

Contributo dos ensaios interlaboratoriais para laboratórios de ensaio

Na última década assistiu-se a uma evolução crescente da participação dos laboratórios em ensaios de comparação interlaboratorial (ILCs), não apenas devido às imposições dos organismos de acreditação, mas também porque são uma ferramenta de controlo da qualidade externo.

Neste trabalho pretende-se demonstrar que o desempenho de um laboratório de ensaios em ILCs é uma ferramenta de gestão indispensável para garantir, directa e indirectamente, o cumprimento dos requisitos de gestão e técnicos da norma de referência NP EN ISO/IEC 17025:2005 e contribuir para o esclarecimento de qual o modelo de cálculo da estimativa de incerteza mais adequado.



Sandra C. Calisto – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.

Existem vários tipos de ensaios de comparação interlaboratorial, sendo a sua característica comum a comparabilidade de ensaios e medições de resultados obtidos por dois ou mais laboratórios^[1]. A participação de um laboratório em ensaios de comparações interlaboratoriais é um requisito da norma de referência NP EN ISO/IEC 17025:2005^[2], adiante referida abreviadamente por norma de referência, para a acreditação de laboratórios. Esta participação, desde que existente para o sector técnico em questão, é obrigatória pelo organismo nacional de acreditação, o Instituto Português de Acreditação (IPAC), tanto para a concessão da acreditação do laboratório como para a sua manutenção. É também um factor decisivo para a suspensão da acreditação de parâmetros quando estes conduzem a sucessivos desempenhos insatisfatórios e se verifica que as acções correctivas subsequentes são inadequadas ou inexistentes^[3].

A credibilidade de um laboratório de ensaios a nível técnico e deontológico é reforçada pelas acções de garantia e controlo da qualidade implementadas para as suas actividades. A acreditação do laboratório em conformidade com a norma de referência integra-o no Sistema Português da Qualidade (SPQ) e garante o reconhecimento da competência técnica e a confiança nos resultados de ensaios. Para tal, esta norma de referência especifica requisitos gerais de competência para a realização de ensaios, que se encontram dispostos em duas categorias: os requisitos de gestão e os requisitos técnicos.

Os ILCs são uma das várias ferramentas usadas no âmbito da garantia e controlo da qualidade de um Sistema de Gestão (SG). Outras ferramentas, como o uso de materiais de referência certificados (CRM), a validação de métodos, pessoal e infra-estruturas, fazem parte desse sistema e são igualmente de grande importância. Todas elas não devem ser consideradas individualmente, mas como um todo^[4].

O cumprimento destes requisitos garante que o SG implementado funciona de acordo com a norma NP EN ISO 9001:2000, no entanto tal não implica necessariamente a conformidade do SG do laboratório com todos os requisitos desta norma. A norma de referência é omissa em relação à periodicidade da participação em ILCs, pois apenas especifica requisitos gerais de competência. O documento DRC005:2005^[3] impõe aos laboratórios acreditados a participação em ILCs, caso existam, com uma frequência mínima que corresponde à prática comum em cada sector técnico (por exemplo: águas, efluentes líquidos, efluentes gasosos, solos e sedi-

mentos, resíduos sólidos, etc.), que nunca será inferior a uma participação representativa do âmbito acreditado durante cada ciclo de acreditação (geralmente 3 anos, até à renovação e entre renovações).

Neste trabalho pretende-se demonstrar que o desempenho de um laboratório de ensaios em ILCs é uma ferramenta de gestão indispensável para garantir, directa e indirectamente, o cumprimento dos requisitos de gestão e técnicos da norma e contribuir para o esclarecimento de qual o modelo de cálculo da estimativa de incerteza mais adequado, tendo em conta o fim a que se destina o resultado, pelo que se deu especial ênfase aos diversos procedimentos de avaliação da incerteza, incluindo os baseados em ILC. Destaca-se a avaliação da estimativa da incerteza do resultado com base em ILCs, por comparação com outros modelos, aplicada a dois métodos analíticos: a carência bioquímica em oxigénio após cinco dias pelo método manométrico e a dureza total por complexometria com EDTA.

Usou-se como referência um laboratório de ensaios acreditado desde 1990, cuja actividade está vocacionada para as áreas do ambiente e dos materiais, tendo a metrologia química como eixo transversal de sustentabilidade da credibilidade das suas medições.

Requisitos de gestão

A avaliação do desempenho de laboratórios em ILCs permitiu o cumprimento dos seguintes requisitos da norma de referência, que se discriminam de seguida:

Organização (§ 4.1) e Sistema de Gestão (§ 4.2)

Um laboratório acreditado pela norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 define, aquando da revisão pela gestão de topo, os objectivos do seu Sistema de Gestão. A avaliação e a revisão desses objectivos apenas são possíveis quando se definem em simultâneo indicadores de desempenho que sejam mensuráveis. O desempenho de laboratórios devido à sua participação em ILCs pode ser considerado um objectivo da Qualidade do SG, permitindo o cumprimento da norma de referência nos seus pontos 4.1 – Organização e 4.2 – Sistema de Gestão.

É recomendável que os objectivos do SG aprovados sejam analisados periodicamente ao longo do ano e sempre comunicados à gestão de topo, permitindo em paralelo evidenciar o seu envolvimento com o laboratório, um dos enfoques da norma de referência em vigor, em relação à edição anterior.

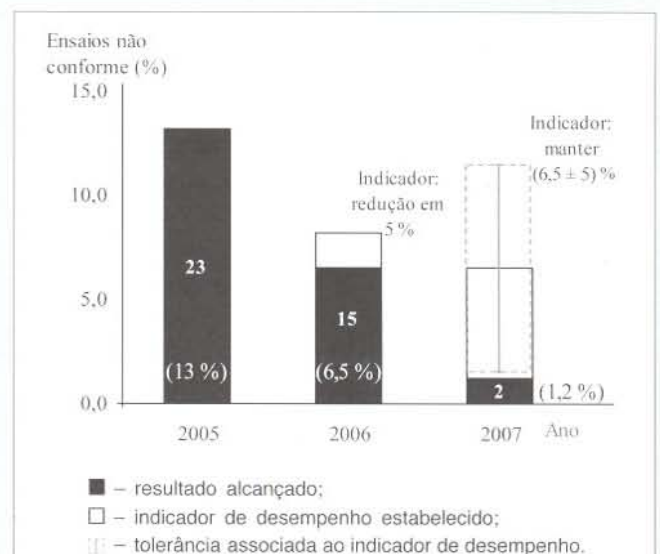
O “bom desempenho em ILCs” foi considerado um objectivo da Qualidade do SG (anos 2005 a 2007), mensurado através da redução/manutenção do trabalho não-conforme consequente. Em 2006 estabeleceu-se como indicador “a redução em 5% de trabalho não-conforme proveniente da participação em ILCs em relação ao ano anterior”.

Como os objectivos do SG devem ser realistas e não devem representar um entrave ao seu normal funcionamento, foi necessário adequar este indicador na subsequente revisão pela gestão no final do ano e, como tal, no ano de 2007 manteve-se o mesmo objectivo, com actualização do indicador: “manter, com uma tolerância máxima de 5% em relação ao ano anterior, o trabalho não-conforme afecto à participação em ILCs”.

A Figura 1 ilustra a quantificação do objectivo referido com base nos respectivos indicadores. A percentagem entre o número total de ensaios provenientes da participação em ILCs com desempenho não satisfatório em 2005 e o total de ensaios efectuados com proveniência da participação em ILCs constitui o referencial. Verificou-se que tanto no ano de 2006 como no ano de 2007 excedeu-se o objectivo estabelecido pelo SG.

Controlo dos documentos (§ 4.3)

A estrutura documental que suporta o SG de um laboratório de ensaios acreditado é habitualmente constituída por quatro níveis hierárquicos: o Manual da Qualidade, MQ (1º nível), que define o modo de organização para satisfazer os requisitos da norma de referência e que inclui a Políti-



**Figura 1 – Quantificação do objectivo do SG
“Bom desempenho do Laboratório em ILCs
no período de 2005 a 2007**

ca da Qualidade; os Procedimentos Gerais da Qualidade (2º nível), também designados por Procedimentos Organizacionais, que regulamentam as actividades organizacionais do laboratório; os Documentos Técnicos (3º nível), que regulamentam as actividades técnicas e específicas associadas ao laboratório, e os registos (4º nível), quer técnicos (processos de análise, boletins de análise e boletins internos) quer os afectos à Qualidade (nomeadamente relatórios de auditorias internas, planos e certificados de calibração e de formação, ficheiros de pessoal e ficheiros de equipamento).

O modo de controlar os documentos do SG deve estar disponível num procedimento organizativo e, em traços gerais, no MQ (níveis 2 e 1, respectivamente) e inclui a sua identificação inequívoca, as regras para a elaboração, revisão, aprovação e emissão de documentos por pessoal devidamente autorizado, distribuição e disponibilidade dos documentos em vigor e, ainda, o modo de proceder quanto aos documentos do SG que se tornam obsoletos.

A avaliação do desempenho da participação em ILCs pode reflectir-se numa mais-valia no âmbito do controlo dos documentos do SG, dado que a análise das causas de desempenhos questionáveis ou insatisfatórios pode conduzir à revisão e consequente alteração de alguns documentos que fazem parte do SG, em particular os que estão afectos aos níveis 2 e 3. Refere-se como exemplo os métodos de ensaio ou instruções de controlo da qualidade, na sequência da avaliação da adequabilidade de métodos

normalizados ou desenvolvidos no laboratório para determinados tipos de matriz ou nível de concentração.

Subcontratação de ensaios (§ 4.5)

O recurso de um laboratório acreditado à subcontratação de ensaios está previsto na norma de referência no caso de subcontratações temporárias e aprovadas pelo cliente, devidas a imprevistos, tais como avarias, ausência de pessoal ou sobrecarga de trabalho. Não devem exceder três meses consecutivos. A entidade subcontratada deve ser competente, o que não é difícil de evidenciar quando corresponde a um laboratório com ensaios acreditados. Caso a entidade subcontratada não seja acreditada para o âmbito em questão mas actuar em conformidade com a norma de referência, a sua competência pode ser evidenciada pela consulta do seu desempenho em ILCs no sector técnico em questão.

Aquisição de produtos e serviços (§ 4.6)

O processo de aquisição de produtos e serviços que influenciam a qualidade dos ensaios segue um protocolo que pode ser caracterizado por três etapas principais: a selecção do fornecedor, a recepção do produto ou serviço e a avaliação do fornecedor adjudicado. Neste processo existem três elementos-chave para os quais devem ser mantidos os respectivos registos: uma lista dos fornecedores aprovados (em sistemática actualização); critérios para aceitação do produto/serviço definidos para cada tipo de produto/serviço; critérios para avaliação do fornecedor do produto/serviço definidos para cada tipo de produto/serviço.

A metodologia referida para a aquisição de produtos e serviços que influenciam a qualidade dos ensaios faz parte do SG de um laboratório. Por esta razão, todas as entidades organizadoras de ILCs contempladas pelo laboratório estão sujeitas a este protocolo na qualidade de fornecedor.

Os ILCs representam serviços relevantes para a qualidade dos resultados do laboratório^[5] e como tal devem seguir o processo acima mencionado. Neste caso, a selecção do fornecedor depende do tipo de categoria e de produto que se pretende ensaiar, dos parâmetros que se pretendem avaliar, do próprio tipo de ensaio de aptidão e, eventualmente, dos métodos de ensaio permitidos para o ensaio. Na situação em que se verifique o não cumprimento dos critérios

Ano de 2006

ENTIDADE COORDENADORA: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX PRODUTO: Lanta

Parâmetro	Método	z-score		
		Fev-06	Mai-06	Set-06
Cd	ME 114_04	-1,53	-0,16	0,65
Cu	ME 114_04	0,05	1,45	0,72
Cr	ME 114_04	0,80	0,96	0,34
Hg	ME 114_18	0,82	0,03	2,18
Ni	ME 114_04	2,63	0,11	-0,60
Pb	ME 114_04	-0,26	0,33	-0,01
Zn	ME 114_04	-0,34	0,55	0,88
Al	ME 114_04	0,62	-	-
Fe	ME 114_04	-	-0,25	-
Mg	ME 114_04	-	-	0,74
N Kjeldahl	NP EN 25663	-	-	1,54

- Desempenho Satisfatório;
 - Desempenho Questionável;
 - Desempenho Insatisfatório;
 - Ensaio não efectuado.

Figura 2 – Sistematização do desempenho global anual do laboratório, evidenciados por cores.

de aceitação do item de ensaio dever-se-á rejeitar os itens a ensaiar e contactar a entidade promotora dos ILCs para proceder à sua devolução, pois pode colocar em causa a qualidade dos resultados da análise.

A mais-valia consiste na possibilidade de utilizar esta ferramenta como critério de selecção para avaliação de fornecedores como, por exemplo, entidades subcontratadas para a execução de ensaios. O laboratório, na categoria de cliente, pode requerer a este tipo de fornecedor, no âmbito da cooperação e serviço ao cliente, se os ensaios subcontratados para o produto em questão fazem parte dos ILCs programados pela entidade subcontratada e, eventualmente, se essas participações conseguem alcançar uma determinada taxa de desempenho aceitável.

Serviço ao cliente (§ 4.7)

A participação em ILCs contribui para a melhoria do serviço ao cliente fornecido pelo laboratório, promovendo a consolidação da qualidade deste serviço, em particular, na comunicação. Na Figura 2 ilustra-se o cumprimento destes dois requisitos por meio de ILCs, através da sistematização do desempenho global do laboratório em ILCs, pelo uso do

parâmetro estatístico de desempenho, neste caso o *z-score*, dando ênfase ao resultado do desempenho de cada participação (satisfatório, questionável, não satisfatório) por associação a cores, o que facilita, tanto para clientes como para o pessoal do laboratório, a evidência expedita da qualidade dos resultados.

Melhoria contínua (§ 4.10), Acções correctivas (§ 4.11) e Acções preventivas (§ 4.12)

As acções correctivas, acções preventivas e a análise de dados, para além da política e dos objectivos da qualidade, dos resultados de auditorias e da revisão pela gestão, são procedimentos recomendados pela norma de referência para a melhoria contínua da eficácia do SG dos laboratórios. O ciclo de Deming representa uma ferramenta frequentemente usada para implementar a melhoria contínua.

A participação periódica dos laboratórios em ILCs pode promover a melhoria contínua e pode ser interpretada como um ciclo Deming. O laboratório planeia quais os parâmetros a avaliar, quais os sectores técnicos e tipos de produtos e selecciona a entidade promotora de ILCs,

Workshop

Sintonia

Aumentar a Performance através
do Balanced Scorecard

Programa do Workshop

Acção Intra-Empresas

Fase da **SINTONIA** – O que queremos alcançar?

- Organização do workshop
- Diagnóstico e desafios
- Resultados a alcançar

Fase do **TREINO** – Que ferramentas vamos utilizar?

- Construção de uma estratégia vencedora
- Mobilização da Organização
- Determinação do “como” e do ganhar confiança

Fase da **ACÇÃO** – Como vamos alcançar os objectivos?

- Como vamos aumentar a eficiência?
- Como vamos aumentar as vendas com base nas soluções actuais?
- Como vamos criar novas fontes de resultados?

Informações

Secretariado do Workshop Sintonia.

APQ – Associação Portuguesa para a Qualidade.
Rua Orfeão do Porto, 360 - Loja 3 4150-798 Porto
Telefone: 226 153 320, Fax: 226 153 328,
Email: drn@apq.pt

MBR
Consultores



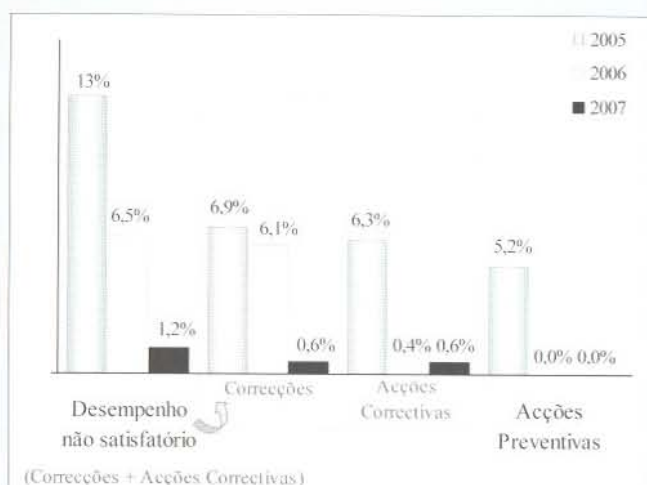


Figura 3 – Taxa de ensaios (inclui métodos de análise diferentes para o mesmo parâmetro) analisados em ILCs, durante o período de 2005 a 2007, com desempenho não satisfatório (correções e acções correctivas desencadeadas) e de acções preventivas

participa e efectua uma avaliação sistemática do seu desempenho, o que permite estabelecer acções preventivas, detectar parâmetros com desempenho não satisfatório e, nestas situações, desencadear o procedimento estabelecido para a análise de trabalho não-conforme.

A Figura 3 exemplifica este princípio ao ilustrar a taxa de ensaios que conduziram ao desencadear de fichas de identificação e tratamento de trabalho não-conforme, FITTNC, incluindo as decisões de correções (acções para eliminar a não-conformidade) e de acções correctivas (acções para eliminar a causa da não-conformidade e impedir a sua recorrência) e a taxa de ensaios que conduziram a fichas de identificação e tratamento de acções preventivas, FITAP, (acções que se destinam a evitar o aparecimento de não-conformidades ou que promovam a melhoria) durante a avaliação de desempenho das determinações efectuadas nas várias participações em ILCs, no período de 2005 a 2007.

Verifica-se que foi nítida a melhoria contínua praticada pelo laboratório e o cumprimento do ciclo de Deming pela evolução do seu bom desempenho ao longo deste período e consequente redução significativa da taxa de desempenho não satisfatório e de acções correctivas. As participações em ILCs também permiti-

ram desencadear acções preventivas, cuja taxa diminuiu ao longo deste período na sequência da redução significativa do trabalho não-conforme proveniente da participação em ILCs.

Controlo de registos (§ 4.13) e Auditorias internas (§ 4.14)

Os laboratórios programam as suas auditorias internas e estabelecem a sua periodicidade aquando da elaboração e aprovação do Plano Anual de Auditoria. Este inclui auditorias horizontais, que pretendem avaliar a implementação de cada ponto da norma de referência individualmente, bem como auditorias verticais, que cruzam vários pontos da norma^[6], permitindo avaliar o funcionamento do SG no seu conjunto.

A Figura 4 exemplifica como a participação em ILCs permite programar e realizar uma auditoria vertical ao considerar-se o item a ensaiar como amostra de rotina, desde a sua entrada até ao envio do resultado ao cliente, que neste caso corresponde à entidade organizadora.

Vários pontos da norma são avaliados desde que o item a ensaiar no laboratório é recebido por pessoal devidamente qualificado (§ 5.2), sendo sujeito a um sistema de identificação que pressupõe um registo de entrada^[5] que garante que o item seja inconfundível, as especificações da soli-



Figura 4 – Circuito de amostras no laboratório, desde a sua recepção até ao envio do resultado ao cliente e correspondente requisito da norma de referência

citação e eventuais anomalias nas condições de recepção (§ 5.8), até à apresentação adequada dos resultados sob a forma de um relatório de ensaio que inclui determinadas informações ou imperativos legais para a sua devida interpretação (§ 5.10).

Se algo falhar durante este circuito é muito provável que o resultado final fique comprometido. Ao considerar itens de ILCs como amostras de rotina, consegue-se avaliar vários pontos da norma de referência associados ao procedimento adoptado pelo laboratório para a circulação de amostras e execução dos ensaios, excluindo, claro está, eventuais subcontratações de ensaios (§ 4.5).

É ainda de referir a contribuição, embora indirecta, relacionada com o desempenho dos métodos de ensaio durante o processo de auditorias verticais e mesmo auditorias horizontais no âmbito deste ponto da norma (auditorias internas). Isto porque o cálculo de parâmetros estatísticos de desempenho (como por exemplo, o *z-score* e o erro normalizado) para cada parâmetro analisado e o seu modo de apresentação, como exemplificado na Figura 3 (alusiva ao serviço ao cliente, § 4.7), permite evidenciar aos auditores o desempenho do laboratório e a qualidade dos seus resultados de forma clara e sistemática.

Requisitos técnicos

Pessoal (§ 5.2)

O requisito afecto ao pessoal (§ 5.2) da norma de referência estabelece que o SG do laboratório deve garantir a competência do pessoal do laboratório, nomeadamente a dos técnicos responsáveis pela execução de ensaios. Neste âmbito, e aquando da elaboração do plano de formação do pessoal, é de destacar duas fases: a qualificação do pessoal e a evidência da competência do pessoal qualificado.

Após a formação e treino da primeira fase é necessária a evidência da competência do pessoal qualificado, por exemplo, a partir da elaboração de uma Matriz de Qualificação Individual, que já corresponde a uma acção cíclica e ao longo do tempo.

A participação em ILCs por um técnico pode intervir em ambas as fases ao poder ser utilizado como critério de qualificação na avaliação da aptidão do técnico e também como evidência da competência do pessoal qualificado, através da participação periódica deste em ILCs que, de acordo com as recomendações do IPAC, não deve exceder um ano^[5]. Assim, a elaboração de uma matriz de qualifica-

Inovar é a melhor forma de actuar.



A Marca da Certificação

Actualmente vive-se numa sociedade globalizada, do conhecimento e da informação. Inovar é fundamental para que pessoas, organizações e sociedade em geral possam reforçar as suas vantagens competitivas. Desta forma, surge a necessidade de criar referenciais que apoiem as organizações no alcance de um crescimento sustentado e um desenvolvimento económico, baseado no conhecimento como gerador de riqueza. Aproveite a oportunidade de certificar-se hoje, para demonstrar que Inovar é a melhor forma de actuar.



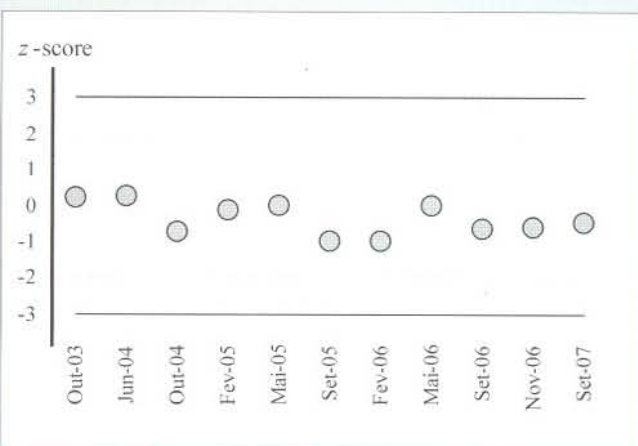


Figura 5 – Valores de z-score obtidos por um técnico qualificado, durante a participação em ILCs de águas para consumo humano, na determinação da dureza por complexometria com EDTA, no período 2003 a 2007

ção individual para cada técnico qualificado permite evidenciar facilmente este último requisito, a qual pode ser expressa graficamente pelos resultados de parâmetros de desempenho obtidos pelo técnico qualificado ao longo do tempo. A Figura 5 exemplifica esta situação ilustrando os valores de z-score obtidos por um técnico qualificado durante a participação de ILCs de águas para consumo humano, na determinação do parâmetro dureza, no período 2003 a 2007. Considerou-se evidenciada a competência do técnico para a execução destes parâmetros mediante os resultados obtidos, com desempenho satisfatório.

Instalações e condições ambientais (§ 5.3), Equipamento utilizado (§ 5.5) e Manuseamento de itens a ensaiar (§ 5.8)

As instalações em que o laboratório realiza os ensaios e as suas condições ambientais representam um dos factores que podem afectar ou invalidar resultados e medições, pelo que a sua gestão adequada deve fazer parte das actividades implementadas pelo laboratório. O mesmo sucede com o equipamento utilizado, pelo que o laboratório deve ter um sistema para a sua gestão, da qual deve constar os planos de manutenção e planos de calibração de modo a garantir que as suas características metrológicas estão em conformidade com os requisitos específicos do laboratório e as especificações normativas relevantes.

A gestão implementada num laboratório quanto ao manuseamento dos itens a ensaiar deve garantir a sua integridade em todo o circuito, desde a sua recepção no laboratório, ao manuseamento, segregação, protecção, armazenamento, conservação, até à sua eventual eliminação.

Os itens a ensaiar provenientes do ILC devem ser tratados como uma amostra de rotina, sendo que as participações em ILCs que conduzam a um desempenho satisfatório permitam evidenciar a adequabilidade das instalações e condições ambientais no laboratório, do estado de funcionamento dos equipamentos, bem como do manuseamento dos itens a ensaiar (ver Figura 6). As participações podem inclusive permitir detectar e identificar situações anómalas neste tipo de actividades que não tenham sido previamente detectadas durante o controlo da qualidade interno, embora este tipo de ocorrência já seja na sequência da avaliação das causas de trabalho não-conforme.

Métodos de ensaio e calibração e validação dos métodos (§ 5.4), Rastreabilidade das medições (§ 5.6) e Garantir a qualidade dos resultados de ensaio (§ 5.9)

O uso de ILCs é uma ferramenta na avaliação das características de desempenho dos métodos e no processo de garantia e controlo da qualidade dos resultados. A validação de um método de ensaio é um processo intrínseco da garantia da qualidade e é sempre necessário, mesmo no caso de métodos normalizados, embora em níveis diferentes. A título de exemplo, métodos baseados em técnicas de ensaio inovadoras ou mesmo conhecidas, mas para as quais não existem normas de ensaio, serão sujeitos a uma validação mais exaustiva do que métodos normalizados ou métodos com alterações menores a uma norma, para os quais o laboratório procede apenas à sua verificação/confirmação^[7]. A incerteza da medição é uma característica do resultado de ensaio e como tal deve ser determinada aquando da validação do mesmo.

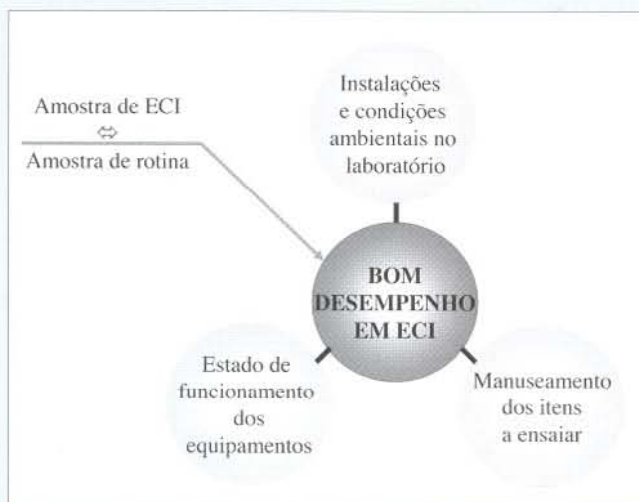


Figura 6 – Diagrama radial que evidencia o cumprimento de requisitos técnicos ao considerar os produtos de ILCs como amostras de rotina

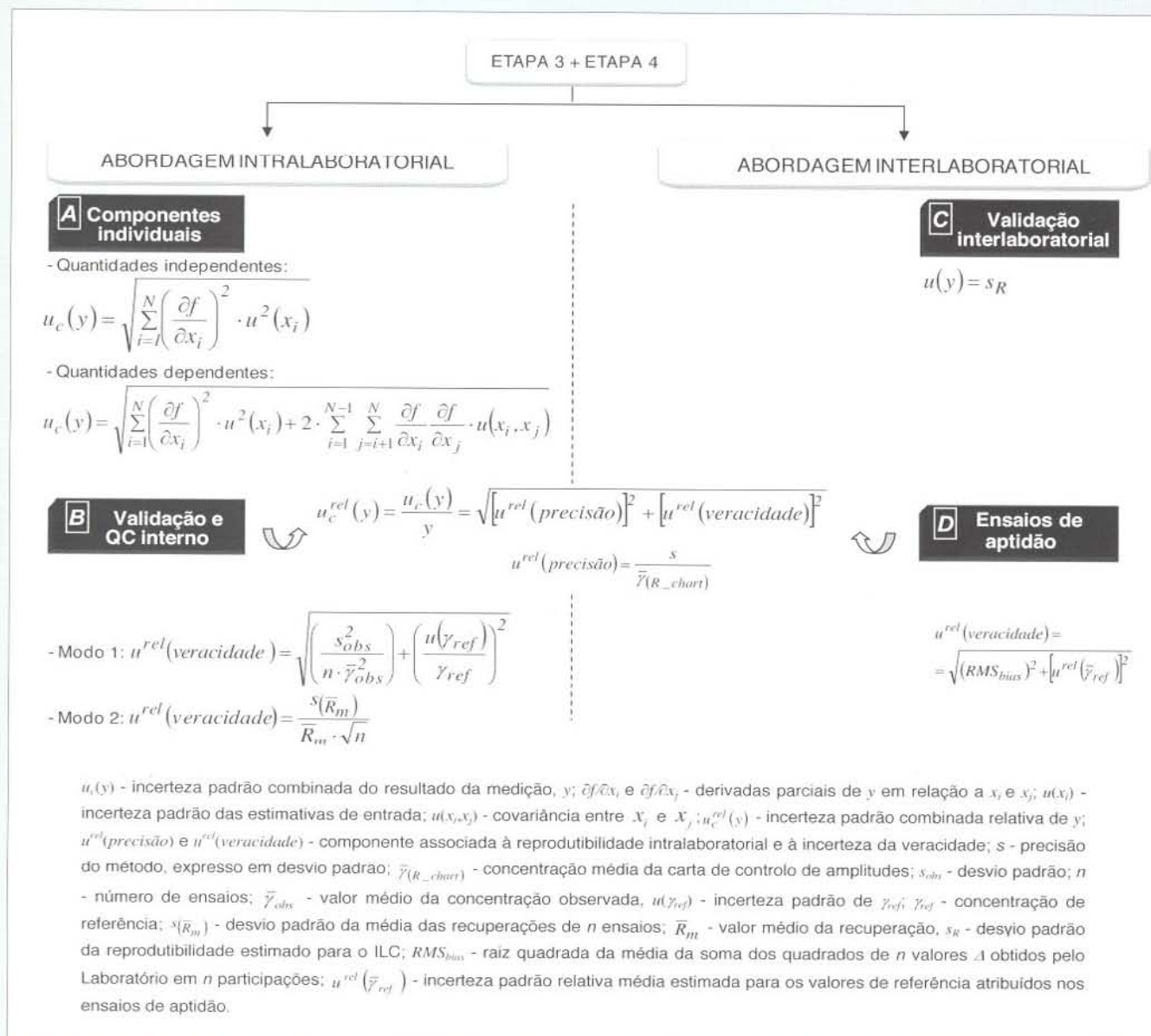


Figura 7 – Classificação de modelos de cálculo para a estimativa da incerteza do resultado da medição (adaptação^[10])

As participações do laboratório nos ILCs visam também:

- A inspeção exterior e independente do laboratório, na qual a entidade de acreditação monitoriza a sua competência nos ensaios em que participou^[8];
- A comparabilidade de resultados de diferentes laboratórios a nível global, em diferentes espaços temporais, desde que o item a ensaiar esteja associado a uma referência de valor e respectiva incerteza bem definidos e rastreável ao sistema internacional;
- A formação, tanto para os laboratórios acreditados como não acreditados, quando os seus relatórios de ILCs são acompanhados por uma análise dos resultados e recomendações para a melhoria do desempenho, em particular quando se trata de ensaios para os quais a escolha de CRMs é reduzida ou inexistente^[8];

- O cálculo para a estimativa da incerteza do resultado da medição, bem como a avaliação de modelos de estimativa da incerteza.

Exemplifica-se de seguida a avaliação de modelos de estimativa da incerteza, com aplicação de dados obtidos em participações de ILCs, para dois métodos analíticos: a determinação da carência bioquímica em oxigénio após cinco dias (BOD5) em efluentes, com uso de um equipamento manométrico (implementado no laboratório acreditado após a sua validação e programação do controlo da qualidade adequado) e a determinação da dureza total em águas por complexometria com EDTA, implementado no laboratório após a confirmação/verificação e programação do controlo da qualidade adequado.

Quadro 1 – Adequabilidade da incerteza expandida relativa estimada pelos diferentes modelos no cumprimento do Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto^[13]

VLE	$U^{rel}[\gamma(O_2)]^{[14]}$	Modelo A	$U^{rel}[\gamma(O_2)]$		Modelo D
			Modelo B		
			modo 1	modo 2	
40 mg L ⁻¹	28 %	10 %	> 6 %*	13%	> 24 %*

VLE – valor limite de emissão (valor paramétrico); $U^{rel}[\gamma(O_2)]$ – incerteza expandida relativa expectável de $\gamma(O_2)$; $U^{rel}[\gamma(O_2)]$ – incerteza expandida relativa de $\gamma(O_2)$. A – modelo das componentes individuais, B – modelo de validação e controlo de qualidade interno; D – modelo dos ensaios de aptidão, * – valor indicativo, com base no calculado para a gama [100 – 800] mg L⁻¹.

Quadro 2 – Adequabilidade da incerteza expandida relativa estimada pelos diferentes modelos no cumprimento do Decreto-Lei 307/2007, de 27 de Agosto^[15]

VmR–VMR	$U^{rel}[\gamma(CaCO_3)]^{[14]}$	Modelo A	$U^{rel}[\gamma(CaCO_3)]$		Modelo C	Modelo D
			Modelo B			
			modo 1	modo 2		
150 – 500 mg L ⁻¹	15 %	2 % a 1 %	1 %	1 %	5 %*	6 %

VmR – valor mínimo recomendado; VMR – valor máximo recomendado; $U^{rel}[\gamma(CaCO_3)]$ – incerteza expandida relativa expectável de $\gamma(CaCO_3)$; $U^{rel}[\gamma(CaCO_3)]$ – incerteza expandida relativa de $\gamma(CaCO_3)$; A – modelo das componentes individuais, B – modelo de validação e controlo de qualidade interno; D – modelo dos ensaios de aptidão, * – valor indicativo.

Avaliação da incerteza do resultado da medição

O procedimento recomendado para a estimativa da incerteza engloba cinco etapas principais^[9]: especificação da mensuranda (etapa 1); identificação das fontes de incerteza (etapa 2); quantificação das componentes de incerteza (etapa 3); cálculo da incerteza combinada (etapa 4) e cálculo da incerteza expandida (etapa 5).

Na etapa 2 o diagrama de causa-efeito é uma ferramenta muito utilizada para listar as possíveis fontes de incerteza e indicar como estas se encontram relacionadas entre si, bem como a sua influência na incerteza do resultado^[9].

Nas etapas 3 e 4 considerou-se quatro modelos de cálculo propostos para o cálculo da incerteza combinada, classificados em dois grupos principais (ver Figura 7): a abordagem intralaboratorial e a abordagem interlaboratorial, que é a que contempla dados de ILCs. De acordo com o guia Eurolab:2007^[10], a abordagem intralaboratorial contempla o modelo das componentes individuais, que é baseado na lei da propagação da incerteza tendo por base o GUM:1995^[11] (modelo A), e o modelo que utiliza dados obtidos durante a validação do método e o controlo da qualidade (QC) interno (modelo B). A abordagem interlaboratorial é a que se baseia em ensaios de avaliação interlaboratorial de desempenho de um método tendo por

base a norma ISO 5725-2:1994^[12] (modelo C) ou em ensaios de aptidão (modelo D). Na etapa 5 o valor da incerteza expandida, $U(y)$, estimado pelas diferentes abordagens propostas, foi determinado para um intervalo de confiança, correspondendo a um nível de confiança de 95,4 %, $U(y) = U^{rel}(y) \cdot y = k \cdot u_c(y)$, sendo $k=2$.

Determinação de BOD5 em efluente pelo método manométrico

A Carência Bioquímica de Oxigénio após cinco dias (BOD5) é um parâmetro ambiental indicador da degradação da qualidade da água. A mensuranda é definida pela concentração, em massa, de oxigénio dissolvido consumido durante a oxidação da matéria orgânica e/ou inorgânica na amostra, $\gamma(O_2)$,

durante um período de incubação de 5 dias, na ausência de luz, a 20 °C.

A incerteza do resultado da medição de $\gamma(O_2)$ foi estimada pelo modelo das componentes individuais (modelo A), pelo modelo de validação e controlo da qualidade interno (modelo B), com uso aos modos 1 e 2, e pelo modelo dos ensaios de aptidão (modelo D). Nenhum destes modelos considerou a incerteza associada à colheita da amostra. O modelo D apenas foi aplicado na gama de trabalho [100 – 800] mg L⁻¹, não tendo sido possível a sua aplicação para teores $\gamma(O_2)$ inferiores, por não se dispor de dados de ILCs nesta gama de concentração. Os valores atribuídos foram estabelecidos a partir de valores consensuais dos participantes, não sendo rastreáveis, como sucede, por exemplo, para os valores de referência associados a CRMs. Os valores consensuais incluem ainda uma dispersão adicional, na sequência do efeito multimétodo, já que a entidade organizadora dos ICLs não estabeleceu um método analítico específico.

O valor expectável de incerteza expandida relativa de $\gamma(O_2)$, $U^{rel}[\gamma(O_2)]$, foi estimado com base nos requisitos regulamentares (precisão e veracidade) estipulados no Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto^[13] para descarga de águas residuais, o qual obteve $U^{rel}[\gamma(O_2)] = 28 \%^{[14]}$, aplicável na gama do valor paramétrico, por aplicação de uma abordagem intralaboratorial (modelo B).

No Quadro 1 comparam-se o valor de $U^{rel}[\gamma(O_2)]$ com os valores de incerteza expandida relativa, $U^{rel}[\gamma(O_2)]$, obtidos pelos diferentes modelos. Verificou-se que na zona do valor paramétrico, $\gamma(O_2) = 40 \text{ mg L}^{-1}$, os resultados $U^{rel}[\gamma(O_2)]$, estimados quer pelo modelo A quer pelo modelo B modo 2, são inferiores a $U^{rel}[\gamma(O_2)]$, cumprindo os requisitos regulamentares. No modelo D, que utilizou dados de ILCs, o valor de $U^{rel}[\gamma(O_2)]$ obtido na gama $[100 - 800] \text{ mg L}^{-1}$ encontra-se muito próximo de $U^{rel}[\gamma(O_2)]$. Pelo comportamento de $U^{rel}[\gamma(O_2)]$ em função do teor $\gamma(O_2)$ verificado no modelo A, é de esperar que o valor $U^{rel}[\gamma(O_2)]$ estimado pelo modelo D na gama $[10 - 100] \text{ mg L}^{-1}$ seja superior a 24%, o que sugere que o modelo dos ensaios de aptidão usado para a estimativa da incerteza dos resultados de $\gamma(O_2)$, com os dados utilizados (valor atribuído: valor consensual dos participantes), não seja um modelo adequado ao fim a que se destina.

Determinação da dureza total em águas por complexometria com EDTA

A dureza total de uma água é um dos parâmetros indicadores da qualidade da água destinada ao consumo humano^[15]. A mensuranda é definida pela soma das concentrações

de cálcio e de magnésio determinado na amostra, ambas expressas em carbonato de cálcio, em miligrama por litro, sendo reportado neste trabalho por $\gamma(\text{CaCO}_3)$.

A incerteza do resultado da medição da mensuranda $\gamma(\text{CaCO}_3)$ foi estimada pelo modelo das componentes individuais (modelo A), pelo modelo de validação e controlo da qualidade interno (modelo B) com uso aos modos 1 e 2, pelo modelo de validação interlaboratorial (modelo C, apenas como valor indicativo) e pelo modelo dos ensaios de aptidão (modelo D). A aplicação destes modelos ao resultado $\gamma(\text{CaCO}_3)$ não considerou a incerteza associada à colheita da amostra.

Os modelos foram aplicados nas gamas de trabalho estabelecidas, $[5 - 100] \text{ mg L}^{-1}$ e $[100 - 500] \text{ mg L}^{-1}$, com exceção do modelo C, porque o material de referência certificado analisado é apenas representativo da gama de amplitudes em que se encontra, $[100 - 500] \text{ mg L}^{-1}$, tendo sido considerado apenas como valor indicativo, pois o laboratório não participou nos ensaios e o ILC englobou ensaios multimétodo. No modelo D, cujos valores atribuídos foram estabelecidos a partir de um laboratório preparador independente dos participantes, o valor obtido na gama

A energia do país passa por nós.

Fazer chegar a energia onde ela é necessária é uma das nossas missões. Sempre com consciência e preocupação a nível social e ambiental e com altos critérios de qualidade e segurança. Por isso, a REN – Redes Energéticas Nacionais – assegura um canal de transporte eficaz de toda a energia do país, seja ela de muito alta tensão ou de alta pressão tendo em conta os elevados padrões de exigência do mercado. Porque é no futuro de todos nós que dedicamos toda a nossa energia – Electricidade ou Gás - onde é preciso. Em todo o país.



Redes de confiança



[100 – 500] mg L⁻¹ deve também ter em conta que não houve dados suficientes para satisfazer o critério recomendado de um mínimo de seis participações.

A avaliação da adequabilidade ao uso dos valores da incerteza expandida relativa de $\gamma(\text{CaCO}_3)$, $U^{rel}[\gamma(\text{CaCO}_3)]$, estimados pelos diferentes modelos, foi efectuada com base nos requisitos regulamentares estipulados no Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto^[15], o qual recomenda que $\gamma(\text{CaCO}_3)$ esteja compreendido no intervalo 150 mg L⁻¹ a 500 mg L⁻¹. O valor da incerteza expandida relativa expectável para $\gamma(\text{CaCO}_3)$, $U^{rel}[\gamma(\text{CaCO}_3)]$, foi de 15%^[14], aplicável na gama do valor paramétrico, por aplicação de uma abordagem intralaboratorial (modelo B).

No Quadro 2 comparam-se os valores $U^{rel}[\gamma(\text{CaCO}_3)]$ obtidos pelos diferentes modelos com o valor $U^{rel}[\gamma(\text{CaCO}_3)]$. Verificou-se que, na gama que contempla o valor mínimo e máximo recomendados pela legislação em vigor, os valores $U^{rel}[\gamma(\text{CaCO}_3)]$ estimados foram inferiores aos de $U^{rel}[\gamma(\text{CaCO}_3)]$. Para o método analítico utilizado e com os dados de ILCs apresentados, verifica-se que a abordagem interlaboratorial (bem como a abordagem intralaboratorial) é uma alternativa válida, conduzindo a resultados $U^{rel}[\gamma(\text{CaCO}_3)]$ adequados ao uso a que se destinam.

Conclusões

Neste trabalho avaliou-se o contributo dos ensaios de comparação interlaboratorial (ILCs) para um laboratório de ensaio que cumpre a NP EN ISO/IEC 17025:2005 e identificou-se as interligações com os requisitos de gestão e técnicos passíveis de cumprimento. Verificou-se que:

- As participações periódicas em ILCs constituem uma ferramenta auxiliar no cumprimento dos requisitos técnicos e de gestão da norma de referência;
- A melhoria e a evidência da qualidade dos resultados pode ser alcançada por participações regulares em ILCs;
- A rastreabilidade do valor atribuído deverá ser um requisito obrigatório para os fornecedores de ILCs;
- A incerteza do resultado pode ser estimada por modelos com base em ILCs (abordagem interlaboratorial), mas é recomendado o uso de ILCs com valor de referência. O laboratório preparador deve manifestar qualidade metrológica superior à dos laboratórios participantes, pois só assim é possível demonstrar a rastreabilidade dos resultados de ensaios de ILCs na hierarquia metrológica e promover a sua comparabilidade.
- É necessário que a sociedade promova a qualificação técnica dos fornecedores de ILCs, de modo que tanto fornecedores como participantes demonstrem a rastreabilidade

bilidade metrológica dos seus resultados à mesma referência. Esta preocupação já é notória entre os Organismos Internacionais de Acreditação e de Normalização e é evidenciada na harmonização recente de procedimentos e recomendações, tais como o Guia ILAC-G13:2007^[16], o protocolo internacional de harmonização para ILCs de laboratórios de química analítica, da IUPAC^[17], e a norma ISO 13528:2005^[18].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ISO/IEC Guide 43-1 (1997) Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes, 2nd Ed., International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- [2] NP EN ISO/IEC 17025 (2005) Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração (ISO/IEC 17025:2005), 2ª Ed., IPQ, Lisboa.
- [3] DRC005 (2005) Procedimento para acreditação de laboratórios, versão 2005-05-31, IPAC, www.ipac.pt, 28-09-07.
- [4] Eurachem (2000) Selection, use and interpretation of proficiency testing schemes, Nederland and Laboratory of the Government Chemist (LGC), UK, English Edition 1.0, <http://www.eurachem.ul.pt>, 30/07/2007.
- [5] OGC001 (2006) Guia interpretativo da NP EN ISO/IEC 17025, versão 2006-01-25, IPAC, <http://www.ipac.pt>, 30-07-07.
- [6] Medeiros, M. (2003) Metrologia & Instrumentação, Ed. 19, <http://www.banasmetrologia.com.br>, 30-07-07.
- [7] TrainMIC (2007) Acção de Formação Training in Metrology in Chemistry. Introdução à metrologia química, 15–16 Novembro, 2007, IPQ, Caparica, Portugal.
- [8] Wong, S. K. (2005). Evaluation of the use of consensus values in proficiency testing programmes, *Accreditation and Quality Assurance*, 10 (8): 409-414.
- [9] Eurachem/CITAC Guide CG 4 (2000) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition, <http://www.eurachem.ul.pt>, 30/07/2007.
- [10] Eurolab (2007) Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, Technical Report No. 1/2007, <http://www.eurolab.org>, 30/07/2007.
- [11] GUM (1995) Guide to the expression of the uncertainty in measurement, International Organization of Standardization, Geneva, Switzerland, Corrected and reprinted.
- [12] ISO 5725-2 (1994) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- [13] Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto. *In* Diário da República, Número 176/98, Série I-A, Imprensa Nacional Casa da Moeda, Lisboa, 3677-3722.
- [14] Calisto S. C. (2008) Tese de Mestrado: O contributo dos ensaios interlaboratoriais para laboratórios de ensaio, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- [15] Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto. *In* Diário da República, Número 164, 1.ª série, Imprensa Nacional Casa da Moeda, Lisboa, 5747-5765.
- [16] ILAC-G13 (2007) ILAC Guidelines for the Requirements for the competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, ILAC, <http://www.ilac.org>.
- [17] Thompson, M., S. Ellison, R. Wood (2006) The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 78 (1): 145–196. <http://www.iupac.org>, 30-07-07.
- [18] ISO 13528 (2005) Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

Trabalho de mestrado distinguido com Menção Honrosa no concurso de trabalhos de dissertação de pós-graduação, mestrado ou doutoramento e apresentado no 33.º Colóquio da Qualidade.