

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através da determinação de pH em Água, conforme ASTM D 1293 [3], as medições executadas para este trabalho tiveram como objetivo a validação da metodologia. O critério de escolha do método, a apresentação da instrumentação utilizada e do tratamento matemático dos dados facilita a compreensão dessas etapas por meio da aplicabilidade dos conceitos apresentados no capítulo 3. As medições do pH foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Águas (LABAGUAS) da PUC-RIO.

### 4.1 Carta de Controle

Para a elaboração da carta controle, foram realizadas trinta medições incluindo, a primeira medição após a calibração do sistema e a segunda no final do dia. Calculou-se a média, o desvio padrão e os limites inferiores e superiores:

Média das Médias = 7,004

Desvio Padrão das Médias  $\sigma = 0,003$

Limites superior (LS) para  $2\sigma = 7,009$

Limite Inferior (LI) para  $2\sigma = 6,999$

Limites superior (LS) para  $3\sigma = 7,012$

Limite Inferior (LI) para  $3\sigma = 6,996$

Antes da construção da carta controle, este conjunto de resultados foi testado para verificar se eles seguiam uma distribuição normal.

Assim, foi realizado o teste de *Grubbs*, para verificar a existência de valores suspeitos, e em seguida o teste de *Shapiro-Wilk* ( $w$ ), ou seja, o teste da normalidade numérico. As Tabelas 8 e 9 demonstram que os valores estão distribuídos de acordo com a distribuição normal, já que  $W_{\text{calc}} > W_{\text{tab}}$ .

Tabela 8: Teste de Normalidade Numérico

Valores	xi	Valores Ordenados	(xi-média)	(xi-média) <sup>2</sup>
6,999	x1	6,999	-0,005	2,56711E-05
7,009	x2	6,999	-0,005	2,08544E-05
7,008	x3	7,000	-0,004	1,65378E-05
7,008	x4	7,001	-0,003	9,40444E-06
7,003	x5	7,001	-0,003	9,40444E-06
7,006	x6	7,001	-0,003	6,58778E-06
7,005	x7	7,001	-0,003	6,58778E-06
7,007	x8	7,002	-0,002	2,45444E-06
7,006	x9	7,003	-0,001	1,13778E-06
7,004	x10	7,003	-0,001	1,13778E-06
7,003	x11	7,003	-0,001	1,13778E-06
7,003	x12	7,003	-0,001	1,13778E-06
7,004	x13	7,003	-0,001	1,13778E-06
7,004	x14	7,003	-0,001	3,21111E-07
7,005	x15	7,004	0,000	4,44444E-09
7,001	x16	7,004	0,000	4,44444E-09
7,006	x17	7,004	0,000	1,87778E-07
6,999	x18	7,004	0,000	1,87778E-07
7,005	x19	7,005	0,001	8,71111E-07
7,004	x20	7,005	0,001	8,71111E-07
7,003	x21	7,005	0,001	2,05444E-06
7,002	x22	7,005	0,001	2,05444E-06
7,003	x23	7,006	0,002	3,73778E-06
7,005	x24	7,006	0,002	3,73778E-06
7,007	x25	7,006	0,002	5,92111E-06
7,003	x26	7,007	0,003	1,17878E-05
7,001	x27	7,007	0,003	1,17878E-05
7,001	x28	7,008	0,004	1,54711E-05
7,001	x29	7,008	0,004	1,96544E-05
7,000	x30	7,009	0,005	2,95211E-05
<b>Média</b>	<b>7,004</b>			
Somatório de (xi-média) <sup>2</sup>				0,000211367

Tabela 9: Teste de Normalidade Numérico

N	30	N/2	15		
1	i	15			
i	N-i+1	$a_N$	$x_{N-i+1}$	$x_i$	$a_N(x_{N-i+1}-x_i)$
1	30	0,4254	7,009	6,999	0,0044667
2	29	0,2944	7,008	6,999	0,0026496
3	28	0,2487	7,008	7,000	0,0019896
4	27	0,2148	7,007	7,001	0,0013962
5	26	0,187	7,007	7,001	0,0012155
6	25	0,163	7,006	7,001	0,000815
7	24	0,1415	7,006	7,001	0,00063675
8	23	0,1219	7,006	7,002	0,00042665
9	22	0,1036	7,005	7,003	0,000259
10	21	0,0862	7,005	7,003	0,0002155
11	20	0,0697	7,005	7,003	0,0001394
12	19	0,0537	7,005	7,003	0,0001074
13	18	0,0381	7,004	7,003	5,715E-05
14	17	0,0277	7,004	7,003	2,77E-05
15	16	0,0076	7,004	7,004	$\bar{x}$
b					0,01440215

W calc	0,981	W calc > W tab - Aceita-se que os valores estão distribuídos de acordo com a distribuição normal.
W (0,05,30)	0,927	

Desta forma, concluiu-se que os valores de medição do pH da solução controle seguem uma distribuição normal e, portanto, seria válido a construção de uma carta controle com estes resultados.

Verifica-se que apenas dois valores situam-se entre as faixas de dois e três desvios padrões, valor este próximo aos três valores esperados com base na distribuição normal. Verifica-se, também, que os valores obtidos encontram-se aleatórios/distribuídos ao redor do valor médio. Conforme apresentado na figura 13.

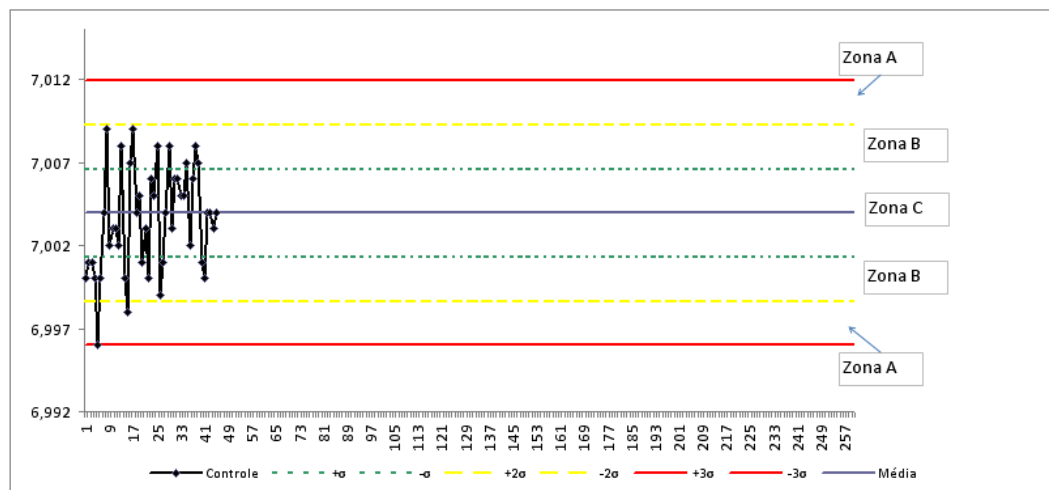


Figura 13:Carta Controle de Ensaio - pH

## 4.2 Validação do Método

Apesar de o método ser normalizado por instituição de reconhecimento internacional, julgou ser uma boa prática comprovar os dados de precisão apresentados pelo método. Os parâmetros para validação utilizados para a validação do método foram:

- Precisão
- Exatidão
- Faixa linear de trabalho
- Robustez
- Incerteza de medição

### 4.2.1 Precisão

O procedimento para determinação da repetitividade e da precisão intermediária foi realizado por dois técnicos analisando a solução padrão de pH  $7,005 \pm 0,010$  a  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  da SpecSol, deno minada de amostra controle, por dez determinações em curto espaço de tempo, verificando a existência de resultados rejeitados (*outliers*). Na Tabela 10 estão apresentados os valores das medições de pH obtidos pelos técnicos após o teste de Grubbs descrito no Anexo A.

Tabela 10: Valores das medições obtidas pelos técnicos

Mesmo Dia	Técnico 1	Técnico 2
Medições		
1		7,006
2	7,000	7,007
3	7,005	7,006
4	7,005	7,002
5	7,004	7,003
6	7,005	7,006
7	7,005	7,004
8	7,002	7,003
9	7,003	7,003
10	7,004	7,006

Foi realizado o teste de análise de variância com objetivo de avaliar a homogeneidade dos resultados. O valor de F calculado, 0,951 é inferior ao valor do F crítico, 0,477, comprovando que os resultados não são homogêneos.

Foi, também, testado se os valores médios obtidos são, estatisticamente, iguais através do teste t para variâncias heterogêneas. O valor de t calculado, -1,159, é inferior ao valor de t crítico bilateral ( $\nu=18$ , 95%), 2,110, indicando que os valores médios podem ser considerados estatisticamente iguais.

Com base nos resultados, obteve-se os valores 0,001756 e 0,001785 unidades de pH para a repetitividade e precisão intermediária para um nível de confiança de 95%.<sup>2</sup> Esses valores foram calculados através da ANOVA, conforme Anexo A.

---

<sup>2</sup> A incerteza expandida da solução padrão determinada a  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  corresponde a 0,01 pH para um intervalo de confiança de 95%.

#### 4.2.2 Exatidão: Participação em Programas Interlaboratoriais

O LABAGUAS participou do Programas Interlaboratoriais para medição da solução de pH, promovido pelo INMETRO, onde foi possível comparar os seus resultados com dezenas de outros laboratórios que realizavam a mesma determinação. Esta participação passou a ser uma ferramenta que forneceu oportunidades de melhoria no processo, mostrando o retrato da rotina do laboratório. Os objetivos da participação em Programas Interlaboratoriais são:

- Fornecer confiança adicional aos clientes do laboratório.
- Avaliar o desempenho de laboratórios para o ensaio proposto.
- Monitorar o desempenho contínuo dos laboratórios em medições de pH.
- Identificar eventuais problemas de medição na referida grandeza.
- Verificar se as instruções descritas em normas são completamente seguidas.
- Se o treinamento foi suficiente e adequado.

A segunda rodada do ensaio de proficiência em medição de pH – 2ª rodada – pH 4,00 a 25 °C promovida pelo INMETRO, para medição da solução de pH de valor nominal 4,00 foi realizada com a participação de trinta e oito laboratórios em agosto de 2009, o LABAGUAS apresentou um desempenho satisfatório com índice z igual a -0,4. O valor do índice z foi calculado conforme a equação apresenta no item 3.3.2.1.2 - exatidão do capítulo 3.

#### 4.2.3 Faixa Linear de trabalho

O procedimento analítico para determinação de pH demonstra uma faixa linear entre 4,000 e 10,000, pois a calibração realizada, antes da execução do ensaio, utiliza-se materiais de referência certificados (MRC), pH 4,0041, pH 6,9994 e pH 10,0114. Com o objetivo de determinar a faixa de trabalho e confirmar a linearidade do método, viu-se a necessidade de verificar até que ponto a faixa de concentração do analito coincide com a faixa linear e assegurar que nenhum fenômeno tenha impacto indesejável na resposta.

Como a faixa linear é definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser constante [8], decidiu - se determinar a faixa linear de trabalho através de uma titulação com 25 mL de uma amostra de solução de carbonato de sódio a  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , onde a faixa de trabalho deveria cobrir a faixa de aplicação para qual o ensaio será utilizado. Portanto, realizou dez medidas de pH e milivoltagem, onde a concentração mais esperada da amostra deveria se situar no centro da faixa de trabalho. A Tabela 11 apresenta os valores obtido da titulação de pH e milivoltagem.

Assim, concluiu-se que os valores medidos são linearmente correlacionados às concentrações de pH, pois o coeficiente da reta de regressão é igual a um ( $R^2=1$ ), conforme apresentado na Figura 14.

Adicionalmente, comparando o coeficiente angular calculado, 56,9 mV, com o valor esperado de 59 mV pela equação de Nertz pode-se concluir que o eletrodo de pH está respondendo adequadamente a variação de pH.

Tabela 11: Valores de pH e Milivoltagem obtidos na titulação da solução de carbonato de sódio a  $0,01 \text{ mol.L}$

<b>pH</b>	<b>mV</b>
<b>10,710</b>	<b>-213</b>
<b>10,620</b>	<b>-208</b>
<b>10,210</b>	<b>-184</b>
<b>8,750</b>	<b>-101</b>
<b>7,840</b>	<b>-49</b>
<b>7,130</b>	<b>-9</b>
<b>6,610</b>	<b>21</b>
<b>6,210</b>	<b>44</b>
<b>5,800</b>	<b>66</b>
<b>4,550</b>	<b>137</b>

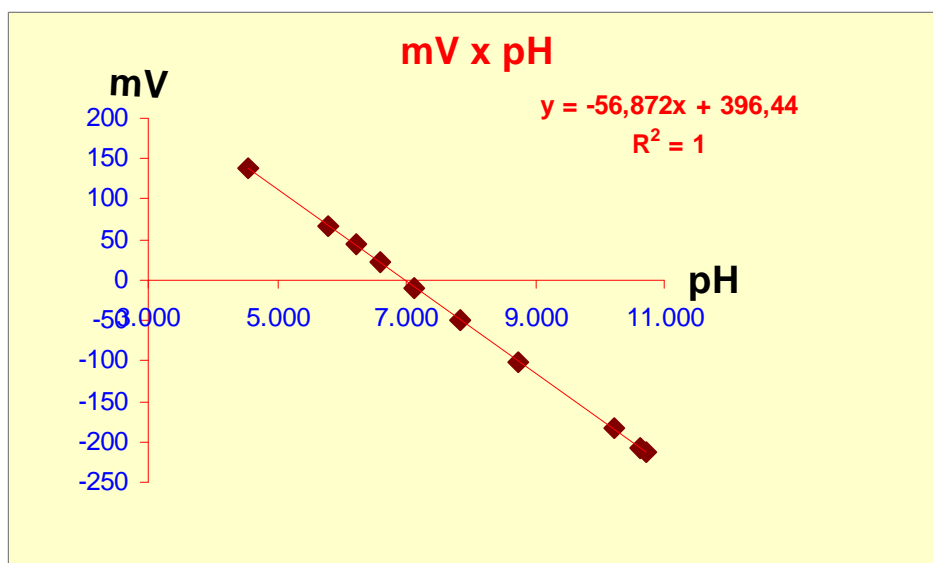


Figura 14: Equação da reta

#### 4.2.4 Robustez

Foi testada a robustez da determinação potenciométrica de pH em função da presença ou não de agitação, do volume da amostra e da variação da temperatura. Foi realizado um planejamento fatorial  $3^2$ , conforme mostrados nas Tabelas 12 e 13 para uma amostra de água de abastecimento público e para a solução-tampão pH 7,00 da SpecSol. A análise dos resultados foi realizada empregando-se o programa STATISTIC versão 6.0. Para a amostra de água, verificou-se a existência de uma influencia da temperatura, da agitação e de um termo cruzado envolvendo estes dois parâmetros. Por outro lado, quando empregada a solução-tampão nenhum destes fatores teve efeito significativo para a realização do ensaio.

A diferença verificada nestes dois casos foi atribuída à existência de um número maior de íons em solução para a solução-tampão que teria influenciado num estabelecimento mais rápido do equilíbrio entre as paredes do eletrodo e a solução sendo analisada.

Desta forma, o método apresenta-se robusto em relação a estes parâmetros condicionado à quantidade de íons existentes na amostra. Acredita-se que, na realidade, haja a necessidade do emprego de um tempo de estabilização condicionado a condição iônica da amostra.



Tabela 12: Planejamento Fatorial  $3^2$  para água de abastecimento público

Valor do fator	Combinação ensaiada							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A ou a	A	A	A	A	a	a	a	a
B ou b	B	B	b	b	B	B	b	b
C ou c	C	c	C	c	C	c	C	c
Resultado (pH)	7,030	6,888	7,026	6,796	6,796	6,886	7,25	6,788

Tabela 13: Planejamento Fatorial  $3^2$  para solução tampão pH 7

Valor do fator	Combinação ensaiada							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A ou a	A	A	A	A	a	a	a	a
B ou b	B	B	b	b	B	B	b	b
C ou c	C	c	C	c	C	c	C	c
Resultado (pH)	6,990	6,992	6,988	6,997	6,987	6,993	6,987	6,999

Onde :

A=Com agitação

a = Sem agitação

B = Volume de 20mL da solução

b= 10mL da solução

C =Temperatura de 24,5<sup>0</sup>C

c= temperatura de 22,2<sup>0</sup>C

#### 4.2.5 Avaliação de Incerteza de Medição

Com base no conhecimento técnico e informações extraídas da literatura foi realizado para auxiliar a equipe, um “*brainstorming*” da técnica de determinação de pH, com a identificação e análise das fontes de incerteza, quantificação das componentes da incerteza, cálculo da incerteza combinada e finalmente, à expressão da incerteza expandida calculada.

Para o ensaio de pH foram identificadas as seguintes fontes de incertezas:

- Incerteza do material de referência.
- Incerteza da calibração do pHmetro.
- Incerteza devido à resolução do pHmetro.
- Incerteza da calibração do termômetro.
- Incerteza devido à resolução do termômetro.

- Precisão Intermediária.
- Incerteza devido à Curva Analítica.

Quanto à demonstração dos cálculos, para as fontes ligadas a Precisão intermediária e a repetitividade, as equações e a memória de cálculo já foram apresentadas no item 4.2.1 deste capítulo.

A Incerteza da Repetitividade não foi contemplada, pois se optou por utilizar a precisão intermediária por ser mais conservativa, ou seja, os resultados obtidos através de uma mesma amostra padrão, analisadas por dois técnicos. Para facilitar a análise, utilizou-se o Diagrama de Causa e Efeito na Incerteza de Medição de pH, conforme a Figura 15.

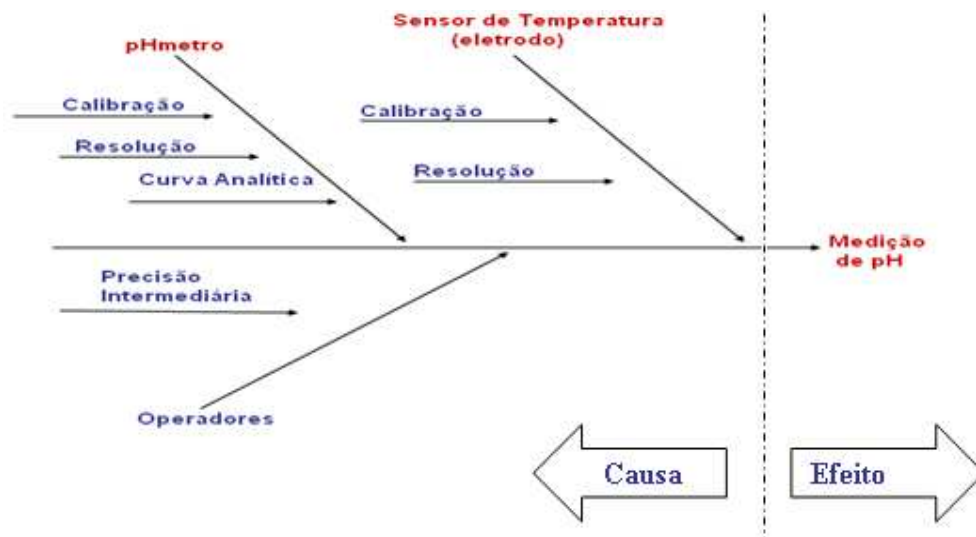


Figura 15: Diagrama de Causa e Efeito na Incerteza de Medição de pH do LABAGUA

#### 4.2.5.1 Incerteza Padrão da calibração do medidor de pH

A incerteza da calibração do medidor de pH utilizada após correção foi de 0,048 pH, fornecida no certificado de calibração, número DIMCI2298/2009. Considerando uma incerteza padrão do TIPO B, distribuição normal, o divisor é igual a 2. O coeficiente de sensibilidade ( $C_i$ ) é igual 1, devido as unidades das grandezas serem iguais. Obteve a seguinte incerteza padrão

$$u = \frac{a}{k} * c_i \quad \text{eq. (19)}$$

Onde :

$a$  : Valor de cada contribuição de incerteza

$k$  : Divisor correspondente a distribuição de probabilidade com nível de confiança de 95,45%.

$C_i$  : Coeficiente de sensibilidade igual a 1.

$$u_{pH} = \frac{0,048}{2} * 1 = 0,02400$$

#### 4.2.5.2 Incerteza Padrão da Resolução do medidor de pH

A partir da equação 10 foi calculada a Incerteza Padrão da Resolução do medidor de pH. A resolução do medidor de pH utilizada na medição foi de 0,000500 pH. Logo, considerando uma incerteza padrão do Tipo B e distribuição retangular e como as unidades das grandezas são iguais, o coeficiente de sensibilidade ( $C_i$ ) é igual 1. Obteve a seguinte incerteza padrão.

$$u_{R.pH} = \frac{0,000500}{\sqrt{3}} * 1 = 0,00029 \text{ pH}$$

#### 4.2.5.3 Temperatura:

Incerteza padrão da calibração do termômetro

Incerteza padrão devido à resolução do Termômetro

$$u_{term} = \frac{a_1}{k_1} * C_i \quad \text{eq (20)}$$

$$u_{R.term} = \frac{a_2}{k_2} * C_i \quad \text{eq (21)}$$

Onde :

$a_1$  e  $a_2$ : Valor de cada contribuição de incerteza

$k_1$  e  $k_2$  : Divisor correspondente a distribuição de probabilidade com nível de confiança de 95,45%.

$C_i$  : Coeficiente de sensibilidade da temperatura

As equações 20 e 21 mostram que no cálculo de incerteza padrão devido a este dois fatores é necessária a determinação do coeficiente de sensibilidade ( $c_i$ ) da temperatura (Anexo B). Para tal, utilizou-se os dados existentes na *Tabela 6 pHs of Reference Buffer Solution* da norma ASTM D 1293 - 99 (2005) apresentado na Tabela 14. Foi construído um gráfico (pHvs x T) e o coeficiente angular encontrado foi de  $-0,003400$  ( $R^2=0,9797$ ). A Figura 16 apresenta a equação da reta do Coeficiente de Sensibilidade da temperatura.

Tabela 14:pHs of Reference Buffer Solution

<b>Temperature, °C</b>	<b>pH</b>
15	6,900
20	6,880
25	6,860
30	6,850

Fonte: *Tabela 6 pHs of Reference Buffer Solution* ASTM D 1293 - 99 (2005)

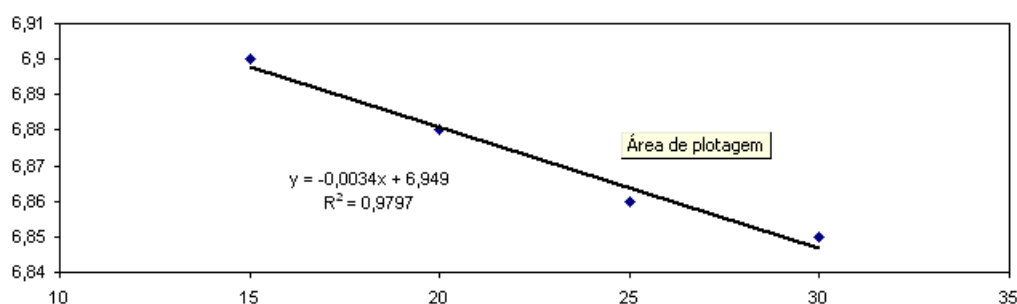


Figura 16: Equação da reta Coeficiente de Sensibilidade da temperatura

#### 4.2.5.3.1 Incerteza Padrão da calibração do termômetro

A incerteza da calibração do termômetro utilizada após correção foi de  $0,70000$  °C, fornecida no certificado de calibração, número DIMCI 21p53/2009. Logo, considerando uma incerteza do Tipo B e

distribuição normal, o divisor é igual a 2 utilizando a equação 20, obteve a seguinte incerteza padrão.

$$u_{term} = \frac{0,70000}{2} * (-0,0034) = -0,00119 pH$$

#### 4.2.5.3.2 Incerteza Padrão devido à resolução do termômetro.

A incerteza da resolução do termômetro utilizada foi de 0,05000 °C, fornecida no certificado de calibração, número DIMI 2153/2009. Logo, considerando uma incerteza do Tipo B e distribuição normal, o divisor é igual a 2, o coeficiente de sensibilidade ( $c_i$ ) é igual a - 0,0034, calculado no item 4.3.5.2. Utilizando a equação 21, obteve a seguinte incerteza padrão.

$$u_{R.term} = \frac{0,05000}{2} * (-0,0034) = -0,00010 pH$$

#### 4.2.5.4 Incerteza Padrão da Precisão Intermediária

O valor da Precisão Intermediária foi de 0,00179 pH calculada no item 4.2.1-Precisão. Considerando a incerteza do Tipo A e uma distribuição normal, e como as unidades das grandezas são iguais, o coeficiente de sensibilidade ( $C_i$ ) neste caso, é igual 1. Logo, a incerteza padrão da precisão intermediária calculada está expressa abaixo.

$$u_{Pr.ec.Inter} = 0,00179 * 1 = 0,00179 pH$$

#### 4.2.5.5 Incerteza da Curva Analítica

O valor da incerteza da curva analítica foi obtida através da equação 22 considerando uma distribuição normal e fator de distribuição  $k=2$ . Os valores dos MRCs de pH 4, 00, 7,00 e 10,00, conforme apresentado na Tabela 15

$$u_{C.Anal} = \frac{s}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \quad \text{eq(22)}$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 \quad \text{eq.(23)}$$

Onde:

- S: Desvio padrão da regressão
- B<sub>1</sub>: Coeficiente angular (obtido através da equação reta)
- p: Número de medições para determinar c<sub>0</sub>
- n: Número de medições para a calibração. Neste caso sempre igual a três (foram usados três materiais de referência com apenas uma leitura de cada)
- c<sub>0</sub>: Resultado da leitura do pH da amostra
- $\bar{c}$ : Valor médio das leituras das milivoltagens dos MRCs dos
- C<sub>j</sub>: Concentração de cada MRC

Tabela 15:valor de Sxx

	MRC (pH)	mV
Ct1	4.004	179.9
Ct2	6.9994	6.8
Ct3	10.011	-168.4
Média de pH dos MRCs	7.0048	

Cálculo do EPADYX		0.473847446
B (Coef. Ang.)		-57.98235392

Cálculo do Sxx	
(pH do MRC - Média de pH dos MRCs) <sup>2</sup>	
	9.00480064
	2.916E-05
	9.03723844
Sxx	18.04206824

Então, a incerteza da curva analítica é:

$$u_{Curva.Anal} = \frac{0,473847446}{-57,98235392} \sqrt{1} + \frac{1}{3} \frac{(6,820 - 7,0048)^2}{18,042068} = -0,0944322 \text{ pH}$$

$$u_{Curv.Anal} = -\frac{0,00944322}{2} = -0,00472 \text{ pH}$$

#### 4.2.5.6 Incerteza Padrão Combinada

O valor da incerteza Padrão Combinada ( $u_c$ ) é obtido através da combinação dos resultados das incertezas padrão demonstrado nos item 3.6.1.5.1.3 - Determinação da Incerteza padronizada combinada do capítulo 3.

$$u_{Com} = \sqrt{(0,02400)^2 + (0,00029)^2 + (-0,00119)^2 + (-0,00010)^2 + (0,00179)^2 + (-0,00472)^2} = 0,0245 \text{ pH}$$

#### 4.2.5.7 Incerteza Expandida

A incerteza Expandida (U) foi calculada considerando probabilidade de 95,45%, conforme apresentado pela equação 17 do capítulo 3, onde fator de abrangência associado (k) é igual a 2., conforme demonstrado na Tabela 7 - Fator de Abrangência do item 3.6.1.5.1.4. O grau de liberdade efetivo ( $veff$ ) foi calculado conforme a equação 18 do capítulo anterior - Graus de liberdade efetivos *Welch-Satterthwaite*. O valor da incerteza combinada foi calculado conforme a equação 15 do capítulo 3.

$$U = 0,0245 * 2 = 0,049 \text{ pH}$$

A Tabela 16 apresenta o resultado da aplicação das equações 15 e 14 na determinação de pH em uma amostra de água analisada no LABAGUAS.

Tabela 16:Resultado das Incertezas Combinada e Expandida na determinação de pH em uma amostra de água analisada no LABAGUAS

	<i>Am. Controle</i>	<i>Amostra X</i>	<i>MRC pH 6,9994</i>
<b>Resultado da leitura do pH</b>	7,040	6,820	7,000
$u_{pH}$	0,02400	0,02400	0,02400
$u_{R,pH}$	0,00029	0,00029	0,00029
$u_{term}$	-0,00119	-0,00119	-0,00119
$u_{R.term}$	-0,00010	-0,00010	-0,00010
$u_{P.Inter}$	0,00179	0,00179	0,00179
$u_{C.Anal}$	-0,00472	-0,00472	-0,00472
$u_{comb}$	0,0245	0,0245	0,0245
$U_{Exp(95\%)}$	0,049	0,049	0,049

#### 4.2.5.8 Porcentagens das contribuições de Incertezas (%)

A Tabela 17 apresenta a porcentagem de contribuição para cada componente de incerteza na determinação de pH em água, norma ASTM D1293-99 [3] de uma amostra de água no LABAGUAS, onde o resultado de pH obtido foi de 6,820 . A Figura 17 demonstra graficamente as contribuições para cada componente.



Tabela 17: Porcentagem de contribuição para cada componente de incerteza na determinação de pH em água, norma ASTM D1293-99 (2005) no LABAGUAS

Fontes de Incertezas	Porcentagem das Contribuições de Incerteza (%)
$u_{pH}$	95,52
$u_{R.pH}$	0,014
$u_{term}$	0,235
$u_{R.term}$	0,002
$u_{P.Inter}$	0,528
$u_{C.Anal}$	3,700

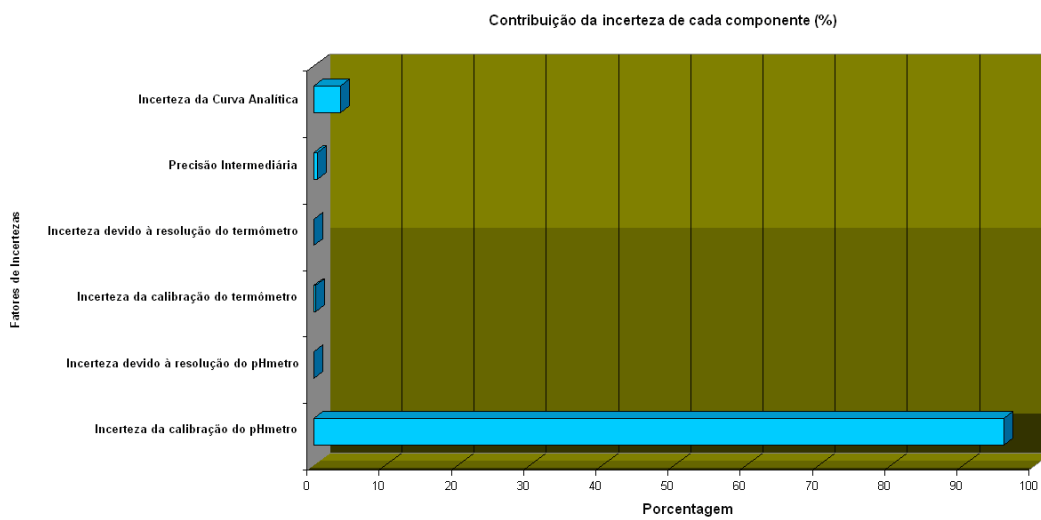


Figura 17: Gráfico de barra mostrando a contribuição para cada componente de incerteza na norma ASTM 1293-99 (2005)- Determinação de pH em água no LABAGUAS.

### 4.3 Diagnóstico e Auditorias

#### 4.3.1 O Diagnóstico

O primeiro Diagnóstico em Qualidade, Saúde, Meio Ambiente e Segurança (QSMS) realizado pelo PGI (Programa de Gestão Integrada à Rede de Análises do CENPES) teve o objetivo de identificar o nível de implementação dos QSMS no LABAGUAS e identificar oportunidades de melhoria.

Assim, para bom desenvolvimento do diagnóstico, foi enviada pelo PGI uma lista de verificação preliminar com base nos requisitos da ABNT NBR ISO / IEC 17025, ao Coordenador do laboratório, onde preencheu as células das colunas “SIM” ou NÃO” conforme resposta a ser dada à pergunta especificada em cada item. Esta lista foi enviada ao avaliador do programa que agendou uma reunião de avaliação do diagnóstico com a presença do Coordenador Gerente da Qualidade e o Gerente Técnico do LABAGUAS.

Com base no arquivo recebido, o avaliador fez um levantamento dos aspectos críticos a serem abordados na reunião de avaliação do diagnóstico. Após a reunião foi preparado um relatório final da avaliação e enviado ao Coordenador do LABAGUAS, onde os resultados do índice de implementação referentes aos requisitos da direção, técnico e SMS ficaram:

- Requisitos da Direção: 35%
- Requisitos Técnicos: 51%
- Requisitos de SMS: 27%

Após os resultados desta avaliação, foi elaborado um plano de melhoria para o LABAGUAS, e em seguida a equipe passou por:

- Nivelamento técnico, contemplando: palestra de Benchmarking; responsabilidade ambiental; gestão de negócio para laboratório; ética e sustentabilidade.

- Acessória Técnica do (PGI).
- Treinamentos: implantação e implementação da ABNT NBR ISO/IEC 17025; técnicas de amostragem; documentação; cálculos de

incerteza de medição; estatística aplicada para laboratórios; formação de avaliadores internos na Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025; validação de métodos; preparo de protocolos; identificação e tratamento de não conformidade.

Esta etapa do Programa Gestão Integrada da Rede de Análises do CENPES incorporou o aprendizado, consolidando o conceito das informações, demonstrando o aprimoramento na implementação dos requisitos de Qualidade, Saúde, Meio Ambiente e Segurança [34].

#### **4.3.2 A Auditoria**

A documentação de gestão e técnica já estava pronta, a equipe já havia passado por treinamentos, e em função de todo o planejamento feito e também do atendimento à norma de qualidade em laboratório, A documentação de gestão e técnica já estava pronta, a equipe já havia passado por treinamentos, e em função de todo o planejamento feito e também do atendimento à norma de qualidade em laboratório, foram planejadas as auditorias com apoio do PGI, considerando-se os requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025.

O processo de avaliação, segundo a ABNT NBR ISO / IEC 17025, incluiu a realização do ensaio de pH segundo a norma ASTM D1293 [3], escolhido a critério do coordenador do laboratório e para atender o objetivo desta dissertação. Para tanto, contou com a presença de um avaliador de sistema de gestão e um avaliador especialista para acompanhamento do ensaio.

Segundo a avaliação dos auditores [34], o LABAQUAS apresentou um crescimento significativo quanto à implementação dos requisitos da direção e técnico em comparação com avaliação do diagnóstico realizada em 2008, cumprindo o que foi definido no plano de melhoria.

Na avaliação dos requisitos de gestão, deve ser dada uma atenção especial aos requisitos 4.9 até 4.12 da norma ISO/IEC17025 [2]. Assim, foi sugerido incluir os serviços de calibração com avaliação das mesmas após a sua realização. Também devem ser estabelecidos os critérios

(formação, treinamentos, experiência e habilidades) para a realização das auditorias internas.

Na avaliação dos requisitos técnicos, o laboratório demonstrou que se encontrava numa fase bastante avançada com relação à implementação dos critérios técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 [2].

Sugeri que fosse dada ênfase no aperfeiçoamento da implementação dos itens 5.4.5 (quando pertinente), 5.4.6 e 5.4.7 da norma ABNT NBR ISO / IEC 17025.

Partindo dessa avaliação, os itens dos requisitos de gestão 4.9 até 4.12 já se encontram implementados. Os requisitos técnicos sugerido já foram tratados e estão apresentados no item 4.2- Validação do método desta dissertação.

Desta forma, evidenciou-se que o LABAGUAS está com o seu Sistema de Gestão da Qualidade implementado, e tem condições de evidenciar na próxima auditoria que está pronto para pedir a acreditação deste ensaio, caso seja de interesse do coordenador do laboratório.

Como os requisitos de validação do método e estimativa de incerteza de medição já foram concluídos, os índice de implementação apresentados nas Figuras 19, 20 e 21 do resultado da auditoria realizado em 2009 serão elevados. Esta auditoria também comprovou o desenvolvimento e o comprometimento da equipe para alcançar as metas estabelecidas no plano de melhoria.

Como a auditoria foi realizada pelo PGI, foram avaliados também os requisitos de SMS (Saúde Meio, Ambiente e Segurança), onde o laboratório obteve um grande avanço na implementação, mostrando competência básica em termos dos requisitos de SMS em um ano de trabalho [34].

Nas figuras 20 21 as siglas QRD, QRT significam:

QRD – Requisitos da Direção da Qualidade

QRT – Requisitos Técnicos da Qualidade


 <b>1ª Auditoria do PGI QSMS</b>	
Nome do Laboratório	<i>Laboratório de Caracterização de Águas - LABAGUAS</i>
Instituição	<i>PUC</i>
Coordenador	<i>José Marcos Godoy</i>
Endereço	<i>Rua Marques de São Vicente nº 225</i>
<b>RESULTADO</b> <i>(IIR - Índice de Implementação de Requisitos)</i>	
<b>ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 Requisitos da Direção</b>	<b>92,8%</b>
<b>ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 Requisitos Técnicos</b>	<b>90,0%</b>
Ensaio	<i>Determinação de pH e Condutividade em Amostras de Água</i>
Auditor	<i>Sidney Teylor</i>
Especialista	<i>Sonia Elisa</i>
Data	<i>03 de setembro de 2009</i>
<b>OHSAS 18001:2007 Saúde, Meio Ambiente e Segurança</b>	<b>80,9%</b>
Auditor	<i>Julio Afonso</i>
Data	<i>03 de setembro de 2009</i>

Figura 18: Avaliação da 1ª auditoria em QSMS  
Fonte: REDETEC -2009

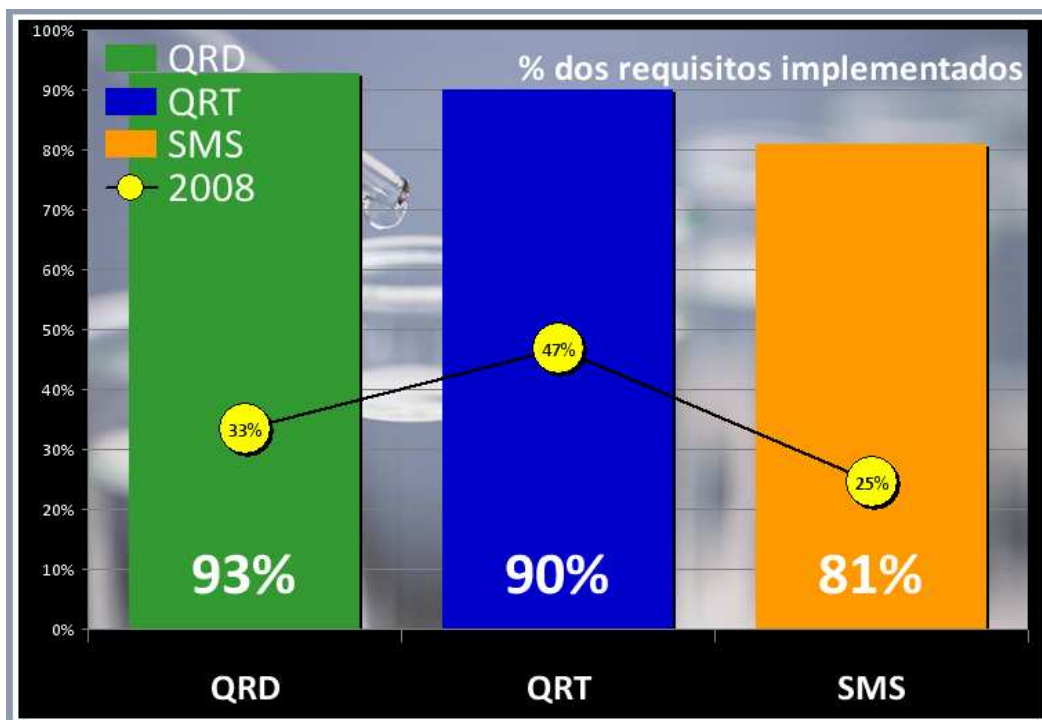


Figura 19: Porcentagem dos requisitos implementados de QSMS no LABAGUAS  
 Fonte: RE DETEC -2009

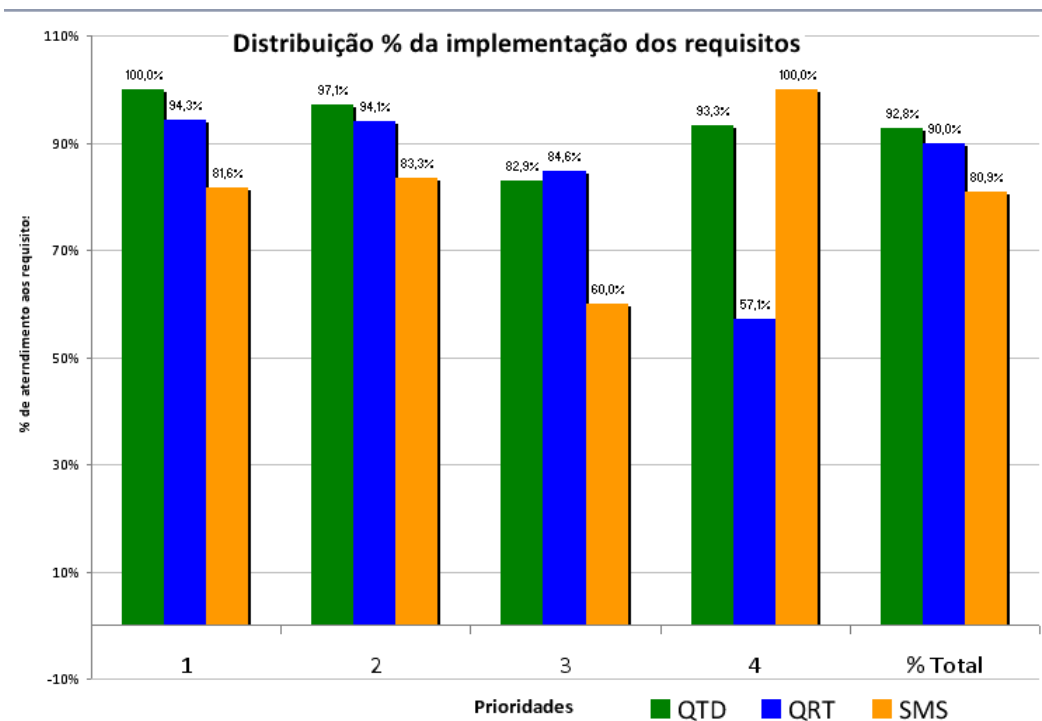


Figura 20: Distribuição por prioridade em porcentagem dos requisitos implementados de QSMS no LABAGUAS  
 Fonte: REDETEC - 2009

#### **4.4 Implementação do Sistema de Gestão da Qualidade em outras universidades brasileiras.**

As informações da pesquisa foram obtidas através de e-mail enviados aos responsáveis dos departamentos de universidades brasileiras que tem laboratórios de ensaios químicos para verificar a existência ou interesses na implementação de um sistema de gestão da qualidade, atendendo a ABNT NBR ISO / IEC 17025 [2]. Os e-mails também foram emitidos aos coordenadores dos laboratórios que prestam serviços à Rede de Análises do CENPES.

Do resultado desta pesquisa, evidenciou que oito universidades brasileiras um Sistema de Gestão da Qualidade implementado.

Dos 196 e-mails enviados aos responsáveis dos departamentos das universidades brasileiras que tem laboratórios de ensaios para verificar a existência ou interesses na implementação de um sistema de gestão da qualidade, atendendo a ABNT NBR ISO / IEC 17025 [2], foram recebidas 50 respostas.

Trinta e cinco coordenadores citaram como principal impedimento recursos financeiros, controle de acesso, estimativa da incerteza na área de ensaios e o treinamento para o uso dos equipamentos, sendo o requisito mais crítico de ser implementado. No caso do treinamento, a norma contempla que as pessoas que operam os equipamentos devem ter treinamento para usá-los, e no caso dos alunos em aulas prática isto se torna difícil. Destes trinta e cinco coordenadores, um respondeu que já possui alguns procedimentos técnicos e de gestão segundo a ABNT NBR ISO / IEC 17025 [2], além de estar com todos os equipamentos/instrumentos e vidrarias calibrados em laboratórios pertencentes à RBC, mas os recursos financeiros são escassos, o que impacta em finalizar a implementação do Sistema de Gestão da Qualidade.

Dez coordenadores de laboratórios não têm interesses na implementação do Sistema de Gestão da Qualidade baseado na ABNT NBR ISO / IEC 17025, relatam que a finalidade do laboratório é apenas didática, independente de estarem no mesmo departamento ou mesma

universidade com laboratório no processo de implementação do sistema de gestão da qualidade. Cinco estão pensando numa futura implementação, mesmo pensando em uso em pesquisa ou mesmo prestação de serviços. As Figuras 22 e 23 apresentam o resultado da pesquisa realizada eletronicamente realizada em 2010.

**Pesquisa Eletrônica (interesse em implementar a ISO/IEC 17025 em Laboratórios de Ensaio Químicos nas Universidades Brasileiras)**

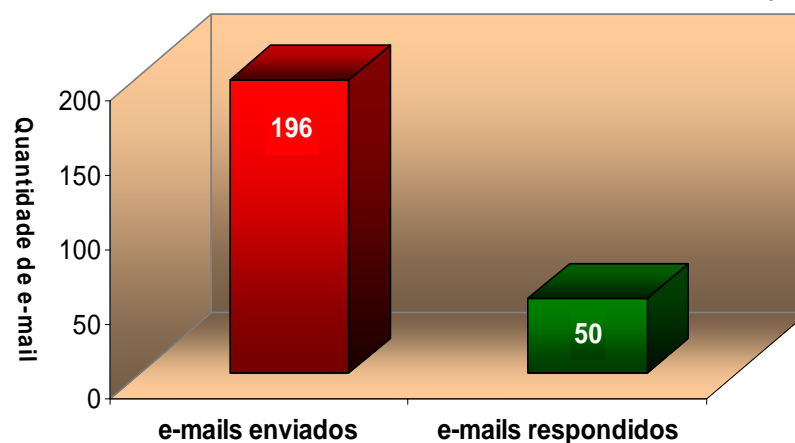


Figura 21: Resultado da pesquisa eletrônica: laboratórios que tem interesse na implementação ISO / IEC 17025 em 2010.

**Resultado da pesquisa eletrônica (Implementação da ISO/IEC17025)**

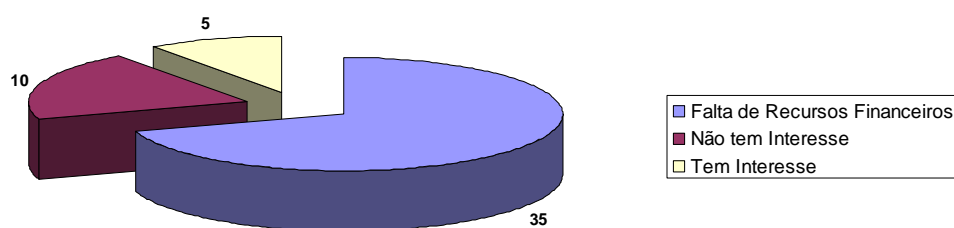


Figura 22: Resultado da Pesquisa Eletrônica (implementação da ISO / IEC 17025) em 2010.

A autora não evidenciou uma implementação de Sistema de Gestão da Qualidade único na maioria dos departamentos das universidades brasileiras e que tem laboratórios de ensaios e que prestam serviços. Na



maioria, o que existem são implementações separadas para os laboratórios que recebem recursos financeiros de projeto, em sua maioria, ligados aos governos.

Neste contexto, as oito universidades brasileiras que têm Sistema de Gestão da Qualidade implementado, integram a Rede de Laboratórios do Programa de Monitoramento de Qualidade de Combustíveis Líquidos da ANP (Agência Nacional de Petróleo) e as Redes de Caracterização e Controle da Qualidade dos B combustíveis gerida pelo MCT (Ministério de Ciências e Tecnologia) e que têm como exigência que os laboratórios que prestam serviços, realizem ensaios e análises em biocombustíveis de acordo com requisitos internacionalmente aceitos e estejam aptos a buscar sua acreditação junto ao INMETRO.

Evidenciou que as universidades de natureza privada, dependendo principalmente de mensalidade dos alunos e que tem interesse em prestar serviços, entendem que faltam recursos financeiros e de infraestrutura necessários para possibilitar implementação do Sistema de Gestão da Qualidade a médio e longo prazo. No entanto, percebem que este é um requisito fundamental se instituições de ensino quiserem competir no mercado de prestação de serviços com laboratórios particulares.

Nesse mesmo contexto, buscou evidenciar a situação das universidades latino-americanas, a partir de uma pesquisa realizada nos sites dos organismos de acreditação dos países da América Latina. Verificou que dos países que têm um Sistema Gestão da Qualidade implementado em laboratórios de ensaios químicos, apenas oito universidades têm o SGQ implementado, distribuídos em quatro universidades, porém não foi possível evidenciar se existe um Sistema de Gestão da Qualidade único nos respectivos departamentos. A Figura 23 e as Tabelas 18 e 19 apresentam a situação de implementação do SGQ nos laboratórios de ensaios químicos das universidades brasileiras e latino-americanas em 2010 [49 a 55].

Aparentemente, falta visão quanto aos treinamentos de médio e longo prazo, provavelmente decorrente da dificuldade de se planejar o futuro. A autora considera que este problema só será minimizado na medida em que forem criados grupos para coordenar um Sistema de

Gestão da Qualidade único nos departamentos das universidades, de forma a dividir custos entre os laboratórios, facilitando a capacitação técnica, formação de auditores internos, norteados os laboratórios na aquisição de equipamentos e se candidatarem a projetos e, principalmente, preparando laboratórios para implementarem o seu Sistema Gestão da qualidade.

Os recursos financeiros, apesar de serem oriundos de projetos ligados ao governo, ainda não são suficientes para os gastos de uma total implementação do SGQ (valores gastos com as etapas referentes à calibração, aquisição de equipamentos, materiais de referência e treinamento da equipe nos requisitos da ABNT NBR ISO / IEC 17025). Apesar dos projetos exigirem a qualidade do serviço prestado, a maioria não contempla verbas para implementação do sistema da qualidade.

Outra grande dificuldade evidenciada foi à logística das universidades que estão situadas na região norte e nordeste. O custo para qualquer serviço é muito alto, pois as maiorias dos serviços oferecidos estão na região sudeste e sul.

Como as maiorias das universidades são públicas, esbarram também nas licitações para aquisição de produtos. Na sua grande maioria, os responsáveis pelo setor de compra não tem conhecimento das especificações exigidas pelo laboratório.

Visto que não foi evidenciado trabalho envolvendo um grupo de qualidade para implementação de um SGQ único na maioria dos departamentos das universidades brasileiras e latino-americanas.

O Departamento de Química da PUC-RIO dá um passo à frente no momento em que se estrutura para consolidar esse sistema, principalmente quando se refere à região sudeste.

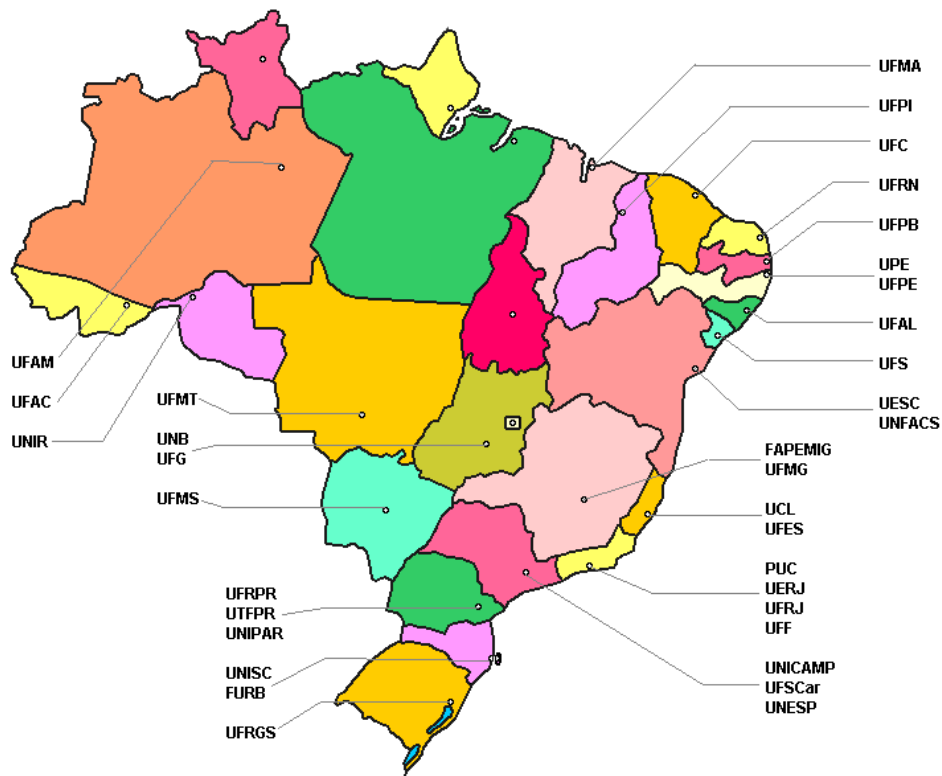


Figura 23: Laboratórios de Ensaio de Universidades no Brasil em fase de implementação em 2010

Tabela 18: Universidades brasileiras com SGQ implementado nos laboratórios de ensaios em 2010.

Estado	Universidade
Minas Gerais	UFMG
Pernambuco	UFPE
Rio Grande do Sul	UFSM
Rio de Janeiro	UFRJ
Santa Catarina	FURB
São Paulo	UFSCAR
	UNICAMP
	UNESP

Tabela 19: Universidades latino-americanas com SGQ implementado nos laboratórios de ensaios em 2010.

PAÍS	UNIVERSIDADE
ARGENTINA	Facultad Regional Santa Fé -UTN
	Facultad de Ingeniería - UBA
	Universidad Nacional de Rosario
	Universidad Nacional de Córdoba-UNC
MÉXICO	Escuela superior de Ingeniería Química
	Instituto Politécnico Nacional
PERU	Pontificia Universidad Católica del Perú - PUCP
PANAMÁ	Universidad Autónoma de Chiriquí -UNACHI

Implementar um sistema de Gestão da Qualidade em um laboratório de ensaio químico dentro de um ambiente universitário exige esforço de todo o pessoal envolvido, uma vez que alguns procedimentos a serem desenvolvidos podem demandar um considerável tempo.

A homogeneização dos procedimentos da Qualidade não envolve apenas o mapeamento das atividades, mas também no desenvolvimento de uma cultura da qualidade nos laboratórios universitários. Pensar nesta cultura é um dos pontos chave no Sistema de Gestão da Qualidade, pois é um processo a longo prazo que necessita de manutenção. Entretanto, se não houver um planejamento adequado às condições da universidade e um eficaz gerenciamento, a atividade não suporta a manutenção.

O LABAGUAS mostra uma melhoria contínua considerando os níveis requeridos para um sistema completo de qualidade. O nível de melhoria contínua em que o LABAGUAS se encontra após a auditoria realizada em 2009 está demonstrado na Figura 24.

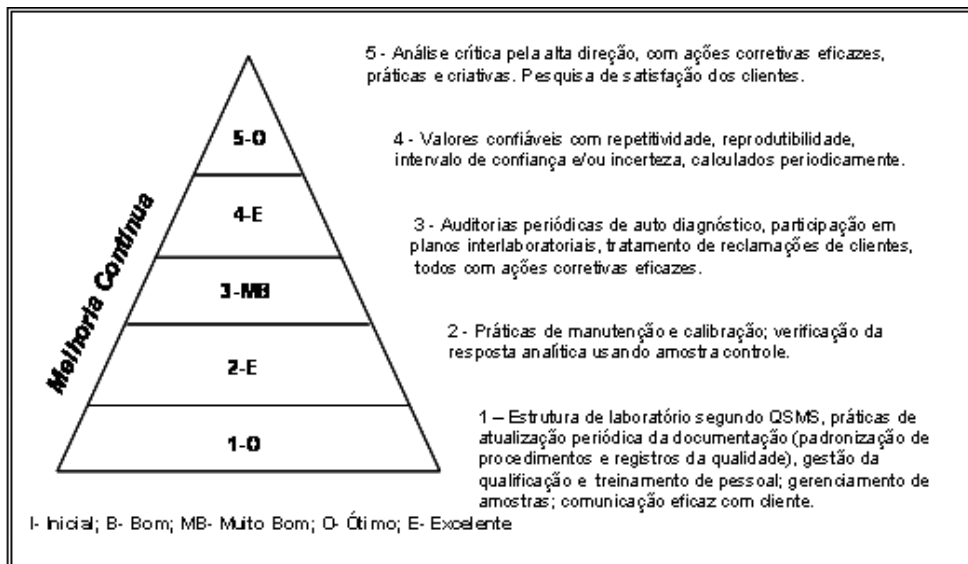


Figura 24: Nível de melhoria contínua no SGQ em que o LABAGUAS se encontra em 2009.