



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

AVALIAÇÃO DA ADEQUAÇÃO DE LABORATÓRIO DE ANÁLISES AMBIENTAIS ATENDENDO OS REQUISITOS TÉCNICOS DA NBR ISO/IEC 17025:2005, EXCETO ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA

Janaina Luana Sehn – janaina.sehn@gmail.com – Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais, Universidade La Salle, Canoas, RS, Brasil.

Sívio Roberto Taffarel – silvio.taffarel@unilasalle.edu.br - Professor Doutor do programa de Pós Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais, Universidade La Salle, Canoas, RS, Brasil

Daniela Montanari Migliavacca Osório - danielaosorio@feevale.br - Professora Doutora do programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental da Universidade Feevale, Novo Hamburgo RS, Brasil.

Resumo: O estudo a seguir, propõe a aplicabilidade técnica, para laboratório químico atuante no setor ambiental, à um processo que garanta a qualidade e monitore o processo de amostragem e ensaios executados conforme itens previstos na ISO/IEC 17025:2005, no intuito de atendimento da portaria de nº 37/2016 publicada pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental. Os estudos seguiram orientativas técnicas presentes na Norma ISO/IEC 17025:2005, e documentos orientativos relacionados à normativa, e à estudos estatísticos já existentes presentes na literatura, no propósito de capacitar tecnicamente o laboratório para realizar amostragens e ensaios específicos garantindo confiabilidade analítica.

O desenvolvimento ocorreu via aquisição de materiais de referência certificados, após realização de etapas de validação, seguidas de composição de incertezas e após monitoramento contínuo, via controles interlaboratoriais e intralaboratoriais. As evidências dos resultados apresentados por etapas de validação, vistos através de requisitos de seletividade, linearidade, precisão, tendência/recuperação, limites de detecção e quantificação, robustez e vistas em etapas de garantia de qualidade através de cartas de controle, demonstraram resultados satisfatórios, atendendo aos critérios definidos pela literatura científica, para aceitabilidade dos processos. Já para os resultados de incertezas de medição, destaca-se que as mesmas apresentaram baixos valores, demonstrando desprezíveis variabilidades. Apesar dos inúmeros contribuintes na composição das incertezas, se tem um processo controlável, com elevado índice de confiabilidade e credibilidade em resultados emitidos.

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

Abstract: The paper presents a proposal of technical assistance regarding the participation in proficiency tests in the fulfillment of the order of nº 37/2016 published by the State Foundation of Environmental Protection of Rio Grande do Sul in environmental samples. The studies followed technical guidance in ISO / IEC 17025: 2005 and guidance documents related to the normative and existing statistical studies in the literature, in order to technically enable the laboratory to perform sampling and environmental samples assuring analytical reliability . The development took place

Realização

 ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

through participation of proficiency tests of the tests present in the scope of accreditation as well as in the elaboration and participation of the same (when applicable). The evidences of the results presented by steps of homogeneity and stability tests, seen through requirements of elaboration of proficiency programs in stages of quality assurance, have demonstrated satisfactory results, taking into account the statistical criteria of Z score, defined by the scientific literature, for acceptability of processes.

Keywords: Proficiency tests, homogeneity, stability, quality assurance.

1. INTRODUÇÃO

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

Estudos relacionados mostram que a identificação e controle da concentração dos poluentes primários e secundários presentes na atmosfera, se tornaram um desafio, tanto em função de empresas emissoras quanto a processos antrópicos de geração de poluentes na atmosfera e vem cada vez mais sendo alvo de controle e fiscalização de órgãos competentes. Nesse contexto novas medidas devem ser adotadas de modo a difundir e internacionalizar o cumprimento dessas normas, de modo a estabelecer padrões de controle e confiabilidade nos resultados. Assim, a implementação de sistemas de gestão de qualidade passa a ser fator limitante e fundamental na exigência de órgãos fiscalizadores a empresas que atuam nesse mercado, que vêm crescendo na sociedade.

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

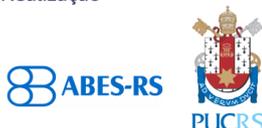
Quanto a etapas de seleção de métodos, desenvolvimento de sistemas de validações metodológicas conforme CETESB/SP e EPA/USA, validações internas de avaliação de repetibilidade e reprodutibilidade, validações interlaboratoriais vista por ensaios de proficiência ou bilaterais e incertezas de medição associadas ao processo de amostragem e ensaios químicos. Para processos de validação do método de para amostragem e determinação de óxidos de Nitrogênio em amostras ambientais de efluentes gasosos são aplicáveis os estudos dos parâmetros de linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação e incertezas, conforme apresentados ao longo do trabalho.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os parâmetros de NO_x (NO + NO₂) foram amostrados através do uso de um amostrador de óxidos de Nitrogênio (AMNO_x) e medidos através de um espectrofotômetro UV/VIS de feixe simples, modelo: 700Plus, trabalhando em uma faixa de onda de 415 nm. A concentração de NO_x, expressa como NO₂ é determinada entre a absorção de radiação VIS da amostra contendo NO₂ e da amostra sem a presença de NO₂.

Visando atender a todos os objetivos, o trabalho seguiu através de análise técnica dos requisitos técnicos a serem atendidos da NORMA ISO/IEC 17025:2005, com base no escopo de

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

solicitação de acreditação. Contudo para ensaios realizados em laboratório as etapas de validação, incertezas de medição e garantia da qualidade foram elaboradas após compreensão e transcrição da mesma.

2.1 Validação

Para fins de elaboração de processos de validação, inicialmente foram avaliadas as técnicas de solicitação de acreditação, conforme escopo. A partir daí foram analisados os parâmetros a serem validados de acordo com as técnicas metodológicas. No caso dos óxidos de nitrogênio, por se tratar de técnica colorimétrica, os parâmetro de linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e tendência/ recuperação necessitaram de estudo de validação.

Linearidade

A avaliação de linearidade foi realizada com no mínimo 3 medidas independentes realizadas, preferencialmente, com os níveis de concentração analisados em ordem aleatória em branco da amostra com adição de concentrações variadas de no mínimo 5 níveis na faixa linear.

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

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

Atendidos os critérios de homocedasticidade e de ausência de valores discrepantes, a regressão linear foi realizada pelo método dos mínimos quadrados. Como outputs da regressão pelo método dos mínimos quadrados foram obtidos o valor do slope ou coeficiente angular, do intercepto ou coeficiente linear e o valor do coeficiente de correlação, “r”, conforme demonstrado por equação 1 (DOQ CGCRE 008, 2016, p. 11):

$$y = ax + b; r \quad (1)$$

Onde:

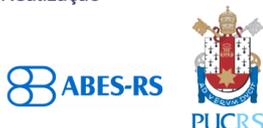
- y é o valor da variável-resposta
- x é o mensurando (normalmente concentração)
- a é o valor do coeficiente linear
- b é o valor do coeficiente angular

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

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

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

Tendência/ Recuperação

Tendência

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

O índice z da tendência é calculado a partir da equação 2 (DOQ CGCRE 008, 2016, p. 26):

$$Z_{tendência} = \frac{(X_{lab} - X_v)}{U_{MRC}} \quad (2)$$

Onde:

X_{lab} : valor obtido pelo laboratório;

X_v : valor admitido como verdadeiro;

U_{MRC} : Incerteza do MRC.

Recuperação

A recuperação do analito foi avaliada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo (spike). As amostras foram fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações: baixa, média e alta, da faixa de uso do método. A recuperação foi calculada segundo a equação 3 (DOQ CGCRE 008, 2016, p. 19).

$$Recuperação(\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

- C_1 = concentração do analito na amostra fortificada,
- C_2 = concentração do analito na amostra não fortificada,
- C_3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

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

Precisão

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

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

A repetitividade foi expressa a partir do desvio padrão relativo. Em condições de repetitividade, o coeficiente de variação deve tipicamente situar-se abaixo de 2/3 dos valores apresentados pela faixa de concentração.

Os experimentos para estimativa da precisão intermediária foram realizados empregando-se diferentes observadores, com no mínimo 5 repetições realizadas em intervalos de tempo diferentes (dias diferentes), em 3 níveis da faixa de trabalho: baixo, médio e alto. O teste foi realizado a partir da

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

maior e menor variância encontrada nos experimentos. Calculou-se F_{calc} conforme equação 4 (FORTI & ALCAIDE, 2011), e o valor foi comparado ao F_{tab} . Se $F_{calc} \leq F_{tab}$, afirma-se que não apresentam diferenças significativas na precisão entre os técnicos (para cada nível ensaiado).

$$F_{calc} = \frac{S_a^2}{S_b^2} \quad (4)$$

Onde:

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

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

A reprodutibilidade foi avaliada através da verificação do desempenho dos métodos em relação aos dados obtidos por meio de comparação interlaboratorial. O limite de repetibilidade (r) foi calculado conforme a equação 5 (DOQ CGCRE 008, 2016, p. 24):

$$r = t_{(n-1, 1-\alpha)} \sqrt{2} \cdot s_r \quad (5)$$

Onde o fator $\sqrt{2}$ refletiu a diferença entre 2 medições, “t” é o valor da abscissa da distribuição t (Student) bilateral para determinado número de graus de liberdade (relacionados à estimativa do s_r) e nível de confiança. Para graus de liberdade relativamente altos, t é aproximadamente igual a 2 para 95,35% de confiança; assim, o limite de repetibilidade é frequentemente aproximado conforme demonstrado pela equação 6 (DOQ CGCRE 008, 2016, p. 24):

$$r = 2,8 \cdot s_r \quad (6)$$

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

Se não houvessem métodos de comparações para as características de precisão, os valores teóricos de repetibilidade e reprodutibilidade poderiam ser calculados a partir da equação de *Horwitz*. A forma mais adequada foi o uso dos valores da *HORRAT (HORWITZ RATIO)* para avaliar a aceitabilidade das características de precisão de um método. Se os valores de *HORRAT* forem menores ou iguais a 2 (AOAC, 2012), os valores da reprodutibilidade dos métodos podem ser considerados satisfatórios.

Limites de detecção e quantificação

Uma vez estabelecido o LD e LQ por uma das abordagens citadas ou outra abordagem contida em documentos nacionais ou internacionais reconhecidos, esse deve ser confirmado por meio da análise de amostras independentes no mesmo nível de concentração/propriedade do LD e LQ. Quando cabível, adota-se um número de 7 replicatas (MASSART, 1997).

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

Foram analisadas 10 replicatas da amostra selecionada e calculada a média, o desvio padrão (s) das contagens. O LDM foi calculado pela equação 7 e o LQ foi calculado conforme equação 8:

$$LDM = \frac{(3,3 * Desv_{pad}brancos)}{b} \quad (7)$$

$$LDM = \frac{(10 * Desv_{pad}brancos)}{b} \quad (8)$$

2.2 Incertezas

A elaboração do processo das incertezas de medição dos processos provenientes de amostragens e ensaios ambientais necessitou primeiramente de olhar crítico por parte de equipe técnica local envolvida, para avaliar possíveis impactantes no processo contributivo das incertezas. No entanto para tal composição de incertezas, realizou-se o desagregamento de fórmulas constituintes e expressivas na composição dos cálculos e na expressão de resultados que emitem vistos equipamentos associados ao mesmo e as possíveis considerações destes em impacto significativo do resultado.

Uma série de variáveis demonstrou intervenção ao longo do processo e ao término desse processo foi possível a obtenção de planilha de incerteza relacionada à técnica colorimétrica. Por fim elaborou-se o cálculo da incerteza combinada, resultante no parágrafo anterior, contou com certo número de contribuições para a incerteza total, querem elas sejam associadas com componentes individuais ou com efeitos combinados de vários componentes. As contribuições foram expressas como desvios padrão e combinadas em conformidade com as devidas regras, para dar uma incerteza padrão combinada.

Para obtenção da incerteza expandida, aplicou-se o fator de abrangência adequado. A seguir encontra-se a relação geral entre a incerteza padrão combinada $u_c(y)$, conforme equação 9 (DOQ CGCRE 019, 2013, p. 07), de um valor y e a incerteza dos parâmetros independentes X_1, X_2, \dots, X_n .

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} C_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} \quad (9)$$

Para cálculo da incerteza expandida U , conforme equação 10 (DOQ CGCRE 019, 2013, p. 09), tem-se que:

$$U = K \cdot U_c(y) \quad (10)$$

Onde:

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

O V_{eff} foi calculado de acordo com a equação de Welch-Satterthwaite, conforme equação 11 (DOQ CGCRE 019, 2013, p. 08), demonstrada a seguir:

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

$$V_{eff} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (11)$$

Onde:

- $u^4(y)$ é a incerteza combinada elevada na quarta potência;
- u_i^4 é cada contribuição individual de incerteza elevada na quarta potência e
- v_i corresponde ao grau de liberdade de cada componente de incerteza.

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

2.3 Garantia de qualidade

Controles Internos – Carta Controle

Foram desenvolvidas cartas controle para valores individuais, acompanhadas de cartas de amplitude móvel. Para técnica colorimétrica, foi utilizado padrão de referência devidamente certificado (MRC) e como valor nominal do controle adotou-se valor igual ou próximo ao limite de quantificação observado pela técnica.

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

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

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

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

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

3.1 Validação

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

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

Linearidade

Através do quadro 1, referente a etapa de linearidade do processo de validação, é possível visualizar o resultado de 3 leituras ao longo de 5 diferentes níveis de concentrações e sua respectiva média instrumental por nível. A partir dos resultados calculou-se a variância entre as 3 leituras em cada nível de concentração bem como seu desvio padrão no intuito de verificar respectivamente a homocedastidade através do teste de Cochran a presença ou ausência de valores discrepantes (*Outliers*) através do teste de Grubbs. Também foi realizado o cálculo do valor real do eixo “y” da curva a fim de estabelecer o gráfico de resíduos, que por sua vez deve manter seus pontos distribuídos aleatoriamente a fim de não apresentar tendências.

Dentre os testes estatísticos aplicáveis para a verificação, optou-se pelo teste de Cochran (verificação de homocedastidade) e Grubbs (verificação de *outliers*), conforme abordado no parágrafo anterior. O teste de Cochran é um teste unicaudal, aceito depois de verificar a uniformidade da regressão e comparar a maior variância com as demais. O teste consiste em calcular $C_{\text{calculado}}$ e comparar com C_{tabelado} . Através da repetibilidade das medidas, independente do valor das concentrações, foi possível verificar a condição de variância uniforme, conhecida como homocedástica, visto que o valor de $C_{\text{calculado}}$ foi de 0,32 inferior ao C_{tabelado} igual a 0,68, considerando o número de 3 réplicas em 5 níveis de concentração, conforme apresentado no quadro 1.

Outro parâmetro em análise apresentado pelo quadro 1, foi a verificação da presença de *outliers*, ou possíveis valores extremos, ou variabilidade aleatória em observações amostrais. Através da aplicabilidade do teste de Grubbs observou-se que $T_{\text{calc.}} \leq T_{\text{tab.}}$. Indicando a inexistência de valores apresentando variações, que indicassem valores extremos, indicando desse modo a ausência de *outliers*.

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

A partir da ausência de *outliers* e homocedastidade amostral, foi calculado a equação da reta, conforme demonstrada pelo quadro 1, obtendo-se um coeficiente angular “a” = 692,81, coeficiente linear “b” = 22,448, coeficiente de correlação “r” = 0,9952 e coeficiente de determinação “r²” = 0,9905.

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

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

Realização



Correalização



Informações:

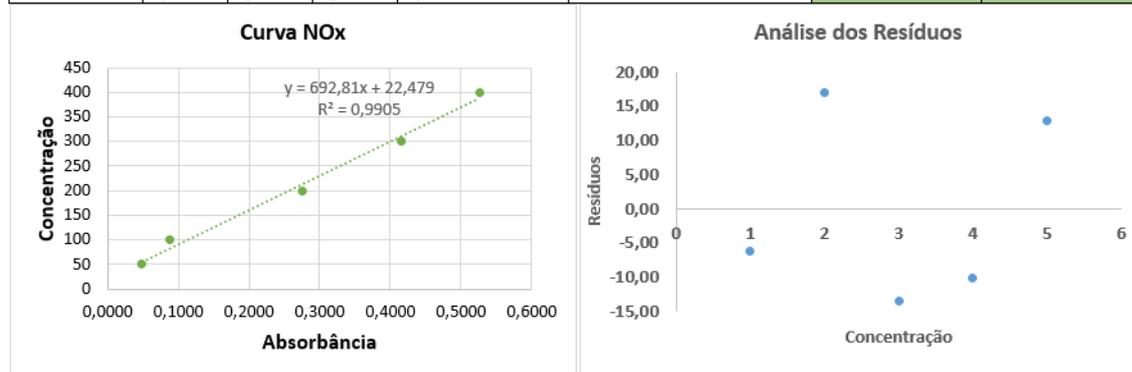
qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



Quadro 1 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação- LINEARIDADE

LINEARIDADE

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



Fonte: Autoria Própria, 2017

LD e LQ

Para limites de detecção e quantificação ocorreu apenas o preparo de 10 brancos amostrais e sequentes leituras em espectrofotômetro das mesmas. A partir disso houve a aplicação dos cálculos matemáticos, conforme DOQ – CGCRE – 008, 2016, p. 13 e 16, obtendo-se como resultado de LD o valor de 22,49 µg e LQ 22,51 µg, conforme apresentados em quadro 2.

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

Quadro 2 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação – LD e LQ

Ordem de réplicas	Sinal do branco (µg)
1	0,034
2	0,032
3	0,032
4	0,030
5	0,030
6	0,034
7	0,032
8	0,033
9	0,039
10	0,036
Média	0,033
Desvio padrão (s)	0,027
Resposta instrumental de LD	0,000013
Resposta instrumental de LQ	0,000040
LD _{massa} = 22,49 µg	LQ _{massa} = 22,51 µg

Fonte: Autoria Própria, 2017

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



Exatidão/ Tendência

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

Entretanto o requisito oficial de tendência para etapa de validação deu-se através do escore Z, no qual usou-se a média das 7 réplicas apresentadas por nível de concentração, usando o valor nominal de cada faixa de preparo e a incerteza do padrão em cada nível de concentração. A partir das informações, aplicou-se a equação matemática específica para determinar os valores nas três distintas concentrações. De acordo com a comparação máxima encontrada nas três faixas distintas, o maior resultado encontrado foi igual a 0,90 de índice escore Z, o que de fato demonstra ser inferior a 2, limite máximo de escore Z considerado aceito, indicando satisfatoriedade no requisito. Tal requisito encontra-se em quadro 3.

Recuperação

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

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

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

Quadro 3 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação- **Tendência e Recuperação**

TENDÊNCIA - ÍNDICE ESCORE Z

BAIXA CONCENTRAÇÃO		MÉDIA CONCENTRAÇÃO		ALTA CONCENTRAÇÃO	
Valor do laboratório (mg)	52,37	Valor do laboratório (mg)	204,99	Valor do laboratório (mg)	401,05
Valor do MRC (mg)	50	Valor do MRC (mg)	200	Valor do MRC (mg)	400
Incerteza do MRC	2,64	Incerteza do MRC	10,56	Incerteza do MRC	21,12
Z - score	0,90	Z - score	0,47	Z - score	0,05

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



RECUPERAÇÃO

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

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

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

Fonte: Autoria Própria, 2017

Precisão

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

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

Sequencialmente aplicou-se o cálculo de variância entre os resultados obtidos nas três diferentes concentrações e aplicabilidade de teste "t-Student", conforme apresentado pelo quadro 4, para avaliar possíveis diferenças estatísticas. Tais resultados de cálculo de variância e resultado do teste "t", que demonstraram $t_{calc} \leq t_{tab}$ para 95% de confiança, indicando semelhança entre valores e satisfatoriedade no resultado, conforme pode também ser visto em outro estudo na área de águas, desenvolvido pela Companhia Riograndense e Saneamento em um estudo de validação de método para quantificação de fitoplâncton (Muller et al, 2014).

Tais resultados serviram para cálculo de limite de repetibilidade e esse demonstrou resultado inferior a 2/3 do valor calculado de Horwitz, indicando um índice de repetibilidade aceite (Albano & Raya Rodriguez, 2015).

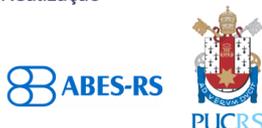
Para avaliação de precisão intermediária 3 analistas, em diferentes condições físicas e químicas, realizaram leituras em amostras de preparo e a partir desse momento foram prosseguiu-se conforme orientativas expressadas na repetitividade para determinação de seu limite que se manteve inferior ao limite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

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

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

As variâncias em cada um dos níveis para diferentes operadores foram homogêneas (assumindo-se $\alpha = 0,05$), e a precisão intermediária também foi expressa a partir do desvio-padrão relativo de todos os resultados obtidos. Assim, os resultados obtidos para cada concentração investigada

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



nos dois ensaios foram ainda submetidos ao teste *t* de *Student* para avaliar uma possível diferença estatística.

Conforme demonstrado em quadro 4, não houve diferença estatística ($p < 0,05$) entre os valores determinados na precisão intermediária com $T_{calc} \leq T_{tab}$. O resultado da análise estatística confirma a análise da precisão do método para os ensaios, conforme similaridade verificada através do estudo de validação de método analítico por espectrofotometria UV para sistema emulsionado lipídico contendo Benznidazol (Streck et al., 2011).

Quadro 4 - Técnica Colorimétrica - Resultados de Validação - PRECISÃO

REPETIBILIDADE

BAIXA CONCENTRAÇÃO		MÉDIA CONCENTRAÇÃO		ALTA CONCENTRAÇÃO		Teste T	
Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados		
1	56,43	1	198,45	1	409,07	S ² _{tab}	0,0003
2	54,35	2	215,08	2	402,14	T _{calc.}	0,0000
3	52,96	3	209,54	3	391,05	t _{tab}	2,1009
4	51,58	4	213,69	4	406,30	Resultado:	Aprovado
5	50,88	5	198,45	5	395,90	Lim. Repetitividade	0,000
6	50,19	6	203,30	6	397,29	Aceitação:	Satisfatório
7	50,19	7	196,37	7	405,60		
média	52,37	média	204,99	média	401,05		
Desvio padrão	2,35	Desvio padrão	7,75	Desvio padrão	6,51		
(DPR) Coeficiente de Variação	4,5%	(DPR) Coeficiente de Variação	3,8%	(DPR) Coeficiente de Variação	1,6%		

PRECISÃO INTERMEDIÁRIA

BLOCO 1		BLOCO 2		BLOCO 3	
Data: 07/07/2017 Analista: Janaína Equipamento: EQ XX BAIXA CONCENTRAÇÃO		Data: 10/07/2017 Analista: Janaína Equipamento: EQ XX MÉDIA CONCENTRAÇÃO		Data: 11/07/2017 Analista: Janaína Equipamento: EQ XX ALTA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados
1	56,43	1	198,45	1	409,07
2	54,35	2	215,08	2	402,14
3	52,96	3	209,54	3	391,05
4	51,58	4	213,69	4	406,30
5	50,88	5	198,45	5	395,90
6	50,19	6	203,30	6	397,29
7	50,19	7	196,37	7	405,60
média	52,37	média	204,99	média	401,05
Desvio padrão	2,35	Desvio padrão	7,75	Desvio padrão	6,51
(DPR) Coeficiente de Variação	4,5%	(DPR) Coeficiente de Variação	3,8%	(DPR) Coeficiente de Variação	1,6%

Analista: Mauro Equipamento: EQ XX BAIXA CONCENTRAÇÃO		Analista: Mauro Equipamento: EQ XX MÉDIA CONCENTRAÇÃO		Analista: Mauro Equipamento: EQ XX ALTA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados
1	52,96	1	198,45	1	402,83
2	52,96	2	200,53	2	382,05
3	50,88	3	193,60	3	399,37
4	50,88	4	194,30	4	387,59
5	49,50	5	212,31	5	413,22
6	51,58	6	191,53	6	387,59
7	55,04	7	203,30	7	395,90
Média	51,97	Média	199,15	Média	395,51
Desvio padrão	1,83	Desvio padrão	7,13	Desvio padrão	10,72
(DPR) Coeficiente de Variação	3,5%	(DPR) Coeficiente de Variação	3,6%	(DPR) Coeficiente de Variação	2,7%

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



BLOCO 1		BLOCO 2		BLOCO 3	
Data: 10/07/2017		Data: 11/07/2017		Data: 07/07/2017	
Analista: André		Analista: André		Analista: André	
Equipamento: EQ XX		Equipamento: EQ XX		Equipamento: EQ XX	
BAIXA CONCENTRAÇÃO		MÉDIA CONCENTRAÇÃO		ALTA CONCENTRAÇÃO	
Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados	Réplicas	Resultados
1	50,88	1	196,37	1	393,13
2	52,27	2	195,68	2	400,06
3	50,19	3	194,30	3	396,60
4	52,96	4	199,15	4	390,36
5	54,35	5	200,53	5	394,52
6	48,81	6	192,22	6	394,52
7	49,50	7	197,07	7	397,29
Média	51,28	Média	196,47	Média	395,21
Desvio padrão	2,07	Desvio padrão	2,81	Desvio padrão	3,12
(DPR) Coeficiente de Variação	3,9%	(DPR) Coeficiente de Variação	1,4%	(DPR) Coeficiente de Variação	0,8%
Precisão intermediária – Baixa Concentração		Precisão intermediária – Média Concentração		Precisão intermediária – Alta Concentração	
Média	51,87	Média	200,20	Valor nominal:	219,47
Desvio padrão	2,07	Desvio padrão	6,30	Desvio padrão	7,46
(DPR) Coeficiente de Variação	4,0%	(DPR) Coeficiente de Variação	3,1%	(DPR) Coeficiente de Variação	1,9%
				Valor de Horwitz:	2
				Valor nominal:	216,44
				Teste T	
				S ² _{a, b}	0,0003
				T _{calc.}	0,0000
				T _{tab.}	2,00
				Resultado:	Aprovado
				Lim. repetitividade	0,000
				Aceitação:	Satisfatório
Nível	Variâncias (teste F; g1 = g2 = 4)	DPR - repetitividade		DPR - precisão intermediária	
Baixo	Variâncias homogêneas	4,5%	Aprovado	3,9%	Aprovado
Médio	Variâncias homogêneas	3,8%	Aprovado	3,5%	Aprovado
Alto	Variâncias homogêneas	2,7%	Aprovado	1,9%	Aprovado

Fonte: Autoria própria, 2017.

3.2 Incertezas

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

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

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

3.3 Controles Internos de Qualidade – Cartas Controle

A elaboração de cartas controle ocorreu a partir de 25 resultados iniciais, lidos em cinco dias distintos sob critério de 5 leituras diárias com intervalo de 1 hora entre as mesmas. A tipologia de carta escolhida foi realizada com base em controle de amostras controle próximo ao menor valor de

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

leitura no espectrofotômetro, ou seja perto do LQ. No entanto como o LQ é expresso em massa (μg), o valor lido em absorvâncias foi convertido em massa através da equação linear, monitorada trimestralmente através da curva de NOx. Saliento que para a construção dessa carta controle foram utilizados como referência para a equação linear, os valores de coeficiente angular “a” = 761,62 e coeficiente linear “b” = 3,576. Assim tem-se: $y = ax + b$, Sendo y (eixo das abscissas) correspondente ao valor de massa (μg) a ser obtido e X corresponder a absorvância observada na leitura do equipamento (presente no eixo das ordenadas).

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

Não houve ponto excedente ao LCI/LCS, com relação ao LAI/LAS houve apenas um ponto excedendo no 3º dia o LAI e no 11º dia excedendo o LAS, o que não caracteriza anormalidade de processo. Todos os pontos de monitoramento permaneceram próximos a linha central sem apresentar tendências superiores a 6 pontos acima ou abaixo da linha central, conforme indicado em item 2.3.

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

4. CONCLUSÕES

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

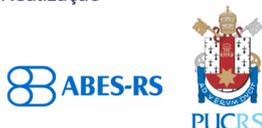
Entre os desafios do trabalho saliento as dificuldades encontradas de aquisição de padrões analíticos MRC para ensaios de validação e monitoramento sistemático por cartas controle. Concluo afirmando que o conhecimento técnico das metodologias, normas e resoluções vigentes contribuiu para o entendimento do trabalho, e como benefícios espera-se que laboratórios ambientais e demais áreas do conhecimento desenvolvam de modo mais claro, o uso prático de ferramentas técnicas da qualidade em seus laboratórios, no intuito de universalizar com eficácia o uso de ferramentas metrológicas.

REFERÊNCIAS

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

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
**meio ambiente,
política & economia**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375