

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Histórico da ABNT NBR ISO / IEC 17025 – Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaios e calibração.

Esta norma foi concebida para substituir a ISO / IEC Guide 25, uma norma que apresentava requisitos técnicos e específicos apenas para laboratórios de ensaios, e a norma europeia DIN EN 45001, que era baseada na ISO Guide 25 e que tinha o objetivo de especificar os critérios gerais de competência técnica de laboratórios de ensaios e calibração, independente do setor envolvido, e era utilizada tanto pelos laboratórios de ensaios e calibração, bem como por todos os organismos de acreditação que estivessem envolvidos no reconhecimento dos mesmos.

Tanto a ISO Guide 25 quanto a DIN EN 45001 continham aspectos cujos níveis de detalhamento eram insuficientes para permitir aplicação e interpretação consistente e sem ambigüidades, como, por exemplo, o conteúdo mínimo a ser apresentado na declaração da política da qualidade do laboratório, bem como a rastreabilidade das medições, que, segundo a definição do Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia - VIM, é a “propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionado a referências estabelecidas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas tendo incertezas estabelecidas” e incerteza é o “parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentalmente atribuídos a um mensurando” [4].

Para suprir essas lacunas, a ISO (International Organization for Standardization) iniciou em 1995 o trabalho de revisão da ISO Guide 25. Dessa revisão surgiu em dezembro de 1999 a ISO / IEC 17025: Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaios e calibração. Em fevereiro de 2001, a ABNT emitiu a primeira edição da norma 17025:2001, que tinha, como referências, a ABNT NBR ISO

9001:1994 e a ABNT NBR ISO 9002:1994, normas relacionadas a Sistemas para Gestão e Garantia da Qualidade nas empresas.

Em dezembro de 2000, a série 9000 foi revisada e além das alterações em sua estrutura, apenas a ISO 9001 tornou-se referência para certificação, e trouxe o enfoque de gerenciamento de processos, ou seja, a ABNT NBR ISO 9001:1994 e a ABNT NBR ISO 9002:1994 foram substituídas pela ABNT NBR ISO 9001:2000.

Por essa razão, tornou-se necessário o alinhar a ABNT NBR ISO / IEC 17025 com a ABNT NBR ISO 9001:2000, onde foram incorporados requisitos que são pertinentes ao escopo dos serviços de ensaios e calibração coberto pelo Sistema da Qualidade do laboratório, apenas quando considerados necessário à luz da ABNT NBR ISO 9001:2000 (ação preventiva, por exemplo). Portanto, se os laboratórios atenderem aos requisitos da ISO / IEC 17025 eles operarão um Sistema da Qualidade que também estará de acordo com a ISO 9001:2000.

Em outubro de 2005 a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2001 foi tecnicamente revisada, cancelada e substituída pela ABNT NBR ISO / IEC 17025:2005. E hoje, essa é a norma que rege o Sistema de Gestão da Qualidade em laboratórios de calibração e ensaio, visando garantir a qualidade e a competência técnica, segundo normas internacionais [2, 5]. A Figura 1 apresenta a evolução das normas.

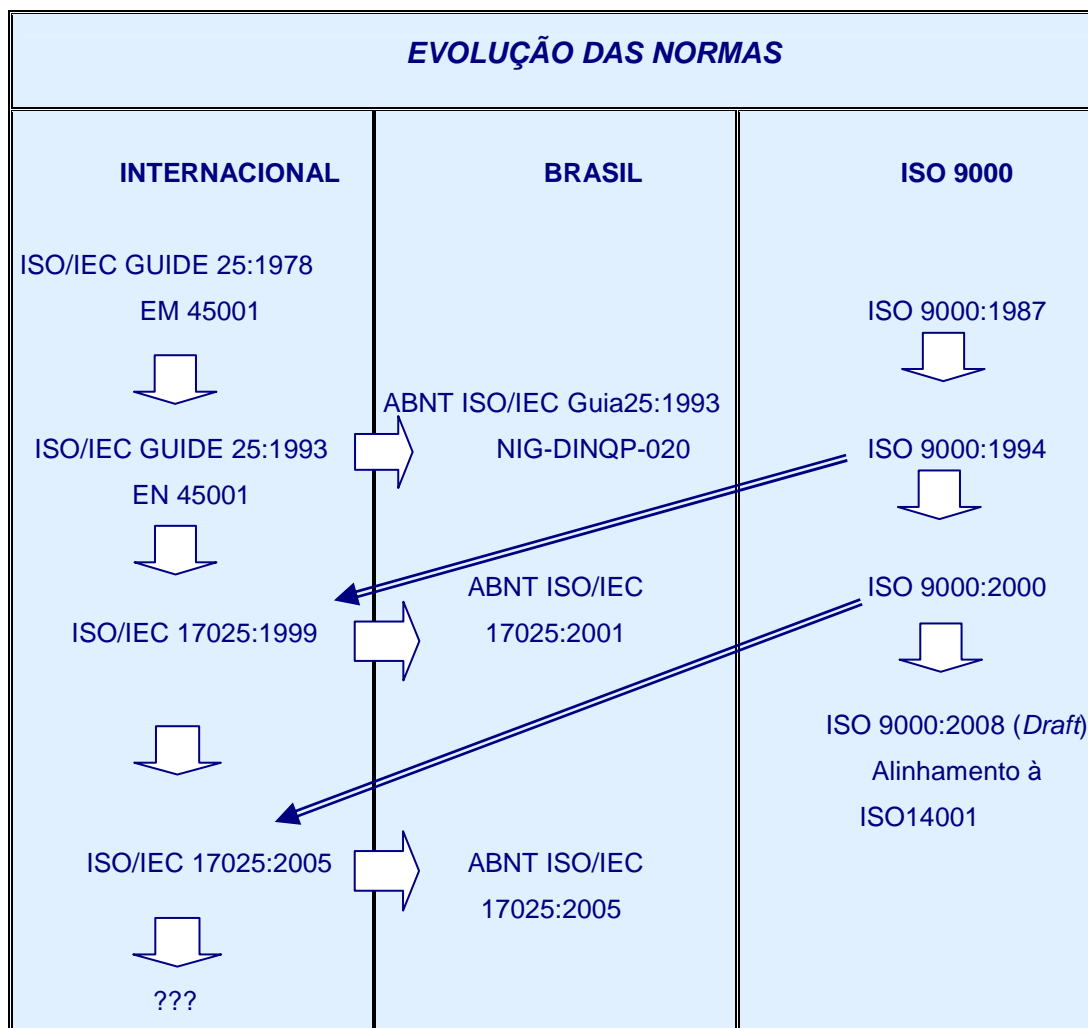


Figura 1: Evolução das Normas
Fonte: Fundação CERTI, 2008

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721379/CA

A ABNT NBR ISO / IEC 17025 estabelece requisitos gerenciais e técnicos para a competência de laboratórios em fornecer resultados de ensaio e calibração tecnicamente válidos e tem, por objetivo, especificar os requisitos gerais para a competência em realizar ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem, bem como cobrir ensaios e calibrações realizados utilizando métodos normalizados, métodos não-normalizados e métodos desenvolvidos pelo laboratório [2].

Esta norma é utilizada por laboratórios no desenvolvimento do seu sistema de gestão para qualidade, operações técnicas e administrativas.

Clientes de laboratórios, autoridades regulamentadoras e organismos de acreditação podem também usá-la na confirmação ou no

reconhecimento da competência de laboratórios. Mas não é uma norma com propósito de ser usada como base para a certificação de laboratórios, pois esta norma foi concebida para garantir que o laboratório trabalhe de acordo com ela opere conforme os princípios da ABNT NBR ISO 9001 no que diz respeito ao sistema da qualidade, além de garantir que o laboratório detenha competência que assegure resultados tecnicamente válidos.

A ISO/IEC 17025 abrange vários requisitos de competência que não são cobertos pela NBR ISO 9001. Por essa razão, o grande objetivo da norma é assegurar que o laboratório emita resultados confiáveis, tecnicamente válidos, apresentados com níveis de incertezas adequados ao uso [5, 6]. Tabela 1 destaca as diferenças entre os principais documentos / elementos das normas ISO 9001 e ISO/IEC 17025. [2, 7].

Tabela 1: Diferenças entre os principais documentos / elementos das normas ISO 9001 e ISO/IEC 17025.

<i>Requisitos</i>	<i>ABNT NBR ISO/IEC 17025</i>	<i>ABNT NBR ISO 9001</i>
Sistema da Qualidade / Manual da Qualidade	X	X
Ensaio de Proficiência	X	
Especificações / Procedimentos Técnicos	X	
Satisfação do Cliente	X	X
Controle de Fornecedores	X	X
Certificado / Relatório de Ensaio	X	

2.2 Sistema de Gestão da Qualidade

De acordo com Juran, Sistema de Gestão da Qualidade é o controle e a rede de procedimentos necessários para produzir e entregar os produtos dotados de padrão de qualidade específica [8].

A implementação do Sistema de Gestão da Qualidade compreende três importantes ramos que servem de base ao propósito da acreditação: estrutura organizacional, documental e funcional.

2.2.1 Estrutura Organizacional

A estrutura organizacional define de modo formal, funções e responsabilidades de toda a equipe pelo Sistema de Gestão da Qualidade. A intenção é que as atuações realizadas pela equipe se ajustem perfeitamente ao critério de qualidade, orientando todos aqueles que desempenham tarefas que afetem a qualidade dos resultados finais.

A equipe de um laboratório deve incluir um coordenador, um gerente técnico, um gerente da qualidade e técnicos. É frequente o laboratório ter ainda um profissional de área administrativa e um auxiliar de laboratório [9].

2.2.2 Estrutura Funcional

O coordenador é o responsável máximo do laboratório. A sua função é disponibilizar os meios para a concretização da política de qualidade assumida, garantir a competência de todos os colaboradores e supervisionar a atuação do laboratório em todos os níveis. Ainda, faz parte das suas responsabilidades a nomeação do gerente técnico e do gerente da qualidade, assim como a aprovação da Política da Qualidade e do Manual da Qualidade.

O gerente técnico é o responsável pela atividade técnica do laboratório e a sua principal função diz respeito à garantia dos resultados emitidos. É, também, responsável pela identificação das necessidades de formação técnica do pessoal, pela revisão e/ou aprovação dos documentos do Sistema de Gestão da Qualidade (Manual da Qualidade,

Procedimentos Operacionais, Procedimentos do Sistema de Gestão da Qualidade e Formulários), pela análise dos certificados de calibração e do trabalho não conforme da área técnica, assim como pela implementação das ações corretivas que conduzam ao seu encerramento.

O gerente da qualidade tem, a seu cargo, a implementação do Sistema de Gestão da Qualidade e a otimização e sustentabilidade do mesmo. É sua função também elaborar o Manual da Qualidade, garantir o cumprimento de todos os requisitos do referencial normativo, gerir os documentos do laboratório, programar auditorias do Sistema de Gestão da Qualidade, identificar as necessidades de formação do pessoal na área da qualidade e ainda elaborar, revisar e/ou aprovar os Procedimentos Operacionais, Procedimentos do Sistema de Gestão da Qualidade e Formulários.

Os técnicos, habitualmente nomeados pelo gerente técnico, têm a função de executar os ensaios e/ou calibrações, de acordo com os Procedimentos Operacionais. Fazem parte da responsabilidade destes a gestão dos reagentes, dos materiais, bem como de outros consumíveis e ainda a verificação, a manutenção e a limpeza de equipamentos e bancadas, além da recepção de amostras.

Por fim, os auxiliares de laboratório, que apesar de terem responsabilidade limitada, podem influenciar de forma indireta nos resultados analíticos, na medida em que interagem com o ambiente do laboratório durante a atividade de limpeza. São responsáveis pela lavagem da vidraria de laboratório e na ausência dos técnicos podem receber materiais, amostras e reagentes, seguindo Procedimentos Operacionais.

Assim, o Sistema de Gestão da Qualidade prevê o aporte do conhecimento necessário para a organização poder ofertar produtos de acordo com os requisitos do mercado.

Um Sistema de Gestão da Qualidade é basicamente um sistema de informação. Fornece respostas às principais perguntas que as pessoas fazem para gerir as atividades: o que deve ser feito, como fazer, por que fazer, quando fazer, quem é o responsável, onde e quanto produzir.

Destaca-se também que as equipes motivadas são obtidas quando a empresa realiza três ações: alinhamento, engajamento e avaliação de pessoal.

O alinhamento é informar às pessoas, a missão, os valores, as estratégias, os objetivos e as metas da organização, deixando claro para todo qual a participação de cada um para que a organização obtenha sucesso nas metas. Neste contexto, missão é o papel desempenhado pela organização em seu negócio. Valores são idéias fundamentais em torno das quais a organização foi construída. Estratégia é a definição de como os recursos serão alocados para se atingir determinado objetivo.

O engajamento pode ser compreendido como um elevado grau de compromisso das pessoas com a organização. Com isso, percebe e mede o comprometimento dos colaboradores dentro da organização.

Já na fase da avaliação, é necessário que ambas as partes (pessoa e empresa) tenham o conhecimento de que cada pessoa contribui para o negócio. A avaliação é medida por um Indicador de Desempenho apropriado. Neste sentido, é preciso conhecer a realidade atual para planejar o futuro [10]. A Figura 2 apresenta o desafio da implantação Qualidade Laboratorial do Sistema de Gestão da Qualidade.

Evolução da Implementação da NBR ISO/ IEC 17025 no LABAGUAS.

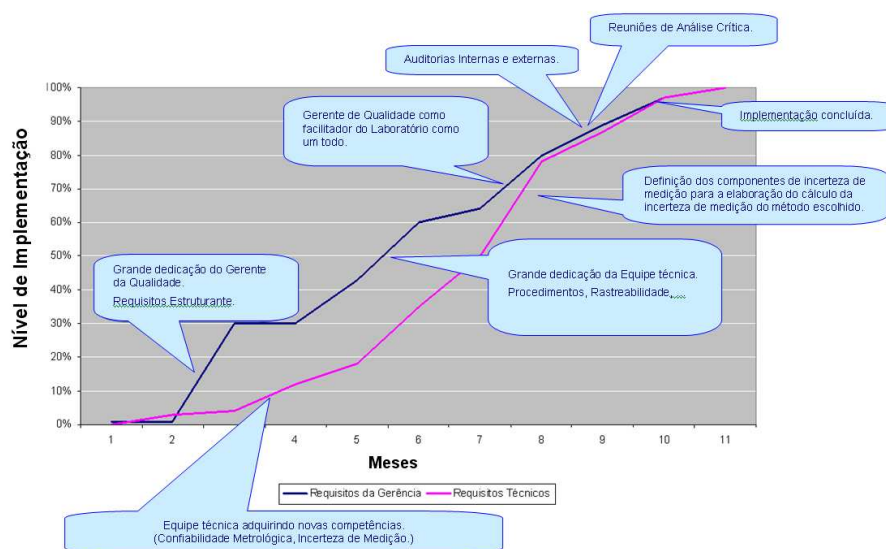


Figura 2: Desafio da implementação da NBR ISO/IEC17025 no LABAGUAS.

2.2.3 Estrutura Documental

É composta por um conjunto de documentos hierarquizados que suportam formalmente o Sistema de Gestão da Qualidade. A Figura 3 apresenta a estrutura documental conforme a Norma IBNT NBR ISO/IEC 17025 [2].

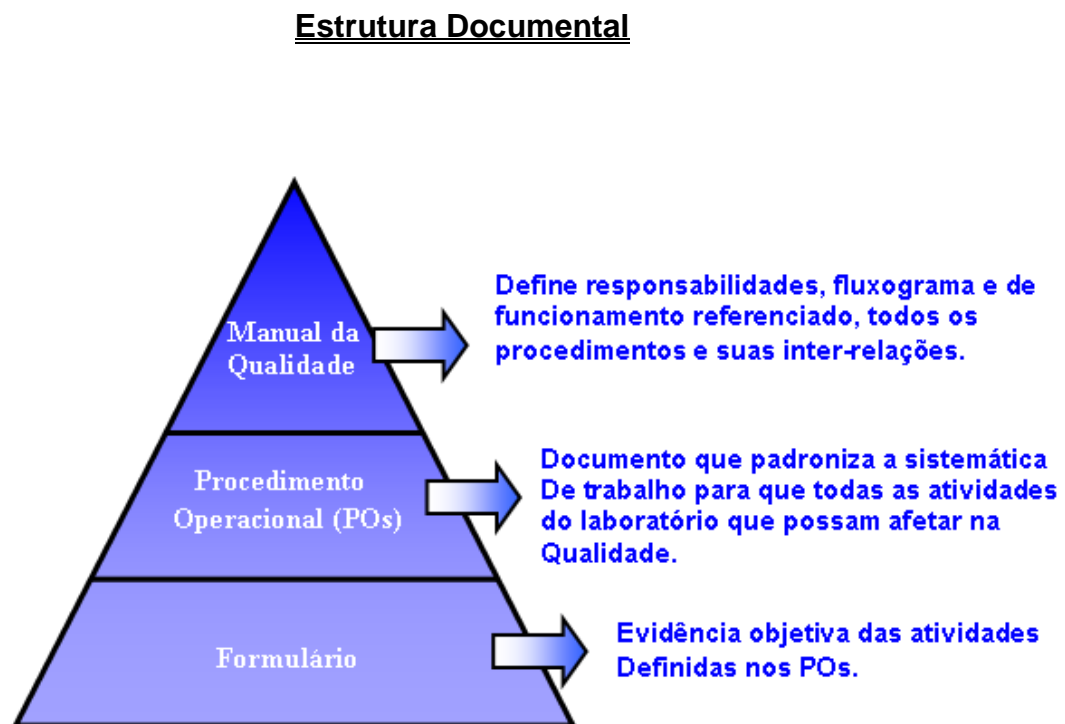


Figura 3: Estrutura Documentação

Esses documentos são: o Manual da Qualidade, os Procedimentos do Sistema de Gestão da Qualidade, os Procedimentos Operacionais e os Formulários. Além desses documentos, podem ainda fazer parte do Sistema de Gestão da Qualidade: normas de referência, especificações de clientes, certificados de calibração, entre outros.

O Manual da Qualidade trata-se de um documento interno, elaborado pelo gerente da qualidade, onde é emitida uma declaração sobre a política da qualidade e as linhas de orientação gerais para a implementação e cumprimento da norma de referência. Neste documento é evidenciada a estrutura organizacional, as responsabilidades, os procedimentos da qualidade, as metodologias e os recursos existentes para implementar o Sistema de Gestão da Qualidade.

Os procedimentos técnicos são os que descrevem a realização de um ensaio objeto da acreditação e outros procedimentos técnicos relevantes na atividade do controle da qualidade. Podem, ainda, ser entendidos como instruções técnicas que descrevem operações essenciais à manutenção da qualidade do trabalho realizado no laboratório.

Para documentar toda a informação recolhida durante as atividades do laboratório são utilizados formulários, que depois de preenchidos, passam a ser considerados como registros e devem ser verificados e aprovados [2,11].

2.3 Acreditação

Segundo a ABNT NBR ISO / IEC 17025, acreditação é a atestação, realizada por terceira parte, relativa a um organismo de avaliação da conformidade, exprimindo demonstração formal de sua competência para realizar tarefas específicas de avaliação da conformidade [12].

A acreditação, segundo os requisitos estabelecidos na norma ABNT NBR ISO / IEC 17025, é aplicável a laboratórios de ensaios e é concedida por ensaio no atendimento a uma determinada norma ou a um método de ensaio desenvolvido pelo próprio laboratório. A norma NIT-DICLA-016 estabelece as diretrizes para a elaboração do escopo [13].

O INMETRO estabelece documentos normativos (NIE-CGCRE, NIT-DICLA) e publica documentos orientativos (DOQ-CGCRE), que têm a finalidade de fornecer aos laboratórios informações que os auxiliem na implementação dos requisitos de acreditação. Embora estes documentos não tenham caráter compulsório, os laboratórios que seguem as orientações neles contidas atendem aos requisitos da acreditação [13]. Na Figura 5 é apresentado o Fluxograma Básico do Processo de Acreditação.¹

¹ Os documentos necessários para acreditação de laboratórios de ensaios, segundo requisitos da NBR ISO/IEC 17025, estão disponíveis na página www.inmetro.gov.br/legislacao.



Figura 5: Fluxograma Básico do Processo de Acreditação
 Fonte: INMETRO -2009

2.4 Confiabilidade Metrológica

A realização de ensaios em amostras de produtos é um dos meios mais freqüentemente usados para avaliar a conformidade. Tipicamente, os ensaios são efetuados segundo procedimentos padronizados estabelecidos em normas técnicas ou regulamentos. Desta forma, buscase a garantia da qualidade dos resultados, que é um fator essencial à confiabilidade nas medições [15].

Abordando a norma ISO/IEC 17025, cabe salientar que um dos requisitos focados na norma é a participação de laboratórios em ensaios de proficiência, sendo de fundamental importância para que se verifique a consistência das atividades desenvolvidas. Os resultados obtidos constituem-se evidência da qualidade e competência, assim como uma ferramenta de melhoria de desempenho. Num contexto geral, o ensaio de proficiência traz como benefícios:

- avaliação do desempenho do laboratório e monitoramento contínuo;
- evidência de obtenção de resultados confiáveis,
- identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios;
- possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas;
- avaliação da eficiência de controles internos;
- determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias;
- padronização das atividades frente ao mercado, e
- reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional.

2.5 Rastreabilidade de Medição

Conforme definição contida no Vocabulário Internacional de termos fundamentais e gerais de Metrologia [Vim], rastreabilidade é a:

“(...) propriedade do resultado de uma medição ou de do valor de um padrão estar relacionado a referências estabelecidas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas tendo incertezas estabelecidas.”

Os padrões nacionais e internacionais são normalmente mantidos em Institutos Nacionais de Metrologia (INM), que estão no topo da hierarquia metrológica em um determinado país e são os responsáveis por disseminar as unidades de medida aos usuários, sejam estes instituições de pesquisa, órgãos governamentais, laboratórios ou indústrias. Se o INM tiver condições de realizar ou reproduzir a unidade SI para uma determinada grandeza, o padrão nacional será idêntico ao padrão primário que realiza a unidade. Se o INM não tiver essa condição, ele precisa garantir que as suas medições sejam rastreáveis ao padrão primário, calibrando seus padrões de referência em um INM de outro país que mantenha o padrão primário dessa grandeza. No Brasil, o Inmetro está no topo da cadeia de rastreabilidade, no entanto, em relação à produção de padrões primários de referência para misturas gasosas, ele ainda não possui tecnologia desenvolvida para produção desses padrões, tendo desta forma que adquiri-los em outros INM garantindo assim que suas medições tenham rastreabilidade ao SI.

Cada passo da cadeia de rastreabilidade deve ser realizado de acordo com procedimentos documentados e reconhecidos como adequados. Assim, cada laboratório deve estabelecer um programa de calibração para seus equipamentos de medição, de padrões de referência e de trabalho sempre que estes puderem afetar os resultados de calibração e conseqüentemente as medições. Nesse contexto se enquadram os acordos de reconhecimento mútuo.

2.6 Confiabilidade Metrológica

Para as empresas, um dos pontos fundamentais para o sucesso é a estabilização dos processos de rotina garantindo a confiabilidade do produto. Uma definição aceita para qualidade é a redução da variabilidade que quanto menor, melhor será a confiabilidade e a aceitação do produto ou serviço. A variabilidade é sinônimo de desperdício de dinheiro, tempo e esforço [16,17].

A preocupação com a qualidade de bens e serviços não é recente. Os consumidores sempre tiveram o cuidado de inspecionar os bens e serviços que recebiam em uma relação de troca. Essa preocupação caracterizou a chamada “*era da inspeção*”, que se voltava para o produto acabado, não produzindo assim qualidade, apenas encontrando produtos defeituosos na razão direta da intensidade da inspeção. A “*era do controle estatístico*” surgiu com o aparecimento da produção em massa, traduzindo-se na introdução de técnicas de amostragem e de outros procedimentos de base estatística, bem como, em termos organizacionais, no aparecimento do setor de controle da qualidade. Sistemas da qualidade foram pensados, esquematizados, melhorados e implantados desde a década de 30 nos Estados Unidos e, um pouco mais tarde (anos 40), no Japão e em vários outros países do mundo. A preocupação com a qualidade, no sentido mais amplo da palavra, começou com W.A. Shewhart, estatístico norte-americano que, já na década de 20, tinha um grande questionamento com a qualidade e com a variabilidade encontrada na produção de bens e serviços. Shewhart desenvolveu um sistema de mensuração dessas variabilidades que ficou conhecido como Controle Estatístico de Processo [16,21].

A incorporação da metrologia como parte integrante da política das empresas é imprescindível para que as indústrias conquistem e, principalmente, mantenha uma posição de destaque no mercado, decorrente do padrão de qualidade de seus produtos. Nos últimos anos, o esforço para a obtenção de resultados confiáveis vem aumentando visivelmente. A utilização de metodologias normalizadas e a busca de referências são tendências observadas nos laboratórios. Quando a

questão é analisada do ponto de vista econômico, a diminuição da porcentagem de erros e o ganho de credibilidade junto aos clientes são fatores que pesam tanto ao laboratório que presta serviços quanto à indústria que coloca seu produto no mercado. O atendimento às exigências formalizadas através de normas e regulamentos tem se constituído em um fator relevante nas relações comerciais entre empresas e frente ao consumidor [18].

A adoção de adequadas práticas de gestão da qualidade, normalização, metrologia e avaliação da conformidade, representam um diferencial na economia globalizada e, portanto, de fundamental importância para aperfeiçoar os esforços de geração de divisas. A realização de ensaios em amostras de produtos é um dos meios mais frequentemente usados para avaliar a conformidade. Tipicamente, os ensaios são efetuados segundo procedimentos padronizados estabelecidos em normas técnicas.

Desta forma, a confiabilidade e a rastreabilidade das medições são fatores essenciais ao reconhecimento da competência técnica dos laboratórios aptos a realizarem os ensaios em diferentes matrizes, visando à garantia da qualidade dos produtos disponibilizados aos mercados interno e externo.

Uma das principais aplicações dos programas de ensaios de proficiência é avaliar a habilidade do laboratório em realizar os ensaios de forma competente. Isto pode incluir avaliação pelos próprios laboratórios, por seus clientes, ou por outras partes, tais como organismo de acreditação ou regulamentadores. Isto suplementa, conseqüentemente, os próprios procedimentos internos de controle da qualidade, fornecendo uma medição externa adicional de suas capacidades de ensaio. Estas atividades também complementam a técnica de avaliação de laboratórios por técnicos especialistas.

2.7 Garantia da Qualidade

Segundo Olivieri, existem evidências consideráveis, na literatura, de que poucos químicos analistas prestam atenção à questão da confiabilidade metrológica nos resultados que eles produzem. Estes químicos acreditam que uma lei natural exista na ciência da medição, ou seja, que se orientações para conduzir uma medição são seguidas, o valor verdadeiro necessariamente será encontrado. Isto pode ter sido verdade a uma ou duas gerações atrás, quando as medições analíticas eram baseadas na lei da ação das massas, e o sistema analítico era baseado numa série de operações unitárias, tais como: pesagem, solubilização, precipitação, filtração, secagem, titulação, etc. Então, somente descuidos e inexperiência fariam com que as leis da química não produzissem resultados corretos [19].

Hoje, a maioria das operações analíticas é baseada em princípios físicos e não químicos. Experimentos são repetidos, resultados não coincidem e desacordos acontecem. Na fabricação de itens, em que prevalece o conceito de controle da qualidade de operações repetitivas, erros são exibidos ou anunciados por meio de itens não conformes com a especificação, de peças que não se ajustam e máquinas que não funcionam. Entretanto, erros analíticos não são anunciados por si mesmos, por isso é que nós devemos encontrar meios de descobrir resultados químicos errados e eliminá-los antes que outros os encontrem para nós. A demanda por resultados de medições está cada vez mais crescente. É preciso que sejam tomadas decisões relativas às questões como: adequabilidade de um material para uma determinada finalidade, qualidade do meio ambiente saúde de indivíduos. Tais medições incluem ensaios físicos, ensaios físico-químicos e análises químicas, nas quais são determinadas as propriedades do material, do objeto, ou de um sistema de interesse.

É comum, ainda hoje em dia, acreditar ser um laboratório infalível e que os resultados de suas medições estão sempre corretos. Isto, na realidade, é uma crença [19].

Quando se relata o resultado de medição de uma grandeza, é obrigatório que seja dada alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de forma tal que aqueles que o utilizam possam avaliar sua confiabilidade. Sem essa indicação, resultados de medição não podem ser comparados, seja entre eles mesmos ou com valores de referência fornecidos numa especificação ou numa norma [20].

É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar que as medições analíticas realizadas conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. O laboratório, ao empregar métodos de medição emitidos por organismos de normalização, organizações reconhecidas na sua área de atuação ou publicados em livros e/ou periódicos de grande credibilidade na comunidade científica, necessita demonstrar que tem condições de operar de maneira adequada estes métodos normalizados, dentro das condições específicas existentes nas suas instalações antes de implantá-los. Além disso, o laboratório deve ter procedimentos de controle de qualidade para monitorar a validade dos ensaios realizados. Os dados resultantes devem ser registrados de forma que tendências sejam detectáveis e, quando praticável, devem ser aplicadas técnicas estatísticas para a análise crítica dos resultados. Este monitoramento deve ser planejado e analisado criticamente e pode incluir, mas não estar limitado, ao seguinte: (ABNT NBR ISO/IEC 17025) participação em programas de comparação interlaboratorial ou ensaios de proficiência; correlação de resultados de características diferentes de um item.

Assim, de acordo com a natureza da amostra e com as características do ensaio foi possível utilizar diversas formas para garantir a qualidade do ensaio:

- Calibração com três materiais de referência (MRC).
- Carta controle utilizando solução tampão rastreável ao NIST: as medições foram realizadas duas vezes ao dia, a primeira medição após a calibração do sistema e a segunda no final do dia.
- Participação em Programa Interlaboratorial.

2.8 Ciclo PDCA (Planejar, Executar, Checar, Agir corretamente)

Levando em conta a trilogia de Juran e as necessidades advindas da gestão da qualidade, pode-se definir o ciclo PDCA como um instrumento que pode ser usado para planejar, executar, avaliar e agir corretivamente na melhoria da qualidade, aplicado a cada atividade. O Ciclo PDCA representa o caminho a ser seguido para que as metas estabelecidas possam ser atingidas.

Girar o ciclo significa fazer com que as atividades sejam realizadas em sequência e de maneira contínua. O ciclo começa pelo planejamento, em seguida a ação ou conjunto de ações planejadas são executadas, verifica-se o que foi feito, se estava de acordo com o planejado, e toma-se ações para eliminar ou ao menos mitigar erros na execução das tarefas [21,22]. A Figura 4, a seguir, destaca o ciclo PDCA.

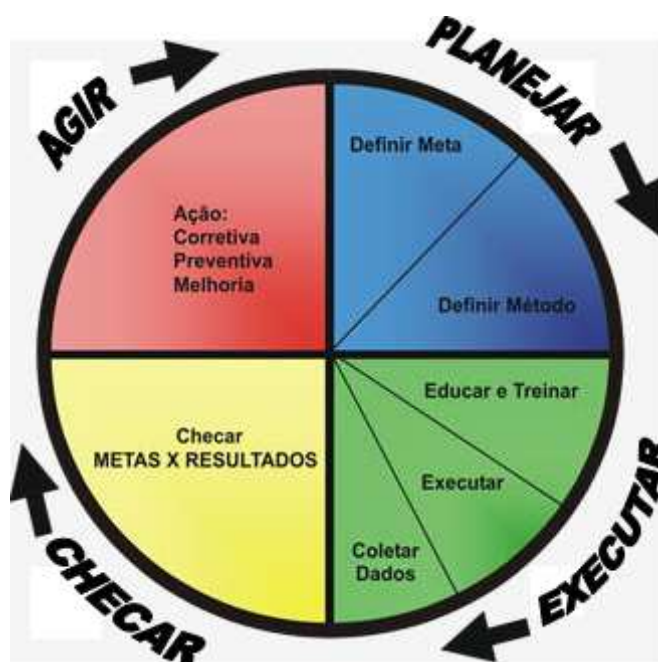


Figura 4: Ciclo PDCA
Fonte: Deming 1986

2.9 Material de Referência Certificado (MRC)

Material de referência, acompanhado por um certificado, com um ou mais valores de propriedade, certificado por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, com cada valor certificado

acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido [4].

Com o objetivo de melhorar a qualidade das análises realizadas ou garantir a rastreabilidade dos resultados, muitos laboratórios adquirem MRC. A utilização adequada destes conduz a melhorias significativas dos resultados analíticos, seja por meio da calibração dos instrumentos ou validações das metodologias empregadas. Os MRCs são somente um dos itens necessários à confiabilidade metrológica das análises químicas e por isso outros fatores tão importantes como a aplicação de conceitos de Boas Práticas de Laboratório e treinamentos dos analistas são também imprescindíveis.

Segundo Moura e Costa, a pouca disponibilidade de materiais de referência química no País constitui uma limitação que os laboratórios enfrentam no seu dia-a-dia [23].

Para o CEGCRE/INMETRO esse problema é crítico, pois dificulta o cumprimento dos critérios de acreditação pelos laboratórios de ensaios, sob o ponto de vista da aquisição dos materiais de referência, conforme o item “4.6 Aquisição de serviços e suprimentos” da ABNT NBR ISO / IEC 17025. E como estratégia em médio prazo, está sendo implementando um programa de acreditação de produtores de materiais de referência, em consonância com as normas internacionais, além do programa de acreditação de provedores de ensaios de proficiência para apoiar a política de participação em atividades de ensaios de proficiência estabelecida pela NIT- DICLA- 026.

Neste sentido, à correta utilização de MRC nas atividades rotineiras dos laboratórios de ensaio químicos deve ser uma prática constante. Usados no escopo da melhoria contínua da qualidade, facilitam a identificação de oportunidades de melhoria, maximizando a relação de impacto e esforço [24,25].

2.10 Carta de Controle

A carta de controle é a representação gráfica na qual os valores medidos são apresentados sequencialmente. No controle de um

procedimento analítico, a distribuição de frequência dos resultados normalmente obedece ao modelo gaussiano ou normal, portanto o gráfico empregado para fins de controle de estabilidade de um processo analítico requer o estabelecimento das condições de processo sob controle, ou a certeza de que os resultados são afetados somente por erros aleatórios inerente ao processo e o conhecimento das características do método nessas condições, em termos da média e dispersão dos resultados. Por meio de repetições, os resultados devem ser distribuídos em vários subgrupos k , cada um com um número definido de dados n , de preferência constante.

Em cada subgrupo, é possível calcular a média (\bar{x}) e a dispersão dos resultados usualmente calculada como amplitude (R) . Para um conjunto de subgrupos é possível calcular a média das médias ou a grande média $(\bar{\bar{x}})$ e a média das amplitudes (\bar{R}) .

As repetições dentro de um subgrupo devem ser independentes, incluindo todas as fontes de variação aleatória possíveis, tais como: temperatura ambiente, analista, variação de corrente elétrica, equipamentos e outros.

O material de referência (MR) a ser analisado deve ser disponível em quantidade suficiente para durar não só o tempo de estudo inicial, mas também um período relativamente longo de controle, sendo desejável que permaneça seis meses ou mais sem perder as características, ou seja, esse MR deve ser estável ao longo do tempo.

Hirata relata que uma carta de controle permite perceber quando os resultados analíticos passam a ser afetados por uma causa especial de erro. Nesse momento, é necessário procurar, identificar e eliminar a causa especial, para que não se torne uma fonte de erro sistemático permanente [26].

As cartas de controle são construídas plotando-se os valores da média (\bar{x}) e da amplitude (R) obtidos em cada ocasião, num gráfico delimitado por linhas horizontais, denominadas "limites de controle". Se o valor obtido numa ocasião estiver fora dos limites de controle mais

externos, há uma grande probabilidade de que apareceu uma causa de erro especial, que deve ser identificada e eliminada. A Figura 6 apresenta uma carta para o par média/ amplitude, onde cada um desses parâmetros tem os seus valores representados no eixo vertical e a sequência das ocasiões de no eixo horizontal.

As linhas mais externas, situadas a ± 3 desvios padrão, são os limites de controle inferior e superior (LCI e LCS), chamado também de limites de ação. As linhas ± 2 desvios padrão são chamadas de limites de aviso [26].

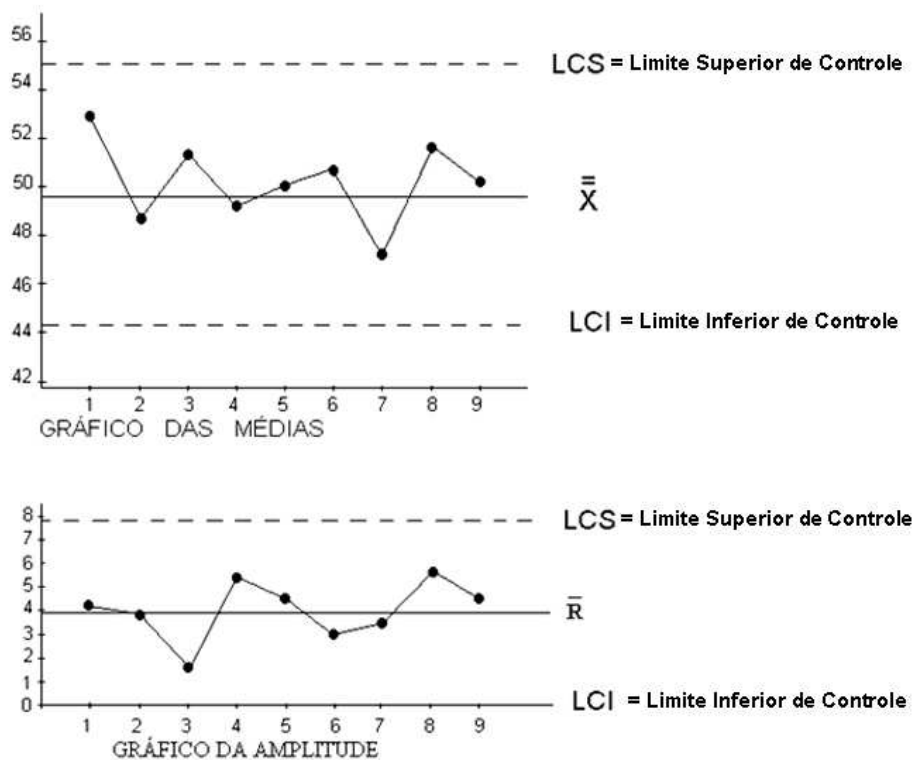


Figura 6: Gráfico de controle para média e amplitude
Fonte: REMESP, São Paulo, 2008

Entre os muitos benefícios do uso de cartas de controle em laboratórios, podem ser citados:

- Atendimento às normas da qualidade.
- Monitoramento de erros sistemáticos no processo.
- Informações quanto ao status do processo.
- Cálculo da incerteza da medição.
- Evidência objetiva para a demonstração da qualidade das medições.

- Fonte de dados históricos sobre o processo de medida.

A Figura 7 apresenta os limites de controle, onde um, dois ou três pares de linhas horizontais podem ser usados nas cartas da média e amplitude. Essas linhas são posicionadas a 1, 2 e 3 desvios padrão em torno da média das médias, ou grande média, $(\bar{\bar{x}})$. São linhas que delimitam regiões que têm probabilidade de 68,3%, 95,4% e 99,7%, respectivamente, de conter qualquer média de subgrupo, \bar{x} . Essas regiões são normalmente chamadas de zonas A, B e C, de fora para dentro[19,27].

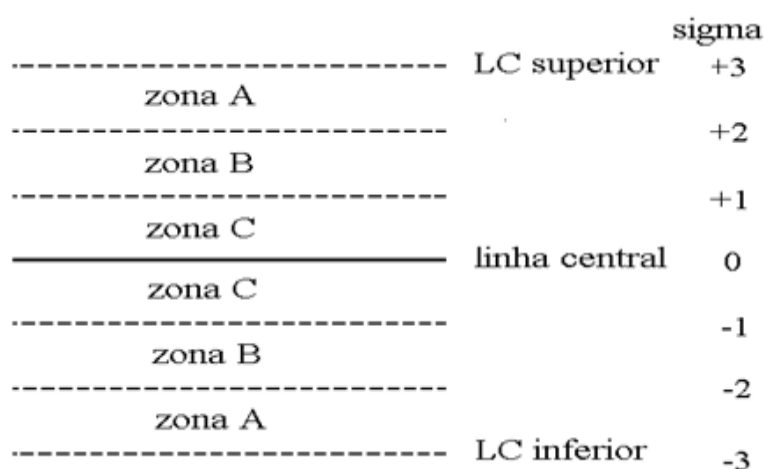


Figura 7: Limites de Controle e Zona A, B e C para carta controle baseada no valor médio

Fonte: Hirata, São Paulo, 2008

2.10.1 Interpretação da Carta de Controle

As regras estabelecidas pela norma ISO 8258 [28] para determinar se um processo encontra-se fora do controle estatístico relata que:

Regra 1- Um ponto qualquer fora do limite de aceitabilidade

Regra 2- Nove pontos consecutivos de um mesmo lado da linha central.

Regra 3- Seis pontos consecutivos no sentido ascendente ou descendente.

Regra 4- Catorze pontos crescendo e decrescendo alternadamente

Regra 5- 2 de 3 pontos consecutivos na Zona A, do mesmo lado da linha central.

Regra 6- 4 de 5 pontos consecutivos na Zona B ou A, do mesmo lado da linha central.

Regra 7- Quinze pontos consecutivos na Zona C.

Regra 8- 8 pontos de ambos os lados da linha central, sem nenhum na Zona C.

A tabela 2 apresenta a comparação entre as zonas e os desvios padrões com base na distribuição normal.

Tabela 2: Comparação entre as Zonas e os desvios padrões com base na distribuição normal.

ZONA A	entre $+2\sigma$ e $+3\sigma$ e -2σ e -3σ
ZONA B	entre $+\sigma$ e $+2\sigma$ e $-\sigma$ e -2σ
ZONA C	entre $+\sigma$ e $-\sigma$

2.10.1.1 Teste de Shapiro-Wilk

O teste de *Shapiro-Wilk* (W) tem sido o mais utilizado para verificar a normalidade da característica em estudo em uma população e também é indicado quando o tamanho da amostra ou número de parcelas é menor que 50 ou quando não há empates. [29, 30].

O teste *Shapiro-Wilk*, proposto em 1965, é baseado na estatística W , calculada como a seguir:

$$W = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{eq (1)}$$

Onde:

x_i são os valores da amostra ordenados (x_1 é o menor). Menores valores de W são evidências de que os dados são normais. A constante b é determinada da seguinte forma.

$$b = \sum_{i=1}^{n/2} a_{n-i+1} \times (x_{n-i+1} - x_i) \quad \text{eq (2)}$$

Onde:

a_i são constantes geradas pelas médias, variâncias e covariâncias das estatísticas de ordem de uma amostra de tamanho n de uma distribuição Normal. Seus valores, tabelados, são dados abaixo.

Tabela 3 Distribuição Normal

$i \setminus N$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.7071	0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739
2		0.0000	0.1677	0.2413	0.2806	0.3031	0.3164	0.3244	0.3291
3			0.0000	0.0875	0.1401	0.1743	0.1976	0.2141	
4				0.0000	0.0561	0.0947	0.1224		
5					0.0000	0.0399			

$i \setminus N$	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251	0.5150	0.5056	0.4968	0.4886	0.4808	0.4734
2	0.3315	0.3325	0.3325	0.3318	0.3306	0.3290	0.3273	0.3253	0.3232	0.3211
3	0.2260	0.2347	0.2412	0.2460	0.2495	0.2521	0.2540	0.2553	0.2561	0.2565
4	0.1429	0.1586	0.1707	0.1802	0.1878	0.1939	0.1988	0.2027	0.2059	0.2085
5	0.0695	0.0922	0.1099	0.1240	0.1353	0.1447	0.1524	0.1587	0.1641	0.1686
6	0.0000	0.0303	0.0539	0.0727	0.0880	0.1005	0.1109	0.1197	0.1271	0.1334
7			0.0000	0.0240	0.0433	0.0593	0.0725	0.0837	0.0932	0.1013
8					0.0000	0.0196	0.0359	0.0496	0.0612	0.0711
9							0.0000	0.0163	0.0303	0.0422
10									0.0000	0.0140

Fonte SHAPIRO WILK -1965

Para o teste de *Shapiro-Wilk*, deve-se realizar:

1. Formulação da Hipótese:

$$\begin{cases} H_0 : A \text{ amostra provém de uma população Normal} \\ H_1 : A \text{ amostra não provém de uma população Normal} \end{cases}$$

2. Estabelecer o Nível de significância do teste (α), normalmente 0,05.

3. Calcular a estatística de teste:

- Ordenar as n observações da amostra: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$;

- Calcular

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2; \text{ eq (3)}$$

- Calcular b ;
- Calcular W .

4. Tomar a decisão: Rejeitar H_0 ao nível de significância α se $W_{\text{calculado}} < W_{\alpha}$. Os valores críticos da estatística W de *Shapiro-Wilk* são dados na Tabela 4.

Tabela 4 Nível de significância

		Nível de significância α								
		0.01	0.02	0.05	0.10	0.50	0.90	0.95	0.98	0.99
Tamanho da Amostra, n	3	0.753	0.756	0.767	0.789	0.959	0.998	0.999	1.000	1.000
	4	0.687	0.707	0.748	0.792	0.935	0.987	0.992	0.996	0.997
	5	0.686	0.715	0.762	0.806	0.927	0.979	0.986	0.991	0.993
	6	0.713	0.743	0.788	0.826	0.927	0.974	0.981	0.986	0.989
	7	0.730	0.760	0.803	0.838	0.928	0.972	0.979	0.985	0.988
	8	0.749	0.778	0.818	0.851	0.932	0.972	0.978	0.984	0.987
	9	0.764	0.791	0.829	0.859	0.935	0.972	0.978	0.984	0.986
	10	0.781	0.806	0.842	0.869	0.938	0.972	0.978	0.983	0.986
	11	0.792	0.817	0.850	0.876	0.940	0.973	0.979	0.984	0.986
	12	0.805	0.828	0.859	0.883	0.943	0.973	0.979	0.984	0.986
	13	0.814	0.837	0.866	0.889	0.945	0.974	0.979	0.984	0.986
	14	0.825	0.846	0.874	0.895	0.947	0.975	0.980	0.984	0.986
	15	0.835	0.855	0.881	0.901	0.950	0.975	0.980	0.984	0.987
	16	0.844	0.863	0.887	0.906	0.952	0.976	0.981	0.985	0.987
	17	0.851	0.869	0.892	0.910	0.954	0.977	0.981	0.985	0.987
	18	0.858	0.874	0.897	0.914	0.956	0.978	0.982	0.986	0.988
	19	0.863	0.879	0.901	0.917	0.957	0.978	0.982	0.986	0.988
	20	0.868	0.884	0.905	0.920	0.959	0.979	0.983	0.986	0.988
	21	0.873	0.888	0.908	0.923	0.960	0.980	0.983	0.987	0.989
	22	0.878	0.892	0.911	0.926	0.961	0.980	0.984	0.987	0.989
	23	0.881	0.895	0.914	0.928	0.962	0.981	0.984	0.987	0.989
	24	0.884	0.898	0.918	0.930	0.963	0.981	0.984	0.987	0.989
	25	0.888	0.901	0.918	0.931	0.964	0.981	0.985	0.988	0.990
	26	0.891	0.904	0.920	0.933	0.965	0.982	0.985	0.988	0.989
	27	0.894	0.906	0.923	0.935	0.965	0.982	0.985	0.988	0.990
	28	0.896	0.908	0.924	0.936	0.966	0.982	0.985	0.988	0.990
	29	0.898	0.910	0.926	0.937	0.966	0.982	0.985	0.988	0.990
	30	0.900	0.912	0.927	0.939	0.967	0.983	0.985	0.988	0.990

Fonte SHAPIRO WILK -1965

2.11 Diagrama de Causa e Efeito

O Diagrama de Causa e Efeito (Figura 8), também conhecido como Diagrama Espinha de Peixe, foi desenvolvido para representar a relação entre o "efeito" e todas as possíveis "causas" que podem estar contribuindo para este efeito. O efeito ou problema é colocado no lado direito do gráfico e as causas são agrupadas segundo categorias lógicas e listadas à esquerda, e tem como propósito [31, 32]:

- Ajudar a equipe a ver para além dos sintomas e por a descoberto as causas potenciais.
- Fornecer uma estrutura simples para o esforço de identificação das causas.
- Garantir que existe uma lista de ideias equilibrada, e que nenhuma causa potencial será esquecida.

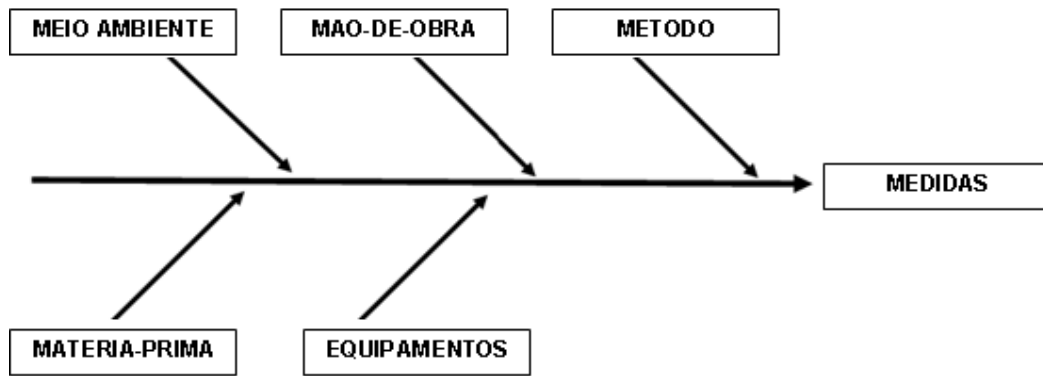


Figura 8: Diagrama de Causa e Efeito