

3 METODOLOGIA

3.1 Laboratório Universitário

Durante o desenvolvimento desta dissertação, diversas dificuldades foram enfrentadas. Dentre elas, o fato de que os laboratórios de ensaios em ambiente universitário que têm como atividade principal pesquisa e ensino, devem conciliar suas atividades de prestador de serviços de forma a não conflitar com os requisitos da ABNT NBR ISO / IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios e calibração.

Neste sentido, a equipe formada para implementar o Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) dos laboratórios baseado nesta norma deparou com algumas barreiras, já que possuem peculiaridades que dificultam a implementação do Sistema de Gestão da Qualidade baseados na ABNT NBR ISO / IEC 17025 e devem resolver as seguintes questões [2]:

- Limitações de recursos para aquisição de padrões de referência, calibrações e equipamentos.
- Uso de equipamentos calibrados e controlados para a garantia de resultados.
- Controle de acesso de estudantes, pesquisadores e outros às dependências do laboratório dificultando a confidencialidade dos resultados emitidos pelo laboratório.
- Capacitação de todo o pessoal envolvido no Sistema de Gestão da Qualidade.
- Falta de comprometimento e resistência a mudanças.

Portanto, optou-se por um Sistema de Gestão da Qualidade único a todos os laboratórios de ensaios do Departamento de Química da PUC-RIO, facilitando a comunicação entre as pessoas envolvidas nesse processo.

A norma contempla alguns aspectos que não estão de acordo com a proposta de ensino (ex. a norma relata que todas as pessoas que operam os equipamentos devem ter treinamento para usá-los), e no caso de alunos em aulas práticas, estes precisam do contato com os equipamentos. Muitas vezes, existe carência de espaço físico nas universidades e não é possível a separação física entre laboratórios de ensino, pesquisa e laboratórios de prestação de serviços. Portanto, cabe a equipe responsável pela implementação SGQ buscar artifícios para manter a confidencialidade dos resultados, controlando o uso dos equipamentos, vidrarias calibrados, materiais de referências e demais itens que requerem controles, atendendo assim aos requisitos da norma ABNT NBR ISO / IEC17025 [2].

Para atender às ações promovidas no sentido de levantar às necessidades do laboratório de ensaio químico de uma universidade implementar o SGQ, algumas ações foram tomadas, como:

- Os alunos de graduação não realizam ensaios utilizando os equipamentos voltados às prestações de serviço, apenas acompanham a realização dos ensaios pelos técnicos competentes, garantindo que a confidencialidade dos resultados seja mantida.
- Os alunos de pós graduação, passam a fazer parte da equipe do laboratório na forma de pesquisadores, devendo passar por capacitação técnica e treinamentos, gerando resultados positivos que repercutem em todas as esferas da universidade.

Para atender as ações promovidas no sentido de levantar às necessidades de um laboratório de ensaio químico ligado a universidade implementar um SGQ, concomitante a este projeto, foi realizada uma pesquisa no endereço eletrônico do INMETRO, para evidenciar quais universidades brasileiras teriam um sistema de gestão da qualidade implementado em laboratórios de ensaios químicos que conciliam suas atividades de pesquisas e ensino com prestações de serviços. Paralelo a isso, buscou-se evidenciar nos institutos de metrologia dos países da

América Latina quais universidades têm um SGQ implementado em laboratórios de ensaios.

3.2 O LABAGUAS na Universidade PUC-RIO

Um elemento decisivo para o sucesso deste trabalho foi o fato de a implementação da norma ter sido solicitada pela Rede de Análises da PETROBRAS/CENPES e ter sido tratada como uma questão estratégica pela coordenação do Laboratório de Caracterização de Água do Departamento de Química da PUC-RIO (LABAGUAS).

Todo o trabalho foi coordenado no âmbito da coordenação do LABAGUAS, que criou uma Gerência da Qualidade centralizada e articulou ações entre o Departamento de Química e áreas de apoio na universidade. Definiu, a partir de 2008, a qualificação de seus ensaios com a finalidade de oferecer ensaios rastreáveis e confiáveis, em conformidade com os requisitos da norma ABNT NBR ISO / IEC 17025.

O Coordenador do LABAGUAS já havia realizado várias tentativas individuais de implementar a norma ABNT NBR ISO / IEC 17025 no laboratório. O sucesso só surgiu no momento em que essa iniciativa foi integrada e elevada até o âmbito da alta direção do Departamento de Química da PUC-RIO, hoje com sete laboratórios de ensaios químicos com atividades de ensino, pesquisa e prestação serviços. Desta forma, foi criado um grupo de trabalho da qualidade, coordenado e centralizado no Departamento de Química da PUC-RIO, com o respaldo do diretor, que juntos desenvolveram um Sistema de Gestão da Qualidade único para os laboratórios do Departamento de Química que prestam serviços, visando qualificar as equipes dos laboratórios de ensaios.

Assim, o sistema de gerenciamento do Laboratório de Caracterização de Água da PUC-RIO foi montado a partir da sequência de ações prescritas pelo ciclo PDCA para melhoria destacado na Figura 9.

No estágio de planejamento (*Plan*), foi proposta a identificação do planejamento: diagnóstico inicial e elaboração do projeto (definição das metas). Foram identificadas e estabelecidas as documentações para a

implementação do SGQ, coletadas e sistematizadas as informações que descrevem as condições em que o ensaio foi executado.

No estágio Execução (*Do*), após entendimento pelo gerente da qualidade, fez-se necessário o treinamento de todo o corpo técnico do laboratório, a elaboração da documentação da qualidade e a implementação desses documentos.

No caso do ensaio de pH, foi elaborada a descrição detalhada do seu processo, ou seja, desde o recebimento das amostras no laboratório, emissão de resultados, contemplando ainda listagem dos seus clientes, fornecedores, equipamentos, instrumentos, insumos, informações dos manuais dos fabricantes e na elaboração do procedimento de ensaio, considerando os fatores de influência, inclusive os ambientais.

Nessa etapa, identificou-se as incertezas, sistematizando as informações num Diagrama de Ishikawa (causa e efeito), também chamado de espinha de peixe ou dos 6M, e as contribuições de cada fonte de incerteza [32].

Para avaliação da incerteza foi usado modelo matemático que exprime o conhecimento que se possui sobre a medição, onde a incerteza pode ser avaliada, seguindo as recomendações internacionais de aplicação.

No estágio verificação (*Check*) verificou os resultados das tarefas executadas, coletou informação empírica para validar o modelo matemático e as hipóteses feitas sobre o comportamento das fontes de incerteza. Para isso, o processo de ensaio foi executado várias vezes pelos técnicos, usando amostra controle (valor de pH 7,00).

Nessa etapa, foram realizados experimentos estatísticos, para verificar a homogeneidade dos resultados entre os técnicos executante do ensaio, e assim, estabeleceu os parâmetros de precisão (repetitividade e precisão intermediária) do método. Os resultados obtidos foram colocados em gráficos numa carta de controle, que permitirão eliminar as causas especiais de variação, até conseguir um processo de ensaio previsível.

Finalmente no estágio Agir (*Act*) avaliou a melhoria, atuando corretivamente com auditorias e análise crítica do sistema. Estabeleceu

objetivos de melhoria para ajustar o valor da incerteza e/ou melhorar a realização do ensaio.

PDCA	FLUXO	ETAPA
P	1	<i>Diagnóstico</i>
	2	<i>Definir os métodos que permitirão atingir as metas propostas</i>
	3	<i>Análise</i>
	4	<i>Plano de ação</i>
D	5	<i>Educar e treinar</i>
	6	<i>Executar as tarefas (coletas de dados)</i>
C	7	<i>Verificar os resultados das tarefas executadas</i>
	8	<i>Padronização</i>
A	9	<i>Conclusão</i>

Figura 9: Ciclo PDCA para melhoria

Para execução deste projeto, o LABAGUAS e os laboratórios de ensaios químicos do Departamento de Química da PUC-RIO contaram com a assessoria técnica do “Programa de Apoio à Gestão Integrada dos Laboratórios da Rede de Análises (PGI)”, conduzido pela Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro (REDETEC), especializada em consultoria na área de metrologia e processos de certificação, em parceria com a Gerência de Química da PETROBRAS/CENPES, através do Grupo de Apoio à Gestão da Gerência de Química (Rede de Análises do CENPES). Este programa tem o objetivo de apoiar os laboratórios que prestam serviços à Rede de Análises do CENPES para aprimorar seus procedimentos e práticas e realizar seus ensaios de acordo com os requisitos de Qualidade, Saúde, Meio-ambiente e Segurança (QSMS) [8,21, 32, 33, 34]. A Figura 10 destaca as etapas de avaliação do PGI.

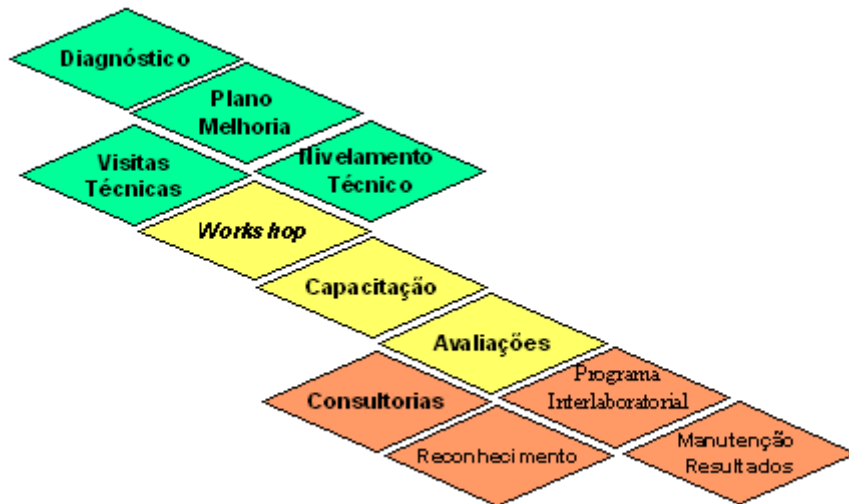


Figura 10: Etapas de avaliação do PGI
 Fonte: REDETEC 2009 – modificado

3.3 Escolha do ensaio a ser analisado

Com o intuito de analisar as vantagens e dificuldades na utilização do Sistema de Gestão da Qualidade em laboratório universitário, a definição do primeiro ensaio foi baseada em critérios técnicos e estratégicos: capacidade de atendimento aos requisitos da norma de referência; capacidade em atender, concomitantemente, ao ensino, pesquisa, e a prestação de serviços; e possuir uma equipe previamente capacitada para a implementação. O ensaio inicial foi o de Determinação de pH em amostras de água pela norma ASTM D1293-99 utilizando o sistema de medição multiparamétrico, modelo INOLAB MULT 740, fabricante WTW [3].

Embora o foco desta dissertação seja o ensaio para determinação do pH em amostras de água, deve-se salientar que o uso da sistemática não está restrito somente a este ensaio, podendo ser aplicada a um amplo leque de ensaios químicos empregado pelo LABAGUAS. Os ensaios oferecidos para prestação de serviços são: pH; condutividade; alcalinidade manual; alcalinidade potenciométrica; cor; turbidez; radioatividade na fonte; radioisótopos (Ra 226 e 228); ânions principais; cátions principais; metais; nitrogênio total; fósforo total; fosfato; cianeto; DQO; sulfeto; sulfito; oxigênio dissolvido; cloro livre; sílica / silício; cromo;

bromo; nitrogênio amoniacal, entre outros, em matrizes de água mineral e água produzida.

3.3.1 Ensaio de pH

A determinação de pH é muito importante em várias áreas, destacando-se a de meio ambiente com o controle de qualidade de uma água

A definição operacional de pH está baseada na calibração direta do medidor com soluções padrão (composição estabelecida pelo National Institute of Standards and Technology - NIST) seguida da medida do pH da(s) solução(ões) desconhecida(s) [35].

O pH é uma grandeza que expressa a intensidade da acidez ou da basicidade de um determinado meio. É definido como logaritmo decimal do inverso da atividade dos íons hidrogênio na solução em estudo (a_{H^+}) [36].

$$pH = \log \left(\frac{1}{a_{H^+}} \right) = - \log a_{H^+} \quad \text{eq. (4)}$$

Por definição, se uma solução-tampão tem um valor de pH determinado e conhecido (padrão), o pH de outra solução-tampão pode ser determinado a partir desta. A escala de pH é vinculada à definição da solução-tampão padrão e atribuindo-se um valor de pH a ela [36].

Neste contexto, a rastreabilidade é o princípio que governa a medição do pH e os valores de pH das soluções utilizadas como padrão, para determinar o valor do pH de soluções desconhecidas, deverão ser retirados dos certificados.

Com o uso de solução-tampão com pH exatamente determinado, um instrumento de medição pode ser calibrado e o pH de uma solução desconhecida medido. Assim quanto mais próximas as soluções-tampão estiverem do valor desconhecido do pH da solução, melhor será a exatidão da medição e menor será o erro de não-linearidade [37].

3.3.2 Medidor de pH

Em geral, os medidores de pH são compostos de 3 módulos: o sensor, muitas vezes chamado de eletrodo, a unidade de tratamento de sinais, responsável pelo tratamento do sinal elétrico na saída do sensor, e a unidade de indicação, representada pelo mostrador digital. Este conjunto é denominado pelos fabricantes de potenciômetro. O sensor é o módulo responsável por “sentir” a acidez ou a alcalinidade da solução.

O medidor de pH mede o potencial de uma célula eletroquímica constituída pelo eletrodo de vidro e por um de referência. Este potencial varia linearmente com o pH o que facilita a sua aplicação como uma forma adequada para medir o pH de uma solução [36].

3.3.3 Método Potenciométrico

O sistema de medição do pH pelo método potenciométrico é normalmente constituído pelo sistema de eletrodos, o medidor, a solução-tampão e o sensor de temperatura.

O princípio básico da medição eletrométrica do pH é a determinação da atividade do íon hidrogênio usando um eletrodo de referência e um eletrodo de medida.

Como a força eletromotriz produzida no sistema de eletrodo de vidro varia linearmente com o pH, determina-se por extrapolação o pH da amostra desconhecida. A medição é obtida com instrumento de medição de pH calibrado com soluções-tampão de pH determinado [36].

3.4 Documentação de Referência

A norma utilizada no início do desenvolvimento deste trabalho foi a ABNT NBR 9251 [48] que prescreve a determinação do pH em amostras de corpo d'água em geral.

Porém, como não havia sofrido revisão desde 1986, optou pela substituição desta norma pela a da ASTM D1293-99 com a última revisão realizada em 2005 [3] que prescreve a determinação de pH em água. Além disso, esta norma é de reconhecimento mundial e contempla

informações como a precisão do método. Para facilitar a execução do ensaio, foram elaborados os procedimentos (PO – LABAGUAS):

- Execução e Finalização do Software Multilab Pilot - Equipamento INOLAB MULT 740 (WTW).
- Verificação do Sistema de medição de pH e condutividade - Equipamento INOLAB MULT 740 (WTW).
- Determinação de pH e de condutividade em amostras de água – Equipamento INOLAB MULT 740 (WTW).

3.5 Equipamentos

Na determinação de pH, utilizou-se o sistema de medição multiparamétrico, modelo INOLAB Multi 740, fabricante WTW e nº de série 07410521 / 07370028 (indicador). O eletrodo de pH utilizado foi o SENTIX 81, com nº de série A053417042.

O sistema foi calibrado na Divisão de Metrologia Química (Dquim) do INMETRO, em agosto/2009. Os resultados da calibração são rastreados ao Sistema Internacional de Unidades (SI) por intermédio dos padrões metrológicos nacionais, conforme descrito a seguir:

- Eletrodo de pH: resolução de 0,001 pH, calibrado nas faixas de pH 2, 4, 7, 9 e 10, medidos a 25°C com incerteza expandida de 0,025 pH e $K=2$.
- Termômetro digital: acoplado ao eletrodo de pH, com resolução de 0,1°C e faixa de calibração de 18°C a 25°C e incerteza expandida de 0,2 °C e $K = 2$.

Na calibração realizada, antes da execução do ensaio, utilizou-se materiais de referência certificados (MRC), da *Radiometer Analytical*:

- pH 4,0041 a 25°C com incerteza de $\pm 0,004$ ($k=2$), lote C01486.
- pH 6,9994 a 25°C com incerteza de $\pm 0,0042$ ($k=2$), lote C01488.
- pH 10,0114 a 25°C com incerteza $\pm 0,004$ ($k=2$), lote C01487.

Para a verificação do processo utilizou-se, como amostra controle de pH, a solução padrão de pH 7,005 +/- 0,010 a 25°C $\pm 0,2$ °C, da SpecSol,

rastreável ao SRM (*Standard Reference Material*) da NIST (*National Institute of Standard & technology*, lote F09K795D).

A Figura 11 esquematiza a realização do ensaio de determinação de pH seguido pelo LABAGUAS.



Figura 11: Foto do equipamento utilizado para a realização do ensaio de determinação de pH seguido pelo LABAGUAS.

3.6 Validação da Metodologia

Segundo o documento de orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos - DOQ-CGCRE-008 [38], a validação de um método de ensaio químico pode ser definida como o processo que permite demonstrar nas condições em que é praticado, se conduz resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. No entanto, 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.

O laboratório, ao empregar método de ensaio normalizado de ensaios químicos emitidos por organismo de normalização ou outras organizações (por exemplo, ASTM, ABNT APHA), necessita demonstrar que tem condições de operar de maneira adequada estes métodos normalizados, dentro das condições específicas existentes na suas instalações antes de implantá-los.

A norma internacional ABNT NBR ISO / IEC 17025 [2] é uma norma específica para laboratórios de ensaio e de calibração. Em seu item 5.4.5, a “validação de métodos” é apresentada como um dos requisitos técnicos importantes na qualidade assegurada dos laboratórios de ensaio, acompanhada da documentação do trabalho de validação. A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 não especifica a maneira pela qual este procedimento deve ser implementado, mas determina que controles sejam estabelecidos.

Assim sendo, cada laboratório deve adotar o procedimento mais adequado ao seu caso específico, observando as exigências da norma, no que se refere especificamente ao item 5.4 – Métodos de ensaio e calibração e validação de métodos. Porém, é essencial que os estudos de validação sejam representativos e conduzidos de modo que a variação da faixa de concentração e os tipos de amostras sejam adequados. A validação de métodos deve ser planejada antes de seu desenvolvimento e execução. A estratégia de validação é específica e é influenciada pelo procedimento analítico utilizado, pela natureza e concentração do composto de interesse e pela matriz. Correlacionando-se o desenvolvimento, a otimização e a validação de métodos de uma maneira lógica e organizada, os laboratórios podem gerar resultados bastante eficientes e produtivos.

Como o método utilizado pelo laboratório para a determinação de pH em amostras de água era normalizado (ASTM D 1293-99 *Standard Test Methods for pH of Water*) [3], não foi necessário realizar o processo completo de validação, pois não ocorreram alterações significativas do mesmo e a confiabilidade dos resultados foi evidenciada sob condições reais de uso, já que passa fundamentalmente pela compreensão do processo de calibração do medidor de pH, onde é permitido calibrar toda a cadeia de medição.

A validação deve ser efetuada após seleção, desenvolvimento e otimização dos métodos. O procedimento operacional padrão deve ser claro, objetivo e completo de acordo com a norma ISO 78 -2 [39], e aprovado, autorizado e revisado pelo gerente da qualidade do laboratório.

A documentação da validação deve conter ainda, especificação dos requisitos, características de desempenho obtidas, critérios de aceitação dos valores obtidos das características de desempenho em comparação com os requisitos, e a afirmação da validade dos resultados quanto ao atendimento das necessidades do problema analítico [40].

O planejamento e a execução da validação seguem a sequência de trabalho abaixo:

- Definir a aplicação, objetivo e escopo do método;
- Definir os parâmetros de desempenho e critérios de aceitação;
- Desenvolver um procedimento operacional para validação;
- Definir os experimentos de validação;
- Verificar se as características de desempenho do equipamento estão compatíveis com o exigido pelo método em estudo;
- Qualificar os materiais, por exemplo, padrões e reagentes;
- Executar os experimentos preliminares de validação;
- Ajustar os parâmetros do método e/ou critérios de aceitação, se necessário;
- Executar experimentos completos de validação;
- Preparar um procedimento operacional para execução do método, na rotina;
- Definir critérios de revalidação (por exemplo, mudanças de pessoal, condições ambientais, equipamentos, periodicidade, etc.);
- Definir tipo e frequência de verificações de controle da qualidade analítica para a rotina.

3.6.1 Parâmetros para Validação

Os parâmetros de validação devem estar claramente declarados no procedimento documentado e incluir, quando aplicável:

- Execução do ensaio com materiais de referência
- Comparação com resultados obtidos por outros métodos
- Comparações interlaboratoriais
- Avaliação sistemática de fatores que influenciam

- Avaliação da incerteza com base no conhecimento científico e na experiência prática. Foram avaliados os seguintes parâmetros na validação: precisão, exatidão, faixa linear de trabalho, robustez e a incerteza de medição.

3.6.1.1 Precisão

De acordo com a Norma ISO- 5725-2 [41], precisão e a concordância entre resultados independentes obtidos sob condições estipulada.

A precisão depende apenas da distribuição do erro aleatório e não está relacionada ao valor verdadeiro ou valor especificado do mensurando. É estimada pelo desvio padrão dos resultados. Menor precisão significa maior desvio padrão.

Assim, “resultado independente” significa que foram obtidos de maneira que uma determinação não seja influenciada por qualquer determinação prévia. Medidas quantitativas da precisão dependem criticamente das condições estipuladas, onde podem ser, por exemplo, condições de repetitividade, condições de precisão intermediária ou condições de reprodutibilidade especificadas.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo. O termo repetitividade é adotado pelo Vocabulário Internacional de Metrologia [4], sendo utilizado pelo Inmetro. Para a repetitividade, o INMETRO recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão.

Reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamentos, etc.). A reprodutibilidade refere-se aos resultados dos estudos de colaboração entre laboratórios e deve ser considerada em situações como a padronização de

procedimentos analíticos a serem incluídos, por exemplo, em farmacopéias, procedimentos do CODEX, etc. [42].

A ISO 5725-2 [41] utiliza os dois termos, exatidão e precisão, para descrever a exatidão de um método de medição. A exatidão se refere ao grau de concordância entre a média aritmética de um grande número de resultados de ensaios e o valor verdadeiro ou de referência aceito. A precisão se refere ao grau de concordância entre resultados de ensaios.

A ISO 5725-2 [41] provê uma descrição prática detalhada do método básico para uso rotineiro na estimação da precisão dos métodos de medição. A análise dos dados envolve três estágios sucessivos:

- Exame crítico dos dados a fim de identificar e tratar *outliers* ou outras irregularidades;
- Cálculo dos valores preliminares de precisão e médias;
- Estabelecimento dos valores finais de precisão e médias.

A análise dos dados primeiramente computa estimativas de: variância da repetitividade (S_r^2); variância interlaboratorial (S_L^2); variância da reprodutibilidade ($S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$) e a média.

A análise dos dados inclui uma aplicação sistemática de testes estatísticos para identificar valores discrepantes, uma grande variedade dos quais estão disponíveis na literatura e que poderiam ser usados para os efeitos desta dissertação, entretanto propõe a utilização de teste de Grubbs [43].

3.6.1.1.1 Teste de Grubbs

O Teste de Grubbs é utilizado para rejeição de resultados nas replicatas para cada ponto da curva para valores "outliers" (aberrantes). O teste consiste em calcular G "Grubbs" e comparar com G "Grubbs" crítico, conforme as equações abaixo [43]:

a) Um dado suspeito

$$G = \frac{(x_p - \bar{x})}{S} \quad \text{eq (5)}$$

$$G_{\text{calculado}} = \frac{|x_1 - \bar{x}|}{S} \quad \text{eq (6)}$$

Onde:

x_p = se o valor suspeito for mais alto

x_1 = se o valor suspeito for mais baixo

\bar{x} = média aritmética amostral

S = desvio-padrão amostral

b) Dois dados suspeitos

Para testar se os dois dados suspeitos devem ser rejeitados:

$$G = \frac{S_{p-1,p}^2}{S_0^2} \quad \text{eq (7)}$$

Onde:

$$S_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{e} \quad S_{1,2}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2 \quad \bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_i$$

Para testar se os dois dados inferiores devem ser rejeitados:

$$G = \frac{S_{1,2}^2}{S_0^2} \quad \text{eq (8)}$$

Onde:

$$S_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2 \quad \text{e} \quad \bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_i$$

A partir dos dados coletados após a eliminação dos *outliers*, baseado no teste de Grubbs, os desvios padrão de repetitividade e reprodutibilidade devem ser estimados.

3.6.1.1.2 Cálculo da Variância da Repetitividade, da Variância entre Laboratórios e da Variância da Reprodutibilidade.

Três variâncias são calculadas, elas são: a variância repetitividade, a variância entre laboratórios e variância da reprodutibilidade.

A variância relativa à repetitividade (S_r):

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad \text{eq (9)}$$

Onde:

S_i é o desvio-padrão relativo à repetitividade dos resultados do laboratório i .

A variância relativa entre laboratórios (S_l^2) é calculada de acordo com:

$$S_l^2 = \frac{S_d^2 - S_r^2}{\eta}$$

$$S_d^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_i (y_i - \bar{Y})^2$$

$$\eta = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad \text{eq (10)}$$

A variância relativa à reprodutibilidade (S_R) é calculada seguindo a equação:

$$S_R^2 = S_l^2 + S_r^2 \quad \text{eq (11)}$$

A ISO 5725-2 [41] apresenta exemplos demonstrando a aplicação das fórmulas acima.

3.6.1.1.3 ANOVA

O método estatístico denominado Análise de Variâncias consiste numa técnica que pode ser usada para analisar erros de medição e outras variabilidades ocorridas nos dados obtidos nos estudos de sistemas de medição. Como vantagem tem-se que este extrai um maior conteúdo de informação dos dados experimentais e além de poder fazer estimativas mais exatas das variações ocorridas no processo de medição como um todo [44].

Para um único critério de classificação (*ONE-WAY ANOVA*), serão comparados os efeitos de “a” tratamentos (ou níveis de um fator) alocados aleatoriamente às unidades experimentais (experimento completamente aleatorizado). No caso em estudo, o fator considerado foi o dia de análise. A Tabela 5 apresenta a matriz de observações do planejamento de experimentos realizado neste estudo.

Tabela 5: Matriz de observações para n réplicas de um experimento

Dia	Observações	Total
1	$Y_{11} Y_{12} Y_{13}$	Y_{1n}
2	$Y_{21} Y_{22} Y_{23}$	Y_{2n}
-		
-		
-		
A	$Y_{a1} Y_{a2} Y_{a3}$	Y_{an}
Total		$Y_{..}$

Fonte: Borges (2004)

Notação:

$Y_i : \sum_j Y_{ij}$ total das observações sob o tratamento i

$\bar{Y}_i = Y/n$ média das observações sob o tratamento i

Ainda segundo Borges, o método denominado ANOVA é uma técnica estatística que pode ser usada para analisar erros de medição e outras variabilidades ocorridas nos dados obtidos nos estudos de sistemas de medição. Este método permite a decomposição da variabilidade e a interação entre ambas [44].

3.6.1.2 Exatidão

A exatidão refere-se ao grau de concordância das medidas com um nível de referência [4]. Para verificar a exatidão dos resultados, o LABAGUAS passou a participar de Programa Interlaboratorial para comparação dos seus resultados com de outros laboratórios que atuam em um mesmo setor tecnológico.

Entende-se por "Programa Interlaboratorial" a uma série de medições de uma ou mais propriedades, realizadas independentemente, por um grupo de laboratórios, em amostras de um material.

Esta atividade é uma ferramenta importante na melhoria do controle de qualidade e tecnológico, onde o objetivo de avaliar a habilidade de um laboratório em realizar um determinado ensaio ou medição de modo competente e demonstrar a confiabilidade dos

resultados gerados. Em um contexto geral, o programa interlaboratorial propicia aos laboratórios participantes: avaliação do desempenho e monitoração contínua; 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.

Para a avaliação estatística dos resultados emitidos pelos laboratórios participantes do programa interlaboratorial são identificados os valores dispersos ou "outliers". Em seguida, testes estatísticos, como comparação entre pares de médias e análise de variâncias, são empregados para a verificação de homogeneidade entre os resultados dos laboratórios participantes. Seguindo a ABNT ISO / IEC 43-1, é utilizado o teste estatístico do índice z para avaliação de desempenho dos laboratórios participantes [19, 15].

3.6.1.2.1 Índice z

Esse parâmetro representa uma medida da distância do resultado apresentado por um específico laboratório em relação ao valor de referência do ensaio de proficiência e, portanto, serve para verificar se o resultado da medição de cada participante está em conformidade com o valor de referência do ensaio. Um índice z maior ou menor que dois deve alertar o laboratório sobre possível erro sistemático. Índice z fora desta faixa deve ocorrer um caso em vinte, se o laboratório é capaz de executar o método [19, 24].

O índice z é calculado conforme a equação 12.

$$Z_i = Y_i - Y_{ref} / s \quad \text{eq (12)}$$

Onde:

Y_{ref} é o valor referência do ensaio, designado pelo programa interlaboratorial

Y_i é o resultado médio da medição um laboratório específico i ;

S é o valor de incerteza padrão combinada do valor de referência do ensaio.

A interpretação do índice z é apresentada a seguir:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório;

$2 < |z| < 3$ - Resultado questionável;

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório.

3.6.1.3 Faixa linear de trabalho

Faixa de trabalho é a faixa de concentração do analito na amostra que apresenta resposta linear com a concentração [38].

3.6.1.4 Robustez

É a capacidade de um método de não ser afetado por uma pequena e deliberada modificação em seus parâmetros [38].

Para verificar a robustez do método de determinação de pH em águas, foi realizado um planejamento fatorial de experimento 3^2 .

O planejamento e a otimização de experimentos são ferramentas usadas para examinar sistematicamente diferentes tipos de problemas nos mais diversos setores de pesquisa, desenvolvimento e produção. Quando os experimentos são realizados de forma aleatória é de se esperar que os resultados também sejam obtidos de forma aleatória. Por isso, faz-se necessário o planejamento de experimentos para que a informação de interesse possa ser obtida. No planejamento, os fatores são tipos de tratamento e as diferentes categorias de um fator são os níveis, o experimento é chamado fatorial e o que se está interessado em descobrir é a resposta. Sendo assim, a primeira etapa é decidir quais os

fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são variáveis que o pesquisador tem condições de controlar, salvo experimentos onde os fatores que afetam as respostas não podem ser controlados ou são de pouco interesse.

Para fazer um planejamento fatorial completo, devem-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Para k fatores (variáveis controladas pelo pesquisador) um planejamento completo de dois níveis exige a realização de 2^k experimentos. O tipo mais simples de experimento fatorial é o 2^2 (lê-se dois por dois). Nestes experimentos são analisados dois fatores, em dois níveis e realizados quatro ensaios.

A lista desta combinação de níveis e fatores é chamada de matriz de planejamento, sendo representada pelas combinações de sinais (-, nível inferior) e (+, nível superior). A tabela 6 mostra um exemplo de como são colocados os sinais numa matriz de planejamento 2^2 . Os sinais dos níveis dos fatores se alternam na primeira coluna, sempre começando com o nível (-), sendo que na segunda coluna as alternâncias são de pares. Os sinais para calcular a interação de dois fatores são obtidos multiplicando-se os sinais das correspondentes colunas, pertencentes aos fatores principais [45].

Tabela 6: Relações de sinais para um planejamento fatorial 2².

Ensaio	Fatores			Resposta
	1	2	12	
1	-1	-1	1	Y_1
2	1	-1	-1	Y_2
3	-1	1	-1	Y_3
4	1	1	1	Y_4

Fonte: Neto, B.B.; Scarmino, I.S.; Bruns, R.E. (2001)

A partir da matriz de planejamento e as respostas dos ensaios pode-se estudar os efeitos de qualquer fator sobre uma dada resposta.

3.6.1.5 Incerteza de Medição

O resultado de uma medição é somente uma aproximação ou estimativa do valor do mensurando. Sendo assim, a expressão completa que representará o valor de tal mensurando deverá incluir a incerteza da medição [46].

No uso geral, a palavra incerteza está associada ao conceito geral de dúvida.

Entretanto, para o Guia EURACHEM, a palavra incerteza, sem adjetivo, se refere tanto a um parâmetro associado conforme definição a seguir, quanto ao conhecimento limitado sobre um valor em particular. Incerteza da Medição não implica em dúvida quanto à validade de uma medição, ao contrário, o conhecimento da incerteza implica em uma maior confiança na validade do resultado de uma medição [47].

A definição do termo incerteza da medição utilizada pelo EURACHEM e adotada pelo Vocabulário Internacional de Metrologia é: “Um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando”.

A incerteza da medição é um parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores que poderão ser atribuídos razoavelmente ao mensurando. A incerteza da medição é a indicação quantitativa da qualidade dos

resultados de medição, sem a qual os mesmos não poderiam se comparados entre si, com os valores de referência especificados ou com um padrão. Então é importante que se adote um procedimento único para determinação da incerteza dos resultados de medição, tendo em vista a necessidade do intercâmbio entre instituições nacionais e internacionais devido a demanda do mercado mundial [46].

3.6.1.5.1 Avaliação da incerteza da medição

Na maioria dos casos o mensurando não é medido diretamente, mas é determinado por n outras grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_n através de uma relação funcional.

$$Y_f(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

- Aquelas cujos valores e incertezas são diretamente determinados durante a medição, tais como: temperatura ambiente, pressão barométrica, umidade;
- Aquelas cujos valores e incertezas são trazidos de fontes externas à medição tais como: de padrões, de certificados de materiais de referência e de dados de referência obtidos de literaturas.

Uma estimativa do mensurando y é obtida da equação acima utilizando-se as estimativas das grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_n . A saída y é tomada como a média aritmética de n determinações independentes de y , como também das grandezas de entrada X_i .

A estimativa do desvio padrão associado da saída y , denominada incerteza padrão combinada $u_c(y)$, é obtidos a partir dos desvios padrão estimados (incerteza padrão) de cada grandeza de entrada X_i .

$u(x_i)$ – incerteza padronizada da grandeza (x_i)

Cada incerteza padronizada $u(x_i)$ pode ser estimada de duas maneiras: avaliação Tipo A, baseado em um conjunto de observações de

X_i , através de um tratamento estatístico. Avaliação Tipo B, através de outros meios que não dependam de um conjunto de observações.

3.6.1.5.1.1 Avaliação da incerteza padronizada tipo A

Método de avaliação de incerteza pela análise estatística de série de observações, ou seja, é estimativa da incerteza padronizada da média de medições [47].

$$u(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad \text{eq (13)}$$

Onde:

$S(x_i)$ = desvio padrão das observações

n = número de observações

3.6.1.5.1.2 Avaliação da incerteza padronizada tipo B

Método de avaliação de incerteza por outros meios que não a análise estatística de série de observações. A estimativa da incerteza padronizada Tipo B pode ser feita assumindo que x_i tem uma determinada distribuição e um intervalo de dispersão. Essas distribuições podem ser: uniforme, retangular, triangular, norma e etc.

Quando a incerteza expandida ($U(x_i)$) de x_i vem de um certificado de calibração, com as informações do nível da confiança e grau de liberdade ou coeficiente de segurança (k), a incerteza padronizada é calculada da seguinte forma:

$$u(x_i) = \frac{U(x_i)}{k} \quad \text{eq (14)}$$

3.6.1.5.1.3 Determinação da Incerteza padronizada combinada $u_c(y)$

Para o resultado y de uma medição, a incerteza total, denominada, incerteza padronizada combinada e denotada $u_c(y)$, é um desvio padrão estimado igual à raiz quadrada da variância total, obtida pela combinação de todos os componentes de incerteza.

A incerteza padronizada combinada $u_c(y)$, quando as grandezas de entrada não são correlacionadas, é dada pela expressão:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i)} \quad \text{eq (15)}$$

Onde:

$u(x_i)$ – incerteza padrão estimada de x_i , do Tipo A ou Tipo B.

Quando as grandezas de entrada são correlacionadas a incerteza combinada é dada pela expressão:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad \text{eq (16)}$$

3.6.1.5.1.4 Determinação da incerteza expandida $U(y)$

A incerteza combinada pode ser geralmente utilizada para expressar a incerteza em um resultado de medição. Entretanto, em algumas aplicações comerciais, industriais e quando a segurança e a saúde estão em foco, é, às vezes, necessário se dar uma incerteza que defina um intervalo em torno do resultado de medição. Espera-se que este intervalo englobe uma grande porção da distribuição de valores que podem razoavelmente ser atribuídos ao mensurando. A incerteza expandida é necessária para fornecer um intervalo que possa abranger uma grande

fração da distribuição de valores, que podem razoavelmente que podem ser atribuídos ao mensurando.

A incerteza expandida U é dada por:

$$U = k \cdot u_c(y) \quad \text{eq (17)}$$

O resultado de medição é: $y \pm U$

Ao escolher um valor para o fator de abrangência k , o nível de confiança exigido deve ser considerado. O fator de *Student* (k), depende também do número de graus de liberdade de $u_c(y)$.

Para quase todos os fins recomenda-se que k corresponda a 2, contudo, este valor de k pode ser insuficiente quando a incerteza combinada baseia-se em observações estatísticas com relativamente poucos graus de liberdade (menos de 6 observações), a escolha de k então depende do número efetivo de graus de liberdade (ν_{eff}).

O grau de liberdade efetivo de $u_c(y)$ é calculado pela da equação de *Welch-Satterthwaite*:

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} \quad \text{eq (18)}$$

Onde:

n = número de grandezas de entrada

ν_i = grau de liberdade da grandeza x_i

Uma vez obtido um valor para grau de liberdade efetivo determina-se o valor de coeficiente de segurança através da Tabela a seguir para o nível de confiança 95,45%.

Tabela 7: Grau de liberdade efetivo para nível de confiança 95,45%

ν_{eff}	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14	16
k	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,23	2,20	2,17

ν_{eff}	18	20	25	30	35	40	45	50	55	60	80	∞
k	2,15	2,13	2,11	2,09	2,07	2,06	2,06	2,05	2,04	2,03	2,02	2,00

Fonte: Couto (2001)

Na declaração da incerteza expandida deve constar o nível de confiança com que ela foi determinada, além disso, o grau de liberdade relativo à incerteza do Tipo B geralmente é considerado infinito.

3.6.1.5.1.5 Declaração de resultados de medição

Após a incerteza expandida ser calculada para um nível de confiança, o valor do mensurando e a incerteza expandida deverão ser declarados como $y \pm U$ e complementados com informação sobre o valor do fator de segurança k , que grau de liberdade efetivo e seu respectivo nível de confiança, em geral, 95%. A Figura 12 destaca o Fluxograma do processo para Estimativa de Incerteza.

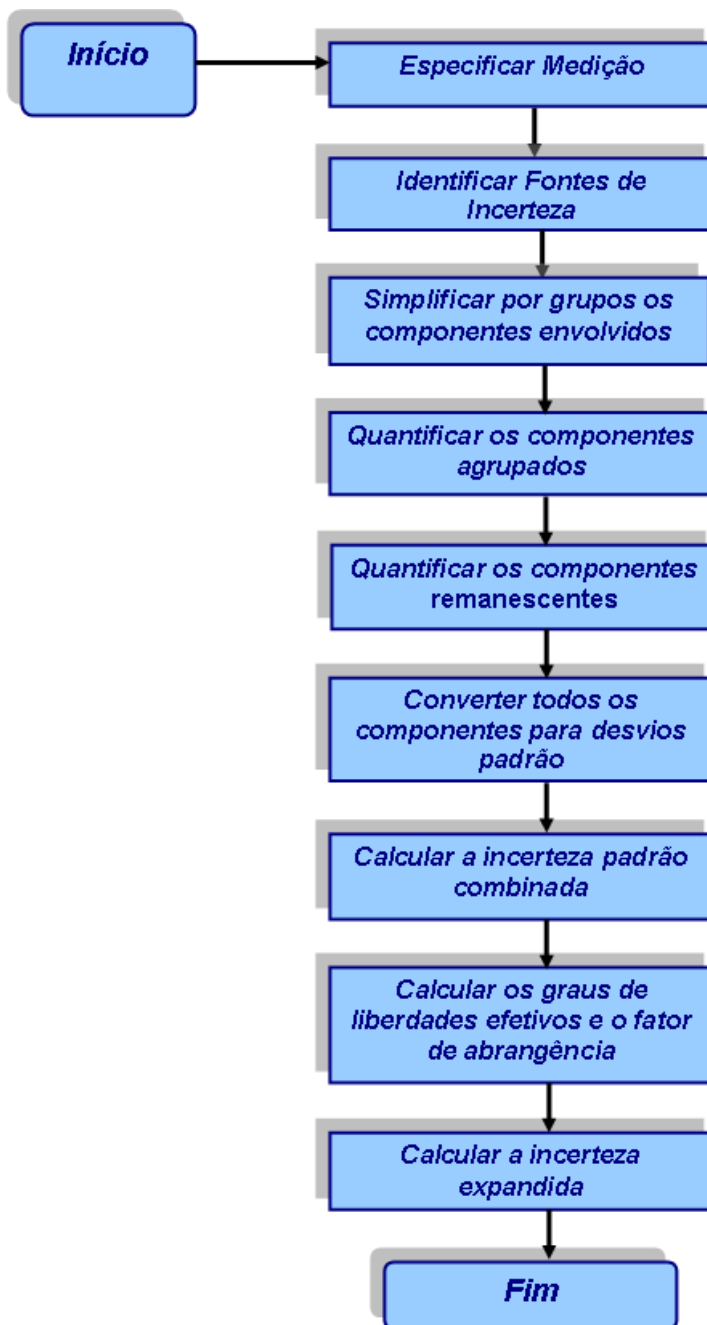


Figura 12: Processo para estimar Incerteza
Fonte: Oliveira, 2009