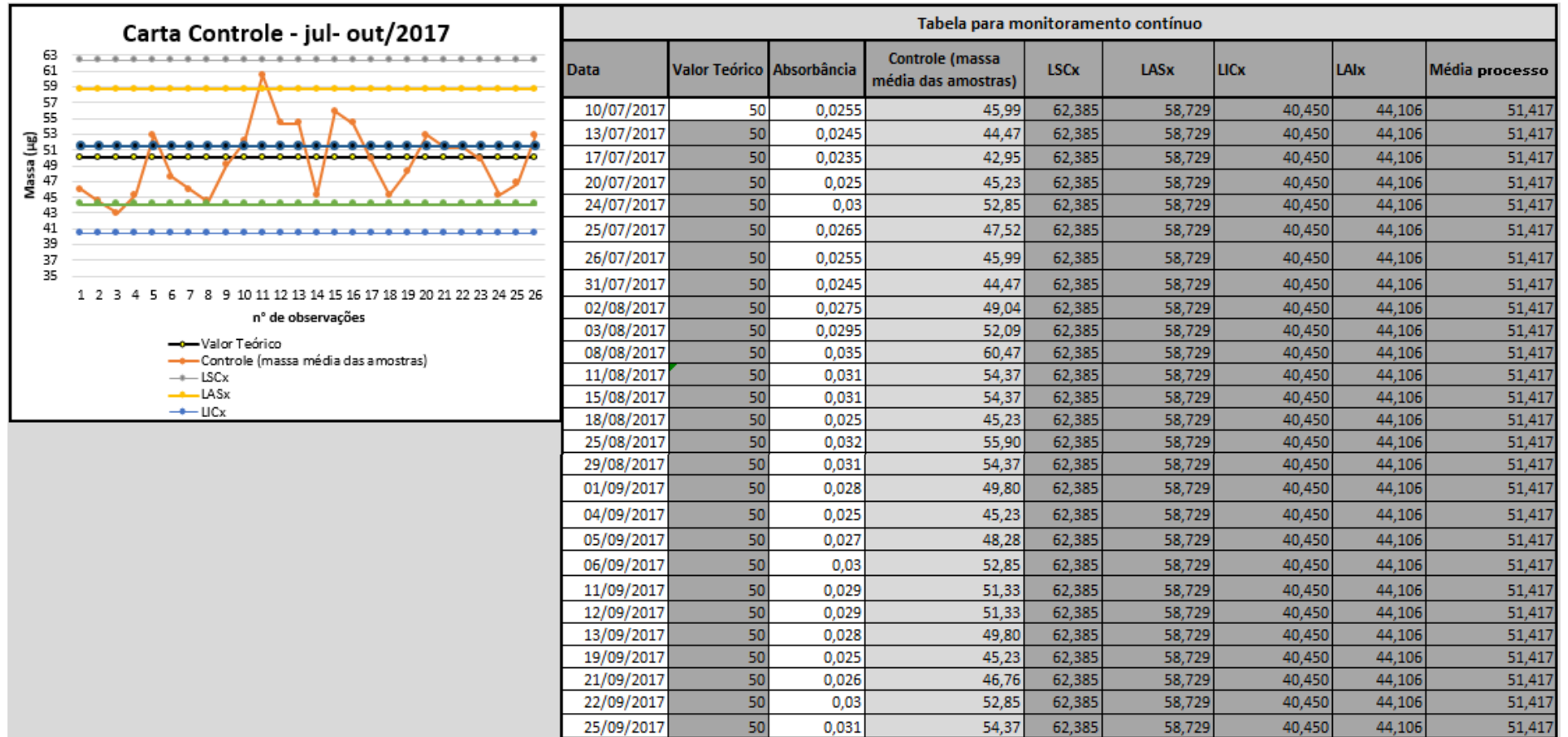
Quadro 14 - Carta Controle de monitoramento técnica colorimétrica pertencente do escopo de acreditação

Cartas Controle (Valores individuais)											
Período de monitoramento:	30/06/2017 à 25/09/2017 (30 leituras)			Monitoramento:		() Equipamento	(x) Técnica				
ID de Ensaio/Técnica	Colorimetria - Método: CETESB L 9.229			Material de Referência		Solução de NOx	Validade lote: 30/04/2019				
Valor Padrão MRC	189000µg = 189mg	Padrão de Monitoramento	50µg = 0,05mg	LQ	22,5µg	F _{diluição} pad. MRC					
Leitura: absorvância											
Data	Horários					Média	R _(amplitude)				
	13:00h	14:00h	15:00h	16:00h	17:00h						
03/07/2017	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	57,114272	3,04648				
04/07/2017	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	39,444688	5,33134				
05/07/2017	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	39,14004	3,8081				
06/07/2017	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	53,763144	3,8081				
07/07/2017	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	67,624628	2,28486				
							Média Processo	51,4173544			
							LSCx	62,3846824			
							LICx	40,4500264			
							LASx	58,7289064			
							LAIx	44,1058024			
							LSCs	11,9543875			
							LICs	0			
							R _{processo}	4,12371533			
								n	2	3	4
								D3	3,27	2,57	2,28
								D4	0	0	0
Leitura: Massa (µg) / observações											
Data	Horários					Média	R _(amplitude)				
	13:00h	14:00h	15:00h	16:00h	17:00h						
03/07/2017	58,94216	55,89568	55,89568	58,94216	55,89568	57,114272	3,04648				
04/07/2017	37,6168	42,18652	37,6168	37,6168	42,18652	39,444688	5,33134				
05/07/2017	40,66328	36,85518	36,85518	40,66328	40,66328	39,14004	3,8081				
06/07/2017	53,61082	51,32596	53,61082	55,13406	55,13406	53,763144	3,8081				
07/07/2017	68,0816	66,55836	68,84322	68,0816	66,55836	67,624628	2,28486				

Carta controle Valores individuais					Carta de Amplitude Móvel				
Média processo	LSCx	LICx	LASx	LAIx	R processo	LSCs	LICs	Amplitude	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	-	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	3,04648	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	3,04648	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	1,52324	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	4,56972	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	4,56972	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	3,8081	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	3,8081	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	1,52324	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	2,28486	
51,417	62,385	40,450	58,729	44,106	4,124	11,954	0,000	0	

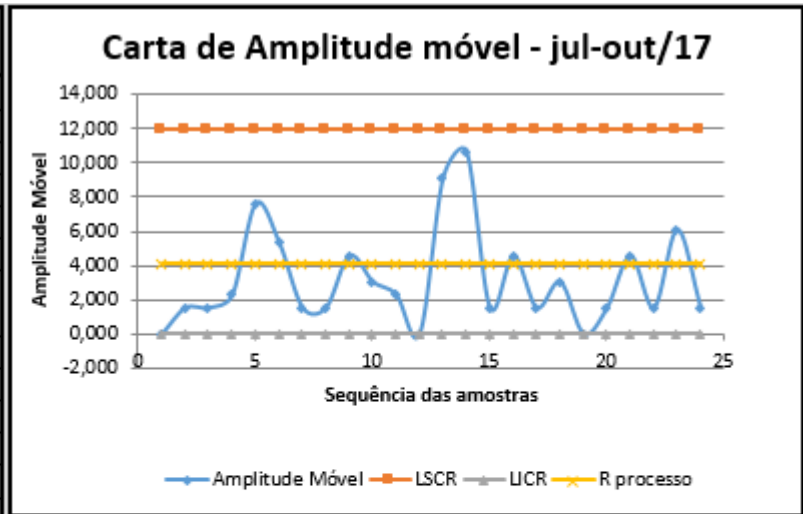


Monitoramento contínuo – Cartas de controle individuais



Monitoramento contínuo – Cartas de amplitudes móveis

Data	Amplitude Móvel	LSCR	LICR	R processo
10/07/2017	-	11,954	0,000	4,124
13/07/2017	1,523	11,954	0,000	4,124
17/07/2017	1,523	11,954	0,000	4,124
20/07/2017	2,285	11,954	0,000	4,124
24/07/2017	7,616	11,954	0,000	4,124
25/07/2017	5,331	11,954	0,000	4,124
26/07/2017	1,523	11,954	0,000	4,124
31/07/2017	1,523	11,954	0,000	4,124
02/08/2017	4,570	11,954	0,000	4,124
03/08/2017	3,046	11,954	0,000	4,124
11/08/2017	2,285	11,954	0,000	4,124
15/08/2017	0,000	11,954	0,000	4,124
18/08/2017	9,139	11,954	0,000	4,124
25/08/2017	10,663	11,954	0,000	4,124
29/08/2017	1,523	11,954	0,000	4,124
01/09/2017	4,570	11,954	0,000	4,124
05/09/2017	1,523	11,954	0,000	4,124
11/09/2017	3,046	11,954	0,000	4,124
12/09/2017	0,000	11,954	0,000	4,124
13/09/2017	1,523	11,954	0,000	4,124
19/09/2017	4,570	11,954	0,000	4,124
21/09/2017	1,523	11,954	0,000	4,124
22/09/2017	6,093	11,954	0,000	4,124
25/09/2017	1,523	11,954	0,000	4,124



Fonte: Autoria própria, 2017

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que houve o atendimento na elaboração de um sistema prático de execução de ferramentas metroológicas associadas à gestão de qualidade pela norma NBR ISO/IEC 17025:2005, capaz de atender as necessidades de laboratórios ambientais quanto aos requisitos técnicos de elaboração de padrões analíticos para comprovação de proficiência laboratorial, validação de processos analíticos, estimativa de incerteza de medição e monitoramento processual com uso de ferramenta por carta controle.

Entre os desafios do trabalho saliento as dificuldades encontradas de aquisição de padrões analíticos MRC para ensaios de validação e monitoramento sistemático por cartas controle e programas de ensaios de proficiência que abrangessem as metodologias nacionais da CETESB e usuais pelo laboratório "x". É importante manifestar que o laboratório em questão participou de PEP internacional para ensaio em estudo, já que para esse ocorre a equivalência entre a metodologia internacional e nacional.

Destaco como intuito de pesquisa e desenvolvimento apresentado pelo estudo, a busca na promoção do PEP desenvolvido pela empresa "x" em parceria junto a Rede Metroológica do RS. Nesse programa houve etapas de elaboração das matrizes de padrões analíticos ambientais, inclusive para ensaio de NOx e testes de homogeneidade e estabilidade para averiguar atendimento dos quesitos em destacando sequência a abertura do PEP em análises ambientais para laboratórios com atividades afins, situados em território nacional.

Concluo que o conhecimento técnico das metodologias, normas e resoluções vigentes contribuiu para o entendimento do trabalho, e como benefícios espera-se que laboratórios ambientais e demais áreas do conhecimento desenvolvam de modo mais claro, o uso prático de ferramentas técnicas da qualidade em seus laboratórios, no intuito de universalizar com eficácia o uso de ferramentas metroológicas. Para estudos futuros, sugere-se a elaboração de padrões analíticos para ensaios de proficiência ou padrões MRC que atendam outros parâmetros vinculados a área ambiental.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

ALBANO, Felipe de Medeiros; RODRIGUEZ, Maria Teresa Raya. **Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais**: guia prático. 2. ed. Porto Alegre, RS: Rede Metrológica, 2015.

ALABARSE, Priscila Gil. **Mecanismos fotoquímicos do ozônio troposférico e seus precursores na região metropolitana de porto alegre – RS**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto e Meteorologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ALMEIDA, C. S.; RODRIGUES, J. D.; BARBOSA, L. C. R.; SOUZA, R. S.; MALDONADO, M. R. Controle Estatístico do Processo (CEP), CEUNSP, 2011. Itu, SP. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/3130827-Controle-estatistico-do-processo-cep.html>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

ANTIGNAC, J.P.; LE BIZEC, B.; MONTEAU, F.; ANDRE, F. Validation of analytical methods based on mass spectrometric detection according to the “2002/657/EC” Europe an decision: guideline and application. **Anal. Chim. Acta**, v. 483, p. 325-334, 2003.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). AOAC Official methods of analysis. Appendix D: guidelines for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis. Washington: AOAC, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Guia de validação e controle de qualidade analítica**: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários/ MAPA. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: MAPA/ACS, 2011. 72 p.

BRASIL. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); **Resolução RE Nº899**, 2003. 20 p.

BRUCE, B.; MINKKINEN, P.; RIEKKOLA, M.L. Practical method validation: validation suficiente for na analysis method. **Mikrochim. Acta**, v. 128, p. 93-106, 1998.

CAMPINO DE LA CRUZ, M. H., RODRIGUES, J. M., COUTO, P. R. G., DA CUNHA, V. S. Estimativa da incerteza de medição em análise cromatográfica: abordagem sobre a quantificação de carbamato de etila em cachaça. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1578 – 1584, 2010. Disponível em: <http://repositorios.inmetro.gov.br/bitstream/10926/796/1/Cruz_2010.pdf>. Acesso em: 09 ago. 2017.

CARVALHO JÚNIOR, J. A. e LACAVAL, P.T. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo, SP: UNESP, 2003.

CETESB. **Companhia de tecnologia de saneamento ambiental**. 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 13/03/2014 20h00min.

CGCREE DOQ 008. **Orientaçõesobrevalidação de métodos analíticos**. Rio de Janeiro, Brasil. 2011. Disponível em: <http://inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2017.

COLIN, Baird. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2004.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2009. **Resoluções CONAMA**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3>>. Acesso em 13/03/2013 18h00min.

CONAMA n°382, de 26 de dezembro de 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>>. Acesso: 16/03/2016

CONAMA n° 436, de 22 de dezembro de 2011. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43611.pdf>. Acesso: 16/03/2016 19h15min.

CHUNG, K. H. *et al.* Implementation of ISO/IEC 17025 standard in a nuclear analytical laboratory: the KAERI experience. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 10, n. 11, p. 603-605, 2006.

DE ALENCAR, J. R. B., LOPES, C. E., DE SOUZA JÚNIOR, M. B. Monitoramento do processo de compressão de comprimidos de captopril utilizando controle estatístico de processo. **Revista Brasileira de Farmácia**. v. 88, n. 2, p.89 – 97, 2007. Disponível em: <http://rbfarma.org.br/files/PAG59a62_ABORDAGENS.pdf>. Acesso em: 09 out. 2017.

DE OLIVEIRA, C. C., GRANATO, D., CARUSO, M. S. F., SAKUMA, A. M. **Manual para elaboração de cartas de controle para monitoramento de processos de medição quantitativos em laboratórios de ensaio**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2013. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/manual-carta-controle_ial_2013.pdf. Acesso em: 10 mar. 2017.

DRAKE, G. Objectives and roles of “accreditation” and “certification” of laboratories. **Accreditation and Quality Assurance**. v. 8, n. 9, p. 441, 2003.

EC (European Commission). Commission decision 2002/657/EC of 12 August 2002.

Implementing Council Directive 96/23/EC concerning performance of analytical methods and the interpretation of results. Official Journal of the European Communities, 2002, L 221/8.

EPA. United States Environmental Agency. **Air Emission Measurement Center (EMC)**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/emc>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

EPA. United States Environmental Agency. **Guidance For Methods Development And Methods Validation For The RCRA Program**. 1992, p. 32. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/methdev.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

EURACHEM. The fitness for purpose of analytical methods, a laboratory guide to method validation and related topics. Teddington: LGC, 1998. 61 p.

EURACHEM Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Magnusson, B. and U. Örnemark (Ed.), 2014.

FEINBERG, M.; RAGUÈNÈS, N. Development and application of a standardized validation procedure for food chemistry laboratories. **Anal. Chim. Acta**, v. 391, p. 239-252, 1999

FEPAM. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler. **Portaria nº 37/2016**. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria037-2016.pdf>>. Acessado em: out/16.

FOLLADOR, F. A. C., BOAS, M. A. V., MALLMANN, L., SCHOENHALS, M., VILLWOCK, R. Controle de qualidade da água medido através de cartas de controle de Shewart, CUSUM e MMPE. **Engenharia Ambiental**, v. 9, p. 183–197, 2012.

HORWITZ, W. Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. **Pure Appl. Chem.**, v. 67, p. 331-343, 1995.

ICH: Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, in Q2(R1). ICH Harmonised Tripartite Guideline: London, 2005.

ILAC (International Laboratory Accreditation Conference). Disponível em: <<http://www.ilac.org>>. Acesso em: 30 out. 2017.

Instituto Nacional de Metrologia. INMETRO. **DOQ- CGCRE-008**. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Rio de Janeiro: INMETRO, 2003. 35 p.

Instituto Nacional de Metrologia. INMETRO. **DOQ- CGCRE-008**. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Rio de Janeiro: INMETRO, 2005. 32 p.

Instituto Nacional de Metrologia. INMETRO. **DOQ- CGCRE-012**. Orientação para a acreditação de organismos de certificação. Rio de Janeiro: INMETRO, 2010. 12 p.

Instituto Nacional de Metrologia. INMETRO. **DOQ- CGCRE-016**. Orientação para a seleção e uso de materiais de referência. Rio de Janeiro: INMETRO, 2010. 15 p.

Instituto Nacional de Metrologia. INMETRO. **NIT- DICLA 026**. Requisitos sobre a participação dos laboratórios de ensaio e de calibração em atividades de ensaio de proficiência. Rio de Janeiro: INMETRO, 2008. 6 p.

Instituto Nacional de Metrologia. INMETRO. **NT -02. V.00**. A estimativa da incerteza de medição pelos métodos do ISO GUM 95 e de simulação de monte carlo. Set/2008. Divisão de MetrologiaMecânica (DIMEC).. 33p

Instituto Nacional de Metrologia. INMETRO. **Relatório final do ensaio de proficiência em água** - 3ª rodada medição de metais em água mineral. Abr/ 2010, 64 p. Disponível em:
<http://repositorios.inmetro.gov.br/bitstream/10926/1401/1/RelFinAgua_3.pdf>.
Acesso em: 20 nov. 2017.

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. INPE. **Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias** – Laquatec. 2011, 54 p. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ7P2>>. Acesso em: 17 dez. 2017.

ISSO (International Standard Organization). **ISO 7870-2**. Control Charts – Part 2: Shewhart control charts. 2013, 44p.

ISO (International Standard Organization). **ISO/IEC 17025**. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Geneva: ISO, 2005. 28 p. (b)

ISO (International Standards Organization). **ISO 5725-3**. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method. Geneva: ISO, 1994. 25 p.(c)

ISO (International Standards Organization). **ISO/IEC Guide 43-1**. Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. Geneva: ISO, 1997. 16 p.

ISO (International Standards Organization). **International vocabulary of basic and general terms in metrology** - VIM. Geneva: ISO, 1993. 59 p. (a)

MARSHALL JUNIOR, I., CIERCO, A. A., ROCHA, A. V., MOTA, E.B., AMORIM, S.R.L. **Gestão da Qualidade**. 10. ed. São Paulo: FGV, 2011.

MASSART, D.L., **Handbook of chemometrics and qualimetrics**. Data handling in science and technology v 20A-20B. 1997. Amsterdam; New York: Elsevier. v. <1-2>.

MULLER, C.C, CYBIS L. F., RAYA – RODRIGUEZ M. T., **Validação do método de Sedgwick-Rafter para a quantificação do fitoplâncton.**2014, p.8. Disponível: <<http://dx.doi.org/10.4322/dae.2014.077>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

NATA (National Association of Testing Authorities - Australia). **Technical note 17. Format and content of test methods and procedures for validation and verification of chemical test methods.** Sydney: NATA, 1997. 8 p.

NATA. Technical Note 17: **Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods.** National Association of Testing Authorities, Australia, 2013.

ROCHA, C. J., ROSA, A. H., CARDOSO, A.A., **Introdução à química ambiental,** São Paulo, 2004.

ROCHA, Júlio C., ROSA, André H., CARDOSO, Arnaldo A. **Introdução à química ambiental.**2.ed.Porto Alegre: Ed. Bookman, 2009. p.104-135.

RSC (Royal Society of Chemistry). **Analytical Methods Committee Technical Brief: Terminology - the key to understanding the analytical science. Part 1: accuracy, precision and uncertainty.** RSC, 2003. 2 p.

SATO, N. dos S. K. **Reflexões sobre a implementação de sistema de gestão da qualidade em laboratório de ensaio químico em Universidade:** a experiência do laboratório de caracterização de águas da PUC-RIO. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado Engenharia de produção) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, Vítor Vasata Macchi. **Acreditação de laboratórios de ensaio segundo a norma ABNS NBR ISO/IEC 17025. 2013.** 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

STRECK, L.; DOS SANTOS, K. C. R.; FERNANDES-PEDROSA, M. F.; SILVA-JÚNIOR, A. A. Validação de método analítico por espectrofotometria UV para sistema emulsionado lipídico contendo Benzimidazol. **Química Nova**, 2011, p.5. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/7957>>. Acesso em: 08 mar. 2017.

TAVERNIERS, I.; DE LOOSE, M.; VAN BOCKSTAELE, E. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. **Trends Anal. Chem.**, v. 23, p. 535-552, 2004.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. **Pure Appl. Chem.**, v. 74, p. 835-855, 2002.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; WOOD, R The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. **Pure Appl. Chem.**, v. 78, p. 145-196,2006.

VAN DER VOET, H.; VAN RHIJN, J.A.; VAN DE WIEL, H.J. Inter-laboratory, time, and fitness-for-purpose aspects of effective validation. **Anal. Chim. Acta**, v. 391, p. 159-171, 1999.

VIEIRA, Sonia; **Estatística para a qualidade**: como avaliar com precisão a qualidade em produtos e serviços. Rio de Janeiro: Campus, 1999

VIM (Vocabulário Internacional de Metrologia). **Conceitos fundamentais e gerais e termos associados**. Rio de Janeiro: INMETRO,2012. 95 p. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf>. Acesso em: 03 set. 2017.